

ACIDE PHOSPHORIQUE

Classification U.E. :

C : corrosif



N° ONU : 1805

Classification MARPOL : Z

Classification SEBC : D (se dissout)



ACIDE PHOSPHORIQUE

GUIDE PRATIQUE

INFORMATION

DÉCISION

INTERVENTION

Guide rédigé par le Centre de Documentation, de Recherche et d'Expérimentations sur les Pollutions Accidentelles des Eaux (Cedre) avec le soutien financier et le conseil technique de Grande Paroisse Azote (GPN).

Rédacteur :
Servane Berthéléme

Les informations contenues dans ce guide sont issues d'un travail de synthèse et de l'expérience du Cedre. Celui-ci ne pourra être tenu responsable des conséquences de leur utilisation.

Édition : septembre 2008

Dépôt légal à parution
Achevé d'imprimer sur les
presses de Cloître Imprimeurs,
29800 Saint Thonan



Imprimé sur papier provenant
de forêts gérées durablement.



Attention

Certaines données, réglementations, valeurs, normes... sont susceptibles de changer après édition. Nous vous recommandons de les vérifier.

Objet du guide

Dans le cadre d'études financées par la société GPN (Grande Paroisse Azote), le *Cedre* (Centre de Documentation, de Recherche et d'Expérimentations sur les Pollutions Accidentelles des Eaux) édite une série de guides d'intervention face aux risques chimiques. Ces guides constituent une aide lors de l'intervention d'urgence en cas d'accident ou d'incident mettant en cause un navire ou une péniche transportant des substances dangereuses susceptibles d'entraîner une pollution aquatique.

Ces guides constituent une actualisation des 61 « mini-guides d'intervention » édités par le *Cedre* au début des années 1990.

L'objectif de ces guides est de permettre un accès rapide aux informations de première nécessité (Chapitre : « Données de première urgence »), ainsi que de fournir des sources bibliographiques pertinentes pour la recherche de données complémentaires.

Ils contiennent aussi des résultats de scénarios correspondant à des accidents survenus en Manche, en Méditerranée, en zone fluviale ou portuaire et en rivière. Ces scénarios n'ont pour ambition que de donner des indications d'urgence aux décideurs. Chaque cas réel d'accident doit être analysé de manière spécifique et le décideur ne saurait faire l'économie de mesures *in situ* (dans l'air, l'eau, les sédiments, la faune aquatique...) afin de préciser les zones d'exclusion.

Ces guides sont destinés à des spécialistes bien au fait des techniques à mettre en œuvre en cas de sinistre et aptes à juger de l'opportunité d'appliquer les mesures préconisées. Si la lutte pour limiter les conséquences des déversements est au centre de nos préoccupations, nous ne pouvons passer sous silence les aspects de protection des intervenants et de toxicologie humaine.

Pour joindre l'ingénieur d'astreinte du *Cedre* (24h/24)
Tél. : + 33 (0)2 98 33 10 10

Veille toxicologique nationale en cas de risque toxicologique majeur

Une astreinte est assurée 24h/24 par la Sous-Direction 7 de la Direction Générale de la Santé (SD7/DGS).

Heures ouvrables Tél. 01 40 56 47 95
Fax 01 40 56 50 56

Hors heures ouvrables : appeler la Préfecture du département ou de la Zone de Défense (voire la DDASS ou la DRASS).

Les centres antipoison en France

Angers (Centre Hospitalier d'Angers) Tél. : 02 41 48 21 21
Bordeaux (Hôpital Pellegrin-Tripode) Tél. : 05 56 96 40 80
Grenoble (Hôpital Albert Michallon) Tél. : 04 76 76 56 46
Lille (Centre Hospitalier Régional Universitaire) Tél. : 08 25 81 28 22
Lyon (Hôpital Edouard Herriot) Tél. : 04 72 11 69 11
Marseille (Hôpital Salvator) Tél. : 04 91 75 25 25
Nancy (Hôpital Central) Tél. : 03 83 32 36 36
Paris (Hôpital Fernand Widal) Tél. : 01 40 05 48 48
Reims (Hôpital Maison Blanche) Tél. : 03 26 06 07 08
Rennes (Hôpital de Pontchaillou) Tél. : 02 99 59 22 22
Rouen (Hôpital Charles Nicolle) Tél. : 02 35 88 44 00
Strasbourg (Hôpitaux Universitaires) Tél. : 03 88 37 37 37
Toulouse (Hôpital de Purpan) Tél. : 05 61 77 74 47

Sommaire

Objet du guide	4
A CE QU'IL FAUT SAVOIR SUR L'ACIDE PHOSPHORIQUE	6
B DONNÉES DE PREMIÈRE URGENCE	8
B.1 - Données de premiers secours	9
B.2 - Fiche d'identité	10
B.3 - Données physiques	11
B.4 - Données sur l'inflammabilité	14
B.5 - Données toxicologiques	15
B.6 - Données écotoxicologiques	16
B.7 - Persistance dans l'environnement	17
B.8 - Classification	18
B.9 - Risques particuliers	20
B.10 - Transport, manipulation, stockage	21
C RÉSULTATS DES SCÉNARIOS D'ACCIDENTS	23
C.1 - Rappel des propriétés	24
C.2 - Les scénarios d'accidents	25
C.3 - Les scénarios de consommation	41
D LUTTE CONTRE LES DÉVERSEMENTS	42
D.1 - Retour d'expérience	43
D.2 - Exemples de déversements d'acide phosphorique	46
D.3 - Recommandations relatives à l'intervention	48
D.4 - Techniques de lutte	50
D.5 - Choix des Équipements de Protection Individuelle (EPI)	52
D.6 - Appareils de mesure et traitement des déchets	54
E COMPLÉMENT D'INFORMATION	55
E.1 - Glossaire	56
E.2 - Sigles et acronymes	60
E.3 - Adresses Internet utiles	63
E.4 - Bibliographie	64
Annexes	66
Annexe 1 : courbes expérimentales	67
Annexe 2 : synthèse et complément sur les données physiques et toxicologiques	69
Annexe 3 : fiche format fax	72
Annexe 4 : classification des substances liquides nocives	76

Ce qu'il faut savoir sur l'acide phosphorique

A

Définition

À température ordinaire, l'acide phosphorique anhydre chimiquement pur est un solide blanc. Il fond à 42,4°C pour former un liquide incolore visqueux. Il est très soluble dans l'eau.

Dans la pratique, les utilisateurs et même les chimistes désignent en fait par « acide phosphorique » une solution aqueuse d'acide phosphorique. Cette désignation commune sera utilisée dans le présent guide.

L'acide phosphorique, généralement transporté dilué dans des navires spécialisés sous forme liquide, est un produit qui, déversé accidentellement, coule et se mélange à l'eau en produisant une solution acide diluée et corrosive avec un léger dégagement de chaleur. Bien que cet acide ne soit ni inflammable, ni explosif, le contact du produit avec certains métaux libère de l'hydrogène qui peut être source d'incendie et d'explosion.

L'acide phosphorique n'est pas volatil mais, par inhalation d'aérosol, il peut provoquer une irritation des muqueuses. L'acide phosphorique est corrosif et provoque des brûlures dont l'importance est fonction de la durée de contact et de la concentration du produit. Il est nocif pour l'environnement du fait de son caractère corrosif.

L'acide phosphorique existe à des niveaux divers de concentration et de pureté en fonction de son procédé de fabrication et de son application (voir B.3).

L'acide le plus communément rencontré en transport maritime ou fluvial est l'acide dit grade commercial de couleur vert très foncé (*green acid*).

Utilisation (INRS, 1997 ; IFA, 2006)

L'acide phosphorique est principalement utilisé pour la fabrication des fertilisants (85 % environ), le traitement de surface des métaux, dans l'industrie pharmaceutique et de la fermentation, dans le traitement des eaux usées, pour les produits de nettoyage, dans les liants pour réfractaires, pour la chimie minérale et enfin dans l'industrie alimentaire.

Risques (ICSC, 2000)

- Toxicité

L'acide phosphorique est corrosif pour les yeux, la peau et les voies respiratoires et corrosif par ingestion.

Les risques pour l'homme et l'environnement sont donc surtout dus au caractère corrosif de l'acide phosphorique en cas de contact. Les solutions concentrées d'acide phosphorique sont responsables de lésions sévères des tissus. Les solutions diluées ne sont que modérément irritantes, un contact répété ou prolongé avec la peau peut causer une dermatite.

Lors d'une combustion, il se forme des fumées toxiques comprenant des oxydes phosphoreux.

La substance se décompose au contact d'alcools, d'aldéhydes, de cyanures, de cétones, de phénols, d'esters, de sulfures, de substances organiques halogénées, produisant des fumées toxiques.

- Incendie et explosion

L'acide phosphorique est stable, inexplosible et ininflammable. Toutefois, du fait de son action corrosive sur de nombreux métaux, action qui s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène, l'acide phosphorique peut être source secondaire d'incendie ou d'ex-

plosion : en effet l'hydrogène est un gaz très inflammable et explosible en mélange avec de l'air.

En présence de bases fortes, il y a libération de forte chaleur avec risques de projections.

Comportement dans l'environnement

L'acide phosphorique est un triacide. L'acide phosphorique transporté par voie maritime est miscible en toute proportion dans l'eau en provoquant un dégagement de chaleur plus ou moins important en fonction de sa concentration.

Etant donné sa forte densité ($d = 1,57$ pour une solution aqueuse d'acide phosphorique à 75 %), l'acide coule en l'absence d'agitation avant de se diluer.

Sa toxicité tient avant tout au caractère acide de la substance et à son effet sur le pH : il est nocif pour certaines espèces aquatiques dont la survie nécessite un pH d'au moins 5,5.

Il ne présente cependant aucun danger de bioaccumulation ou de bioamplification le long de la chaîne alimentaire.

Le caractère acide sera réduit naturellement dans l'eau par les minéraux présents, et le phosphate sera consommé comme sel nutritif.

Commerce et transport mondial (IFA, 2006)

Fabricants européens d'acide phosphorique : Prayon, Kemira GrowHow, Thermphos, BASF, Helm, Febex CECA, Albright & Wilson, Amsterdam Fertilizers. L'Europe est globalement importatrice d'acide phosphorique.

En 2007, la capacité mondiale de production en P_2O_5 est estimée à 43 Mt. Le transport export-import mondial de P_2O_5 a atteint 4,9 Mt en 2006. Les principaux exportateurs sont le Maroc (1^{er}, avec les sites de Safi et Jorf Lasfar), la Tunisie, le Sénégal, l'Afrique du Sud et la Jordanie. Le principal importateur est l'Inde (environ 50 %).

Données de première urgence

B

- Données de premiers secours ————— **B1**
- Fiche d'identité ————— **B2**
- Données physiques ————— **B3**
- Données sur l'inflammabilité ————— **B4**
- Données toxicologiques ————— **B5**
- Données écotoxicologiques ————— **B6**
- Persistance dans l'environnement ————— **B7**
- Classification ————— **B8**
- Risques particuliers ————— **B9**
- Transport, manipulation, stockage ————— **B10**

Données de premiers secours

(ICSC, 2000 ; ERICARDS, 2007 ; INRS, 1997)

L'action corrosive de l'acide phosphorique peut se manifester tardivement : il est important d'agir rapidement.

Enlever immédiatement tous les vêtements souillés ou éclaboussés, y compris les chaussures.

Intoxication par inhalation

- Transporter immédiatement le sujet à l'air frais et à l'écart des lieux d'exposition.
- Mettre en œuvre, s'il y a lieu, des manœuvres de réanimation.
- Obtenir immédiatement des soins médicaux.

B1

Contact cutané

- Retirer les vêtements souillés.
- Rincer la peau abondamment à l'eau pendant au moins 15 minutes ou prendre une douche.
- Obtenir immédiatement des soins médicaux.

Contact oculaire

- Rincer abondamment à l'eau pendant au moins 15 minutes (retirer si possible les lentilles de contact).
- Obtenir immédiatement des soins médicaux et consulter un ophtalmologiste.

Intoxication par ingestion

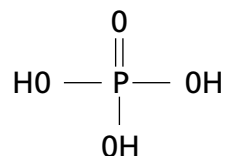
- Si la victime est consciente et éveillée, rincer la bouche à l'eau.
- Donner abondamment à boire.
- Ne pas faire vomir.
- Obtenir immédiatement des soins médicaux.

Le cas échéant, appeler le centre antipoison le plus proche (voir p. 4).

Fiche d'identité¹

Acide phosphorique

Formule brute : H_3PO_4



Formule semi-développée : $(\text{HO})_3-\text{P}=\text{O}$

Synonymes (autres appellations)

Ortho-phosphoric acid, white phosphoric acid, phosphoric acid, acide o-phosphorique, acide orthophosphorique, green acid.

Classification U.E.

C : corrosif.

R34 : Provoque des brûlures.

S1/2 : Conserver sous clé et hors de portée des enfants.

S26 : En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste.

S45 : En cas d'accident ou de malaise, consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette).

N° CAS : 7664-38-2

N° CE (EINECS) : 231-633-2

N° INDEX : 015-011-00-6

Classification pour le transport

Acide phosphorique en solution

N° ONU : 1805

Classe 8

Acide phosphorique solide

N° ONU : 3453

Classe 8

¹ Données complémentaires en annexe 2

Données physiques

Acide phosphorique pur (solide)	
Masse molaire	98 g.mol ⁻¹ INRS, 1997
Point d'ébullition	260°C NPI, 2004 ; INRS, 1997
Point de fusion	42,4°C NPI, 2004 ; INRS, 1997 ; ECB, 2000
Densité de vapeur	3,4 NPI, 2004
Densité relative	1,864 à 25°C INRS, 1997
Pression/tension de vapeur	4 Pa à 20°C 16 Pa à 40°C INRS, 1997 177 Pa à 80°C 487 Pa à 100°C

Acide phosphorique à 75 %	
Point d'ébullition	133°C ECB, 2000 ; EFMA, 1996
Point de fusion (point de cristallisation)	- 17,5°C EFMA, 1996 ; CSST, 2006 ; ECB, 2000
Température critique	Non applicable
Densité relative (eau=1)	1,57 à 25°C ECB, 2000 ; CSST, 2006 ; DEKKER 1968
Densité de vapeur (air=1)	3,4 (*)
Solubilité eau de mer	100 % (totalement miscible)
Solubilité eau douce	100 % (totalement miscible)
pKa	pKa 1 = 2,15 pKa 2 = 7,09 HSDB, 2005 pKa 3 = 12,32
Pression/tension de vapeur (20°C)	267 Pa (75 %) EFMA, 1996 290 Pa (85 %) CSST, 2006
Viscosité à 20° C	24 cPo (75 %) DEKKER, 1968
Seuil olfactif dans l'air	Inodore
pH	< 1 EFMA, 1996

Pa.s = 1 PI = 10 Po = 103 cPo

(*) valeur indicative : peu de références disponibles

Composition et procédés de fabrication

L'acide phosphorique est fabriqué à partir du minerai de phosphate qui est une roche sédimentaire ou magmatique suivant la provenance. Le minerai de phosphate comporte naturellement en dehors de l'élément prédominant phosphore (P) de nombreux autres éléments ou impuretés.

Le principal processus de fabrication de l'acide phosphorique se fait par attaque du phosphate naturel par de l'acide sulfurique (procédé par voie humide). Après filtration et décantation, ce procédé donne un acide phosphorique grade commercial de concentration entre 70 et 75 % qui comporte des reliquats d'éléments divers et des traces d'impuretés fonction du phosphate d'origine. Ce type d'acide a une couleur noire à vert foncé (*green acid*).

Exemple de composition d'acide phosphorique grade commercial : tableau 2, page 13.

Les acides phosphoriques de grade technique, de grade alimentaire ou chimiquement purs sont obtenus soit après des traitements de purification et d'extraction complémentaires soit à partir d'autres procédés dits thermiques (*furnace process*) par combustion du phosphore pur suivi d'une hydratation. Ces acides sont incolores.

Caractéristiques physiques

À concentration identique, les caractéristiques physiques de l'acide phosphorique peuvent légèrement varier avec les impuretés résiduelles contenues dans l'acide, lesquelles sont fonction du procédé de fabrication et de la provenance du phosphate naturel utilisé.

Ainsi comparativement, l'acide phosphorique procédé par voie humide (*green acid*) a une densité et une viscosité légèrement plus importantes, un point d'ébullition et un point de cristallisation plus faibles.

	Procédé par voie humide (en %)	Procédé par voie humide purifié (en %)	Procédé par voie thermique (en %)
Monoxyde de calcium	0,06	0,005	0,01
Fluoride	0,8	0,08	<0,0001
Oxyde d'aluminium	1,7	0,01	0,0003
Oxyde de fer	1,23	0,007	0,004
Oxyde de magnésium	0,58	0,003	0,0002
Oxyde de potassium	0,01	0	0,0007
Oxyde de sodium	0,12	0,0025	
Dioxyde de silicium	0,07	0,1	0,0015
Sulfate	2,2	0,2	<0,002

Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd ed., Volumes 1-26. New York : John Wiley and Sons, 1982, 17 435 p.

Tableau 1 : Variation de composition de l'acide phosphorique

Concentration et définitions

Les utilisateurs utilisent souvent la concentration de l'acide phosphorique ramenée en P_2O_5 .

La formule de conversion est la suivante :

$$[H_3PO_4] = [P_2O_5] \times 196 / 142$$

Ainsi un acide donné à 54 % en P_2O_5 est un acide concentré à 74,5 %.

Composition détaillée d'un échantillon donné d'acide phosphorique

Echantillon provenant d'OCP MAROC (source : laboratoire GPN Rouen 2006)

			Mesure	
	Masse volumique	kg/dm ³	1,624	
Principaux constituants	P ₂ O ₅	%	52,6	
	SiO ₂ totale	%	0,009	
	CaO	%	0,1	
	SO ₃	%	1,8	
	Al ₂ O ₃	%	0,16	
	Fe ₂ O ₃	%	0,23	
	MgO	%	0,95	
	F	%	0,22	
	Na ₂ O	%	0,13	
	K ₂ O	%	0,12	
	Autres éléments/traces	Cl ⁻	mg/kg	180
		Argent	mg/kg	< 0,1
Arsenic		mg/kg	18	
Baryum		mg/kg	1,7	
Bore		mg/kg	54	
Cadmium		mg/kg	9	
Carbone Organique		mg/kg	200	
Cerium		mg/kg	< 0,1	
Chrome		mg/kg	164	
Cobalt		mg/kg	0,25	
Cuivre		mg/kg	35	
Etain		mg/kg	0,5	
Europium		mg/kg	< 0,1	
Lanthane		mg/kg	6	
Lithium		mg/kg	3	
Manganèse		mg/kg	19	
Molybdène		mg/kg	5	
Nickel		mg/kg	21	
Plomb		mg/kg	< 0,1	
Sélénium		mg/kg	< 0,1	
Strontium		mg/kg	7	
Thorium		mg/kg	7	
Titanium		mg/kg	53	
Uranium	mg/kg	176		
Vanadium	mg/kg	170		
Yttrium	mg/kg	20		
Zinc	mg/kg	183		
Zirconium	mg/kg	7		

Tableau 2 : Composition détaillée d'un échantillon donné d'acide phosphorique

Données sur l'inflammabilité

Limites d'explosivité : produit ininflammable

Point éclair : produit ininflammable

Point d'auto-inflammation : produit ininflammable

Décomposition thermique du produit et produits de décomposition dangereux (INRS, 1997 ; ICSC, 2000 ; EFMA, 1996)

Comme pour tous les acides, il y a formation d'hydrogène inflammable et explosif par corrosion des métaux.

Des gaz toxiques et des vapeurs (vapeurs d'acide phosphorique) peuvent être libérés.

L'acide peut libérer des oxydes phosphoreux par décomposition thermique lors d'un incendie (au-dessus de 200 à 300°C).

Sous l'action de la chaleur à 160°C, l'acide phosphorique perd de l'eau et se transforme en acide pyrophosphorique. À plus de 300°C, il se transforme en acide métaphosphorique puis en acide polyphosphorique.

Au dessus de 200°C, les acides polyphosphoriques formés sont très agressifs : tous les matériaux y compris les réfractaires siliceux, le verre et les émaux sont rapidement attaqués.

L'acide phosphorique par voie humide (*green acid*) peut libérer des composés fluorés s'il est soumis à la chaleur.

Comportement avec d'autres produits (INRS, 1997 ; ICSC, 2000)

- Le versement d'eau sur de l'acide phosphorique très concentré provoque un échauffement important avec risques de projections.
- En présence de bases fortes, il y a réaction violente et dangereuse avec risques de projections.
- La substance se décompose au contact d'alcools, d'aldéhydes, de cyanures, de cétones, de phénols, d'esters, de sulfures, de substances organiques halogénées, produisant des fumées toxiques.
- Réaction violente avec les nitrates, les chlorates et le carbure de calcium, provoquant incendie et explosion.

Données toxicologiques

(INRS, 1997)

Les solutions concentrées d'acide phosphorique sont responsables de lésions sévères des tissus avec lesquels elles entrent en contact, alors que les solutions diluées d'acide phosphorique ne sont que modérément irritantes. L'intensité et la nature des lésions provoquées dépendent de la concentration et de la durée d'exposition.

Toxicité humaine aiguë

- Par inhalation : cause une grave irritation des voies respiratoires supérieures accompagnée d'une toux, de brûlures, d'une gêne respiratoire et d'un risque de coma. Peut provoquer une irritation susceptible d'occasionner une congestion pulmonaire par produit chimique et un œdème pulmonaire.
- Par ingestion : provoque des douleurs aiguës, des nausées, des vomissements, des diarrhées. Il y a aussi risque d'hémor-

ragie des voies digestives, pouvant causer une corrosion et une destruction permanente des tissus de l'œsophage et des voies digestives.

- Par contact cutané : tout contact avec le liquide est corrosif et cause de graves brûlures, des rougeurs et une ulcération.
- Par contact oculaire : risque de lésions cornéennes irréversibles. Le contact avec le liquide est corrosif pour les yeux et cause de graves brûlures.

Toxicité humaine chronique

- L'inhalation prolongée risque de causer une inflammation des voies respiratoires et des lésions pulmonaires.
- Le contact cutané prolongé ou répété peut provoquer une dermatite.
- Le contact oculaire prolongé ou répété peut entraîner une conjonctivite.

B5

Valeurs toxicologiques seuils

Valeurs d'exposition professionnelle

Code du travail, Arrêté du 30 juin 2004 ; EFMA, 1996 ; ICSC 2000

VME (France)/VLEP 8 heures : 1 mg/m³

VLE (France)/VLEP court terme : 2 mg/m³

TLV-TWA (ACGIH) : 1 mg/m³

Valeurs de gestion de risques pour la population

(ICSC, 2000 ; US DEPARTMENT OF ENERGY'S CHEMICAL SAFETY PROGRAM, 2005)

IDLH : 1 000 mg/m³ (NIOSH, 2005)

TLV STEL (ACGIH) : 3 mg/m³ (EFMA, 1996)

TEEL 0 : 1 mg/m³

TEEL 1 (ERPG 1) : 3 mg/m³

TEEL 2 (ERPG 2) : 5 mg/m³

TEEL 3 (ERPG 3) : 500 mg/m³

Effets spécifiques

Effets cancérogènes : non classé cancérogène par l'ACGIH

Génotoxicité : n'est pas considéré comme génotoxique

Effets mutagènes : classé non mutagène

Données écotoxicologiques

Écotoxicité aiguë (ECB, 2000)

Poisson (<i>Lepomis macrochirus</i>)	CL ₅₀ (96 h) =	pH entre 3,25 et 3,0
Poisson (<i>Gambusia affinis</i>)	CL ₅₀ (96h) =	pH entre 3,5 et 3
Crustacé (<i>Daphnia magna</i>)	CE ₅₀ (12 h) =	pH 4,6
Crustacé (<i>Daphnia pulex</i>)	CE ₅₀ (12 h) =	pH 4,1
Crustacé (<i>Gammarus pulex</i>)	CL ₅₀ (12 h) =	pH 3,4
Bactéries aquatiques	CE ₅₀ =	pH 2,55 = 270 mg/L

B6

Écotoxicité chronique

Teneur limite en phosphore total recommandée afin d'éviter un développement indésirable d'algues : 0,1 mg/L.

Remarques complémentaires

Une augmentation de l'acidité du milieu peut entraîner des effets sublétaux sur les poissons tels qu'un arrêt de la reproduction, des modifications du taux de croissance et des déformations du squelette. L'acidité peut aussi être directement toxique pour les poissons. Un pH inférieur à 3 provoque la coagulation du mucus des branchies, ce qui se traduit par une anoxie ou une insuffisance respiratoire. Pour un pH légèrement plus élevé, la mortalité des poissons est due à une diminution des ions chlorure et des ions sodium et également à une augmentation des ions hydrogène dans le sang. Cependant, la toxicité peut être attribuée aux anions ainsi qu'à une augmentation de l'acidité du milieu. Une étude comparative a montré que l'acide sulfurique est le plus toxique pour les poissons, tandis que les acides nitrique et chlorhydrique sont plus modérés et, enfin, l'acide phosphorique est le moins toxique. Les différentes toxicités de ces acides peuvent être dues aux anions produits lors des dissociations des acides, mais des études complémentaires sont nécessaires pour tirer des conclusions définitives.

- Alkahem, H.F. Effect of different acids on the freshwater fish, *Aphanius dispar*. *J. Biol. Sci. Res.* Vol. 20, n° 3, 1989, p. 537-545
- Ellgaard, E.G. ; Gilmore, J.Y. Effects of different acids on the bluegill sunfish, *Lepomis macrochirus* Rafinesque. *J. Fish Biol.*, Vol. 25, n°2, 1984, p. 133-137

PNEC (Predicted No-Effect Concentration - Concentration sans effet prévisible sur l'environnement) Aucune PNEC n'a pu être dérivée puisque le pouvoir tampon, le pH et sa fluctuation sont très spécifiques de l'écosystème considéré. Pour estimer l'effet d'un déversement d'acide phosphorique, le changement de pH de l'eau de réception devrait être calculé ou mesuré. **On considère que la variation d'une unité pH pourrait affecter la faune et la flore.** Les pH moyens des eaux peuvent varier, en eau de mer, de 8 à 8,4 (pH stable avec un pouvoir tampon important), et en eau douce, de 6 à 7,5.

Exemples de pH des eaux naturelles

Rade de Brest	Fos sur mer	Eau douce
8	7,95	6 - 7,5

Persistance dans l'environnement

Le risque que présente l'acide phosphorique pour l'environnement est provoqué par l'ion hydronium (effet pH). Pour cette raison, l'effet de l'acide phosphorique dépend de la capacité tampon de l'écosystème aquatique ou terrestre. Un pH inférieur à 5,5 est nocif pour la vie aquatique. L'effet de cet ion est réduit naturellement par la dilution et dans l'eau de mer par l'effet tampon.

Risques pour l'environnement

Une forte concentration d'acide phosphorique dans l'eau entraîne une augmentation de l'acidité de l'eau, qui peut être nocive pour la vie aquatique.

En eaux marines, certaines algues survivent à pH 6, mais ne tolèrent pas une baisse de pH en dessous de 5,5.

Les poissons d'eau douce ne survivent pas à un pH inférieur à 4,5. Les organismes marins ne tolèrent généralement pas de très fortes variations de pH (voir Figure 1).

Dégradation

L'acidité due à l'acide phosphorique peut être rapidement réduite par les minéraux pré-

sents dans l'eau, mais les phosphates seront consommés comme sels nutritifs.

Bioaccumulation

L'acide phosphorique est une substance qui ne se bioaccumule pas le long de la chaîne trophique.

Pollution indirecte

Bien que les ions phosphate formés par la dissociation de l'acide phosphorique soient des sels nutritifs pour les organismes aquatiques, des teneurs dans l'eau en phosphore inorganique supérieures à 0,1 mg/L peuvent jouer le rôle d'engrais pour les algues macroscopiques ou microscopiques et provoquer des effets indésirables dans les zones peu aérées ou semi-fermées (diminution de la teneur en oxygène).

L'acide phosphorique est un acide qui peut entraîner le relargage des ions métalliques contenus dans la vase ou les sédiments présents au fond de l'eau (cas des lacs et des ports).

Coefficient de partage octanol/eau (Log Kow) : 0,31 (base de données CHEMMAP).

B7








pH	7,5	7	6,5	6	5,5	5	4,5	4
		crustacés, mollusques						
		saumons, gardons						
		insectes et végétaux sensibles, plancton						
		truites arc-en-ciel, ombres						
		perches, brochets						
		anguilles, saumons des fontaines						
		nénuphars, joncs						

Figure 1 : degrés d'acidité tolérés par l'environnement en eau douce
(Schéma réalisé d'après Atmosphere, Climate & Environment Information Programme)

Classification

Classification IBC (OMI, 2007)

- Risque : S/P (risque en matière de Sécurité et de Pollution)
- Type de navire : 3
- Type de citerne : 2G (citerne intégrale et de gravité)
- Dégagement de citerne : ouvert
- Contrôle de l'atmosphère des citernes : non, pas d'exigences particulières
- Matériel électrique :
classe I'''' : NF (matière ininflammable)

- Dispositif de jaugeage : O (type ouvert)

- Détection des vapeurs : non

- Protection contre l'incendie : non

- Protection des voies respiratoires et des yeux :
pas de directives particulières

Classification SEBC : D (se dissout)

Classification MARPOL : Z (voir annexe 4)

B8

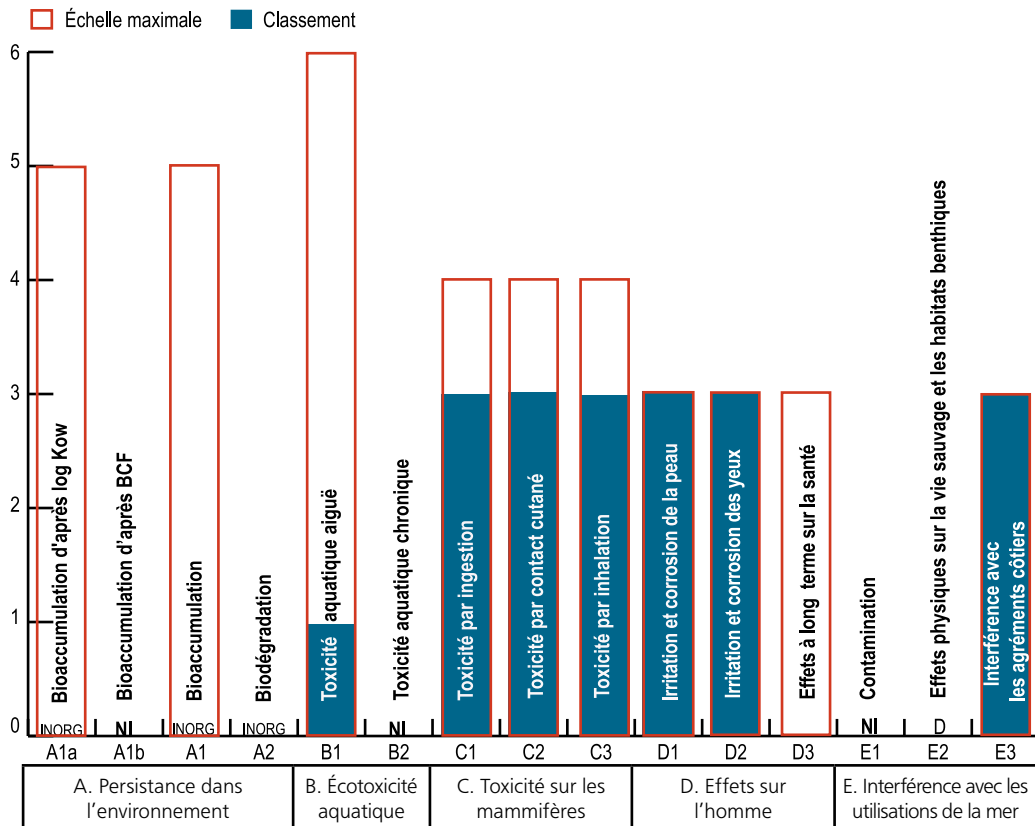
Classification U. E.



C : corrosif

R34	Provoque des brûlures.
S1/2	Conserver sous clé et hors de portée des enfants.
S26	En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste.
S45	En cas d'accident ou de malaise, consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette).
N°CE (EINECS)	231-633-2

Classification GESAMP de l'acide phosphorique (purifié) : (GESAMP, 2007)



Graphique 1 : classification GESAMP de l'acide phosphorique

- A1a : substance inorganique
- A1b : pas d'information (No Information)
- A1 : produit inorganique non bioaccumulable
- A2 : produit inorganique

- B1 : pratiquement non toxique
- B2 : pas d'information (No Information)

- C1 : toxicité relativement importante par ingestion sur les mammifères
- C2 : toxicité relativement importante par contact cutané sur les mammifères
- C3 : toxicité relativement importante par inhalation sur les mammifères

- D1 : substance sévèrement irritante ou corrosive pour la peau
- D2 : substance sévèrement irritante pour les yeux
- D3 : pas d'effet à long terme

- E1 : pas d'information (No Information)
- E2 : produit qui se dissout (Dissolves)
- E3 : fortement désagréable, fermeture des agréments des sites

Risques particuliers

Danger (CEFIC ERICARD, 2007)

- Le chauffage du récipient provoque une augmentation de pression avec risque d'éclatement.
- Dégagement de vapeurs corrosives et irritantes, entre autres au cours d'un incendie.
- Possibilité d'attaque des métaux et de production d'hydrogène pouvant former un mélange explosif avec l'air.
- Les vapeurs sont invisibles et plus lourdes que l'air. Elles s'étalent sur le sol et peuvent pénétrer dans les égouts et sous-sols.

Stabilité et réactivité (INRS, 1997 ; CSST, 2006 ; DEKKER, 1968)

- Stable à température ambiante et dans les conditions normales d'emploi.
- L'acide phosphorique est un produit corrosif (effet variable suivant la concentration). Il attaque la plupart des métaux (fer, zinc, aluminium en particulier). La corrosivité augmente avec la température et lorsque l'acide contient des impuretés telles que des produits fluorés ou chlorés (acide phosphorique qualité technique).
- L'acide phosphorique réagit énergiquement avec les bases et violemment avec les nitrates, les chlorates et le carbure de calcium, provoquant incendie et explosion.

- Sous l'action de la chaleur, l'acide phosphorique se déshydrate à partir de 160°C et se transforme en acide pyrophosphorique. À plus de 300°C, il se transforme en acide métaphosphorique puis en acide polyphosphorique.
- Produits de décomposition dangereux : au-dessus de 200 à 300°C, l'acide phosphorique, sous l'action de la chaleur, se décompose en émettant des vapeurs corrosives et des gaz toxiques (oxydes de phosphore).
- Au contact de sulfures, de cyanures, de carbonates, de fluorures et de phosphures, les solutions d'acide phosphorique peuvent produire des gaz très toxiques et inflammables.
- Les solutions d'acide phosphorique peuvent réagir entre autres avec les aldéhydes, les amines, les amides, les alcools et les glycols. L'acide phosphorique en solution peut accélérer la polymérisation violente de certains composés tels que les époxydes et accélérer la décomposition de composés instables tels que les composés nitrés.
- Cas de l'acide phosphorique solide ou très concentré : produit hygroscopique, absorbe l'eau de l'air humide.

Transport, manipulation, stockage

Transport

N° d'identification de la matière (ONU) : 1805

Transport terrestre :

RID (rail) / ADR (route)

Désignation exacte d'expédition : acide phosphorique liquide

N° d'identification du danger : 80

Classe : 8

Groupe d'emballage : III

Code de classification : C1 (acide inorganique liquide)

Étiquette(s) de danger : 8

Code de restriction en tunnel : E

Transport dans les eaux intérieures :

ADN / ADN

Classe : 8

Code de classification : C1 (acide inorganique liquide)

Étiquette(s) de danger : 8

Groupe d'emballage : III

Code de restriction en tunnel : E

Transport maritime : IMDG

Classe ou division : 8

Groupe d'emballage : III

Polluant marin (MP) : Non

Étiquette(s) de danger : 8

Transport aérien : IATA

Classe ou division : 8

Risque subsidiaire : -

Groupe d'emballage : III

Prescriptions : corrosif

Manipulation (INRS, 1997)

Les prescriptions relatives aux locaux de stockage sont applicables aux locaux où sont manipulés l'acide phosphorique ou ses solutions aqueuses.

- Instruire le personnel des risques présentés par le produit, des précautions à observer et des mesures à prendre en cas d'accident.
- Éviter l'inhalation des vapeurs ou aérosols lorsque l'on chauffe le produit. Effectuer en appareil clos toute opération industrielle qui s'y prête. Dans tous les cas, capter les émissions à leur source. Prévoir, à proximité, des appareils de protection respiratoire et des équipements de protection appropriés pour les travaux de courte durée, à caractère exceptionnel ou pour les interventions d'urgence.
- Éviter le contact du produit avec la peau et les yeux. Mettre à la disposition du personnel vêtements de protection, bottes, gants et lunettes de sécurité. Les équipements seront maintenus en bon état et nettoyés après usage.
- Prévoir des douches de sécurité et des fontaines oculaires dans les ateliers où le produit est manipulé de façon constante.
- Effectuer les vidanges, transvasements, dilutions, dissolutions..., de manière à éviter les surchauffes locales, les projections de liquide et le dégagement de vapeurs. Interdire l'amorçage des siphons à la bouche et utiliser des appareils spécialement conçus pour cet usage.
- Ne jamais procéder à des travaux sur et dans des cuves et réservoirs contenant ou ayant contenu de l'acide phosphorique ou ses solutions aqueuses, sans prendre les précautions d'usage.
- Ne pas jeter de solution d'acide phosphorique à l'égout. Les rejets ne pourront être évacués qu'après neutralisation par des agents alcalins et dilution.
- Diluer le produit immédiatement à grande eau en cas de fuite ou de déversement accidentel de faible importance. Si les quantités répandues sont conséquentes, évacuer

le personnel et ne laisser opérer que des équipes d'intervention entraînées et équipées.

- Conserver les déchets dans des récipients et réservoirs spécialement prévus à cet effet. Pour les détruire, il convient de les diluer et de les neutraliser dans des installations appropriées. Lorsque les quantités à détruire sont importantes, les éliminer dans les conditions prévues par la réglementation (traitement dans une entreprise ou dans un centre spécialisé).

Stockage (INRS, 1997)

- Stocker l'acide phosphorique dans des locaux frais, bien ventilés, à l'abri des rayons solaires et à l'écart de toute source de chaleur ou d'ignition et des produits susceptibles de réagir avec ce produit.
- Bannir tout métal ou objet métallique susceptible de réagir au contact de l'acide phosphorique avec dégagement d'hydrogène.
- Le sol des locaux sera imperméable et formera une cuvette de rétention afin qu'en cas de déversement accidentel, les solutions ne puissent pas se répandre au-dehors.
- Les récipients seront soigneusement fermés et étiquetés. Reproduire l'étiquetage en cas de fractionnement des emballages.
- Prévoir, à proximité et à l'extérieur, des équipements de protection, notamment des appareils de protection respiratoire isolants autonomes, un poste d'eau à débit abondant, des douches de sécurité et des fontaines oculaires, en cas d'accident.

Utilisation

Prohiber les points d'ignition à l'ouverture de réservoirs métalliques. L'acide phosphorique est ininflammable, toutefois son action corrosive sur de nombreux métaux peut provoquer un dégagement et une accumulation d'hydrogène.

Produits incompatibles

Une réaction violente peut se produire au contact des métaux, des bases fortes et des nitrates, des chlorates et des carbures de calcium.

L'acide phosphorique peut aussi réagir avec les aldéhydes, les amines, les amides, les alcools, les glycols, les cyanures, les cétones, les phénols, les esters, les sulfures et les substances organiques halogénées.

Matériaux d'emballage

recommandés (INRS, 1997 ; DEKKER, 1968)

Le stockage des solutions d'acide phosphorique du commerce s'effectue généralement dans des récipients en acier inoxydable (type 316) ou protégés intérieurement par un revêtement résistant à l'acide (aciers revêtus : ébonite, caoutchouc naturel, butyle, néoprène), ou dans des récipients en polyéthylène, polyester, PVC fretté SVR (Stratifié/Verre/Résine). Le verre est également utilisable pour de petites quantités ; dans ce cas, les bonbonnes seront protégées par une enveloppe métallique plus résistante convenablement ajustée.

Résultats des scénarios d'accidents

- Rappel des propriétés ————— C1
- Les scénarios d'accidents ————— C2
- Les scénarios de consommation ————— C3



Rappel des propriétés

Transport

L'acide phosphorique est transporté sous forme liquide en vrac dans des chimiquiers.

Densité et tension de vapeur

- Densité relative : 1,57 à 25°C
- Densité de vapeur : 3,4
- Tension de vapeur : 267 Pa à 20°C

Solubilité

Produit totalement soluble.

Comportement de l'acide phosphorique lors d'un déversement en milieu aquatique

L'acide phosphorique en solution à 75 % est miscible à l'eau ; déversé dans l'eau, il coule (densité 1,57) et se mélange avec un dégagement de chaleur rapidement absorbé.

Le mélange de l'acide avec de l'eau de mer produit une acidification de l'eau (H_3PO_4 possède trois fonctions acides), mais celle-ci est plus ou moins tamponnée par l'eau de mer légèrement basique (pH 8).

La dissolution dans l'eau produit les ions $H_2PO_4^-$; HPO_4^{2-} (espèce prédominante à $7 < \text{pH} < 12$) et PO_4^{3-} .

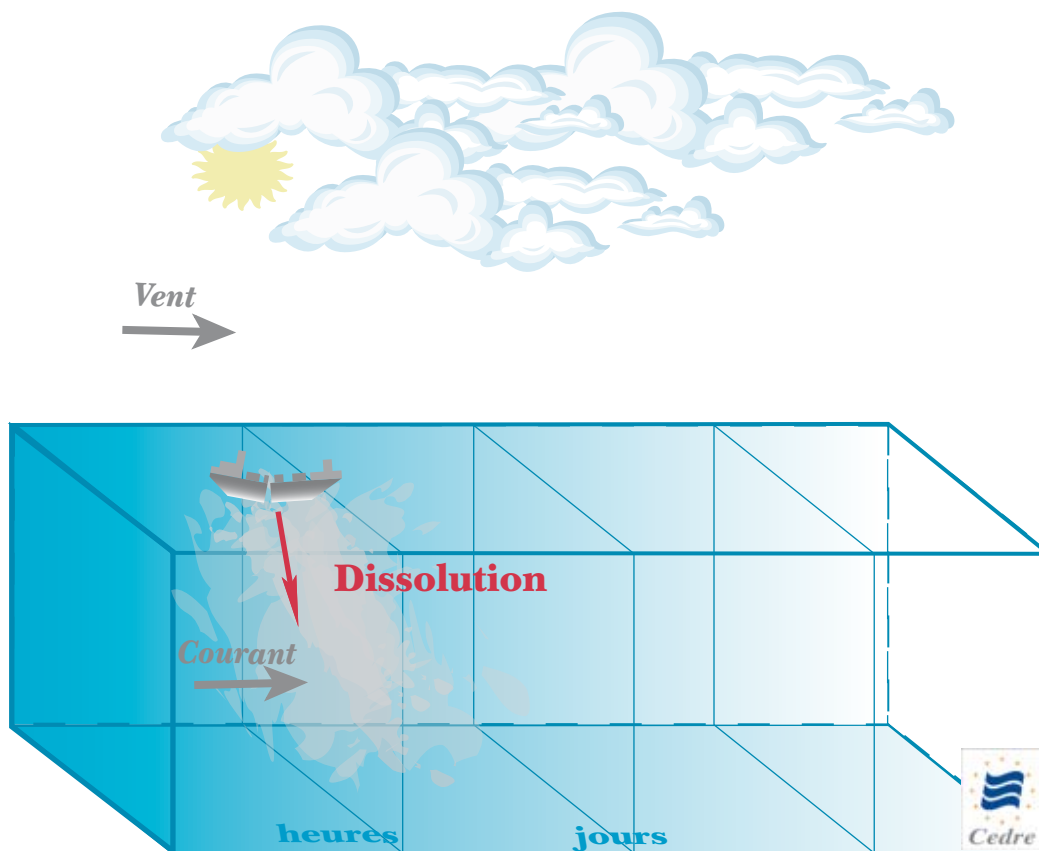


Figure 2 : comportement de l'acide phosphorique déversé dans l'eau

Les scénarios d'accidents

Les scénarios que nous avons définis le sont à titre indicatif et, en cas d'accident réel, les résultats des simulations pourront naturellement être différents. Nous avons utilisé le modèle de comportement CHEMMAP, modèle de réponse d'urgence dont le *Cedre* dispose. D'autres modèles plus sophistiqués existent mais exigent des temps de réponse incompatibles avec l'urgence.

Quatre scénarios de déversement d'acide phosphorique sont présentés avec des quantités différentes de produit déversé :

- un scénario en **haute mer** (en Manche) avec trois débits de fuite différents :

4 t/h		▶	5 heures
20 t/h			
500 t	→	instantané	

- un scénario **épave** (en Manche) avec deux débits de fuite différents :

100 t/h		▶	5 heures
200 t/h			

- un scénario en **zone portuaire** (Cherbourg) avec un déversement instantané de 200 t.

- un scénario **rivière** avec un débit de 4 t/h pendant 5 heures.

Les scénarios

A "Manche"

- Localisation 50°N ; 3°W
- Température de l'air et de l'eau : 10°C
- Deux vitesses de vent : 3 et 10 m/s (NW)
- Courants de marées
- Profondeur du déversement : 1 m
- Pas de temps : 15 minutes
- Durée de déversement :
 - 5 heures
 - instantané

B "Epave"

- Localisation : 49°27N ; 3°15W
- Température de l'air et de l'eau : 10°C
- Vitesse de vent : 10 m/s (NW)
- Courants de marées
- Profondeur du déversement : entre 80 et 90 m
- Pas de temps : 15 minutes
- Durée de déversement : 5 heures

C "Zone portuaire"

- Localisation : port de Cherbourg
49°39,08 N ; 1°36,67 W
- Température de l'air et de l'eau : 15°C
- Vitesse de vent : sans vent
- Courant nul
- Profondeur de déversement : en surface
- Pas de temps : 15 minutes
- Durée de déversement : instantané

D "Rivière"

- Profondeur : 4 à 5 m ; largeur : 150 m
- Température de l'air et de l'eau : 15°C
- Vitesse de vent : 3 m/s
- Vitesse de courant : 0,12 m/s
- Pas de temps : 15 minutes
- Durée de déversement : 5 heures

Modélisation

La modélisation des déversements hypothétiques d'acide phosphorique dans le milieu aquatique a été réalisée à l'aide du logiciel CHEMMAP. Il s'agit d'un modèle de déversement de produit chimique développé par ASA (Applied Science Associated, Inc – USA) permettant de prédire le mouvement et le devenir du produit déversé dans les eaux douces et marines.

Ce modèle indique le déplacement du produit une fois déversé dans l'eau et sa distribution dans l'environnement (évaporation, dissolution dans la colonne d'eau...). Le pas de temps choisi pour les calculs est de quinze minutes.

Exemple de résultat obtenu après un déversement de 500 t d'acide phosphorique en Manche

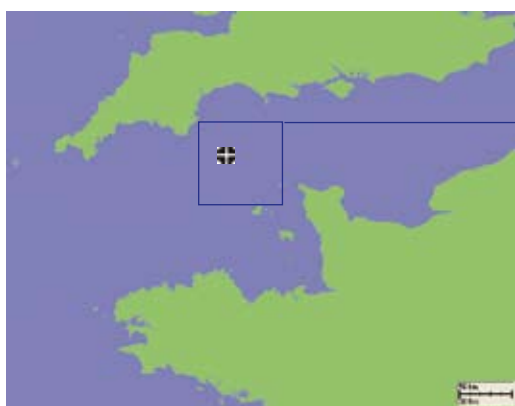


Figure 3 : localisation d'un déversement hypothétique en Manche

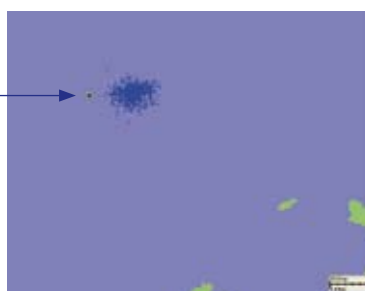


Figure 4 : visualisation de la partie dissoute après 48 heures


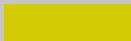




⊕ Repère de déversement

Le modèle CHEMMAP ne prend pas en compte le pouvoir tampon de l'eau de mer. Par conséquent, des courbes expérimentales (voir Annexe 1) ont dû être réalisées afin d'obtenir des valeurs de pH du milieu aquatique en fonction de la concentration en acide phosphorique déversé dans ce milieu (voir Tableaux 3 et 4).

mg/m ³	eau de mer	g/L	pH
1 à 10 000		10 ⁻⁶ à 10 ⁻²	peu différent du pH initial
10 000 à 15 000		10 ⁻² à 1,5.10 ⁻²	peu différent du pH initial
15 000 à 60 000		1,5.10 ⁻² à 6.10 ⁻²	7 > pH > 6
60 000 à 170 000		6.10 ⁻² à 0,17	6 > pH > 5
170 000 à 400 000		0,17 à 0,4	5 > pH > 2
400 000 à 10 000 000		0,4 à 10	pH < 2

Concentrations acceptables (pH > 7)

Tableau 3 : concentrations en acide phosphorique dissous et zones de pH correspondantes en eau de mer

mg/m ³	eau douce	g/L	pH
1 à 3 000		10 ⁻⁶ à 0,3.10 ⁻²	peu différent du pH initial
3 000 à 27 000		0,3.10 ⁻² à 2,7.10 ⁻²	6 < pH < 7
27 000 à 44 000		2,7.10 ⁻² à 4,4.10 ⁻²	5 < pH < 6
44 000 à 62 000		4,4.10 ⁻² à 6,2.10 ⁻²	4 < pH < 5
62 000 à 150 000		6,2.10 ⁻² à 0,15	3 < pH < 4
> 150 000		> 0,15	pH < 3

Concentrations acceptables
(pH > 6)



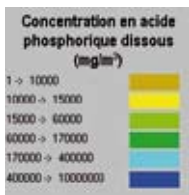
Tableau 4 : concentrations en acide phosphorique dissous et zones de pH correspondantes en eau douce

Légendes utilisées dans le guide

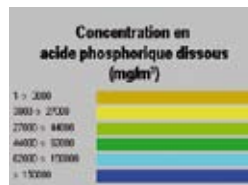
- pour les graphiques



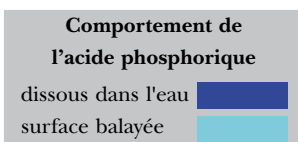
- pour les concentrations
en eau de mer






- pour les concentrations
en eau douce



- pour le comportement de l'acide phosphorique



- pour les figures

-  Repère de déversement
-  Point d'observation
-  ligne de coupe

A- Résultats du scénario "Manche"

Concentrations maximales en fonction du débit de déversement, avec un vent de 3 m/s

	Concentration maximale en acide phosphorique rencontrée	Temps après le déversement	Distance au point de déversement
4 t/h sur 5 heures	$C_{\max}^* = 1\ 650\ \text{mg/m}^3$	15 min	620 m
20 t/h sur 5 heures	$C_{\max} = 8\ 200\ \text{mg/m}^3$	15 min	620 m
500 tonnes déversées instantanément	$C_{\max} = 660\ 000\ \text{mg/m}^3$	15 min	500 m
	$C_{\text{accept}}^{**} < 15\ 000\ \text{mg/m}^3$	3 h 30	1,5 km

Concentrations maximales en fonction du débit de déversement, avec un vent de 10 m/s

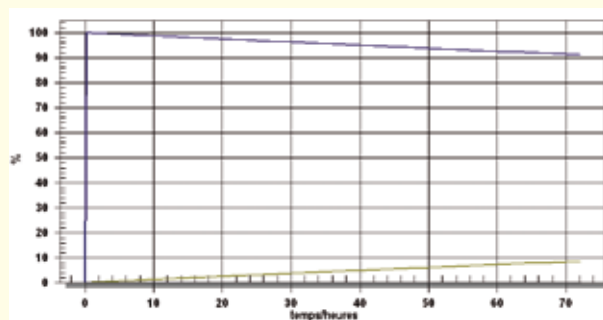
	Concentration maximale en acide phosphorique rencontrée	Temps après le déversement	Distance au point de déversement
4 t/h sur 5 heures	$C_{\max}^* = 1\ 450\ \text{mg/m}^3$	15 min	650 m
20 t/h sur 5 heures	$C_{\max} = 7\ 300\ \text{mg/m}^3$	15 min	600 m
500 tonnes déversées instantanément	$C_{\max} = 540\ 000\ \text{mg/m}^3$	15 min	650 m
	$C_{\text{accept}}^{**} < 15\ 000\ \text{mg/m}^3$	3 h 15	5 km

* Concentration maximale obtenue en acide phosphorique dans la colonne d'eau

** Concentration pour laquelle le pH de l'eau reste acceptable (>7) (voir Tableau 3)

Les scénarios de déversement de 4 t/h pendant 5 heures et de 20 t/h pendant 5 heures n'entraînent pas de modifications significatives du pH du milieu : en effet, les concentrations maximales détectées restent bien inférieures à 15 000 mg/m³ (concentration pour laquelle le pH est supérieur ou égal à 7). Pour cette raison, nous n'étudierons que les conséquences du scénario de 500 tonnes déversées instantanément.

Déversement instantané de 500 tonnes d'acide phosphorique, avec un vent de 3 m/s



Graphique 2

— Quantité dissoute — Quantité décomposée

On observe que dès le début du déversement, l'acide phosphorique se trouve pour sa totalité dans la colonne d'eau. Après 72 heures, l'acide phosphorique est à environ 90 % dissous, le reste s'étant dégradé.

Surface parcourue par l'acide phosphorique en fonction du vent

Force du vent	T + 24 h	T + 48 h	T + 72 h
3 m/s	158 km ²	281 km ²	355 km ²
10 m/s	590 km ²	1 300 km ²	2 170 km ²

Tableau 5

T = début du déversement

Plus le vent est fort, plus la surface susceptible d'être touchée par l'acide est grande.

Comportement des 500 tonnes d'acide phosphorique déversées instantanément, selon la force du vent

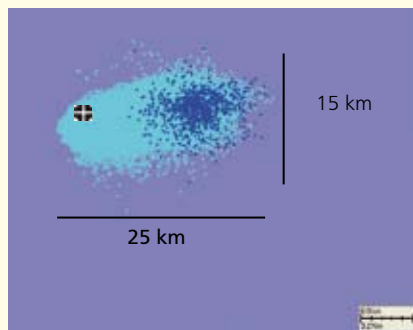


Figure 5 : comportement de l'acide avec un vent de 3 m/s

Pour un vent de 3 m/s orienté nord-ouest, la surface susceptible d'être impactée mesure 25 km sur 15 km, sur 72 h d'étude.

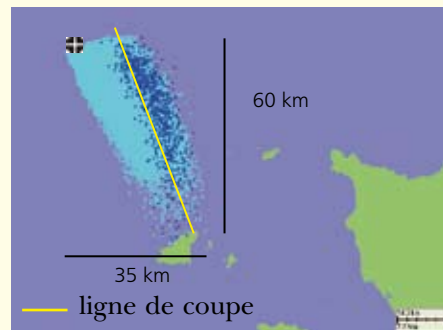


Figure 6 : comportement de l'acide avec un vent de 10 m/s

Pour un vent de 10 m/s orienté nord-ouest, la surface susceptible d'être impactée mesure 60 km sur 35 km, sur 72 h d'étude.

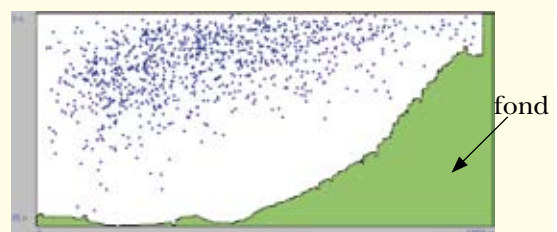
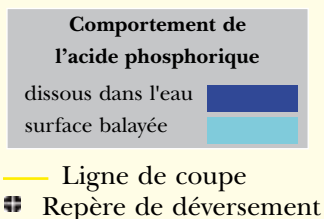


Figure 7 : coupe dans la colonne d'eau

La Figure 7 indique la profondeur de la masse d'eau touchée par l'acide phosphorique avec un vent de 10 m/s. Cet acide se répand sur toute la hauteur de la colonne d'eau, une fois dissous. La masse d'eau est influencée par les vents.

Concentrations d'acide phosphorique dissous dans la colonne d'eau et zone de pH inférieur à 7, selon la force du vent

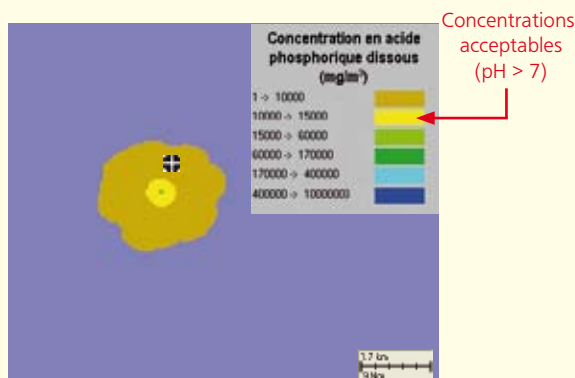


Figure 8 : partie dissoute en plan, avec un vent de 3 m/s

Pour un vent de 3 m/s, une zone de pH < 7 est détectée jusqu'à 3 h 30 après le début du déversement. L'extension maximale de cette zone est de 3,2 km au sud du point de déversement, 2 heures après le début du déversement.



Figure 9 : partie dissoute en plan, avec un vent de 10 m/s

Pour un vent de 10 m/s, une zone de pH < 7 est détectée jusqu'à 3 h 15 après le début du déversement. La distance maximale atteinte par un pH < 7 est d'environ 5 km au sud du point de déversement, 3 h 15 après le début du déversement.



Figure 10 : partie dissoute en coupe avec un vent de 10 m/s

La Figure 10 représente la profondeur de la colonne d'eau touchée par l'acide phosphorique, avec un vent de 10 m/s. La profondeur atteinte 3 h 15 après le début du déversement est d'environ 23,5 mètres.

B- Résultats du scénario "Épave"

Une épave gît entre 80 et 90 m de fond non loin d'une côte habitée et se met à fuir.

La fuite entraîne la libération en continu sur 5 heures de 500 tonnes (B1) ou de 1 000 tonnes (B2) d'acide phosphorique issu des cuves de l'épave.



Figure 11 : localisation de l'épave

⊠ Repère de déversement

B1- Déversement de 100 t/h d'acide phosphorique sur 5 heures, avec un vent de 10 m/s

Concentrations d'acide phosphorique dissous dans la colonne d'eau, obtenues 30 minutes après le début du déversement

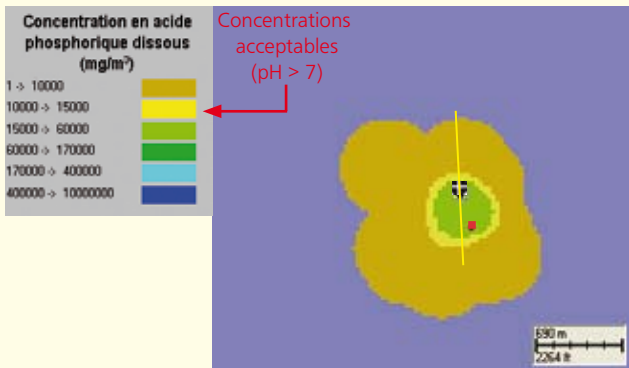


Figure 12 : partie dissoute en plan



Figure 13 : partie dissoute en coupe

⊠ Repère de déversement

■ Point d'observation

— Ligne de coupe

L'acide phosphorique se dissout progressivement mais reste en grande partie sur le fond (de 87 à 74 mètres environ).

Concentration maximale au point d'observation

	Concentration maximale atteinte sur la durée du scénario et pH correspondant	
Jusqu'à 350 m au sud du point de déversement	$3 \cdot 10^{-2}$ g/L	6,8

Comportement de l'acide phosphorique 48 heures après son déversement

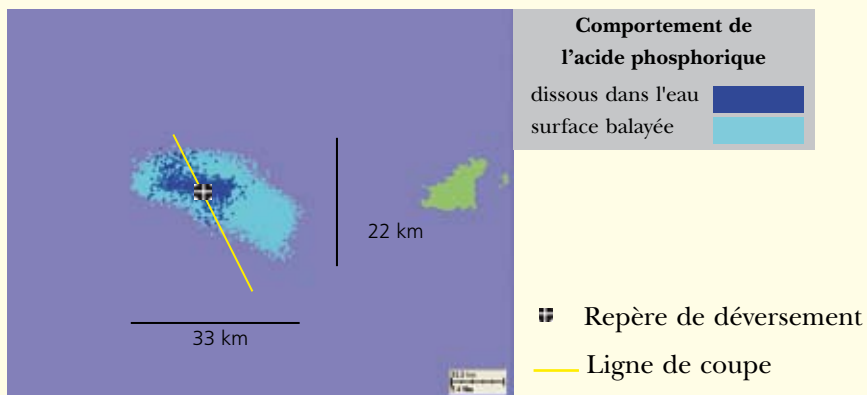


Figure 14 : comportement de l'acide, en plan

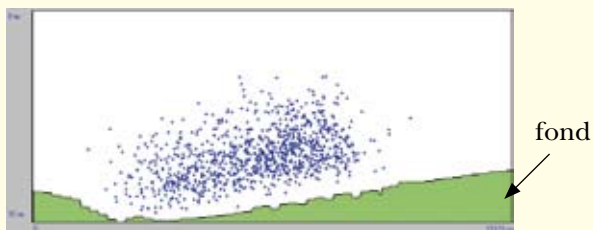


Figure 15 : comportement de l'acide, en coupe

La surface balayée par l'acide phosphorique est d'environ 33 km sur 22 km. L'acide libéré se dissout dans la colonne d'eau sur une hauteur d'environ 60 mètres à partir du fond.

Concentrations d'acide phosphorique dissous dans la colonne d'eau, obtenues 48 heures après le début du déversement

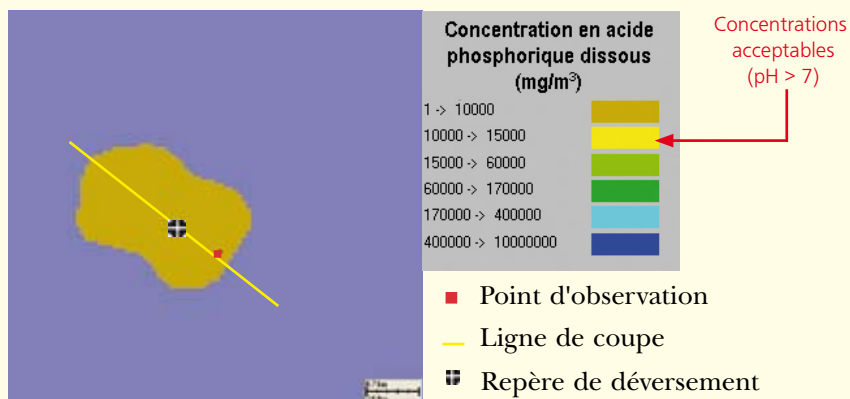


Figure 16 : partie dissoute en plan

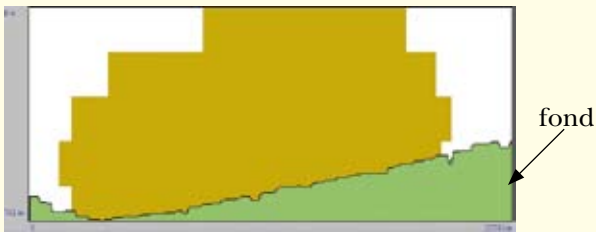


Figure 17 : partie dissoute en coupe

Quarante-huit heures après le début du déversement, les concentrations maximales d'acide phosphorique ne dépassent pas $10\,000\text{ mg/m}^3$ ($0,01\text{ g/L}$), donc le pH est supérieur à 7.

Concentration maximale au point d'observation

	Concentration maximale atteinte sur la durée du scénario et pH correspondant	
Jusqu'à 7 km au sud-est du point de déversement	$7 \cdot 10^{-4}\text{ g/L}$	Peu différent du pH initial

B2- Déversement de 200 t/h d'acide phosphorique sur 5 heures, avec un vent de 10 m/s

Concentrations d'acide phosphorique dissous dans la colonne d'eau, obtenues 30 minutes après le début du déversement

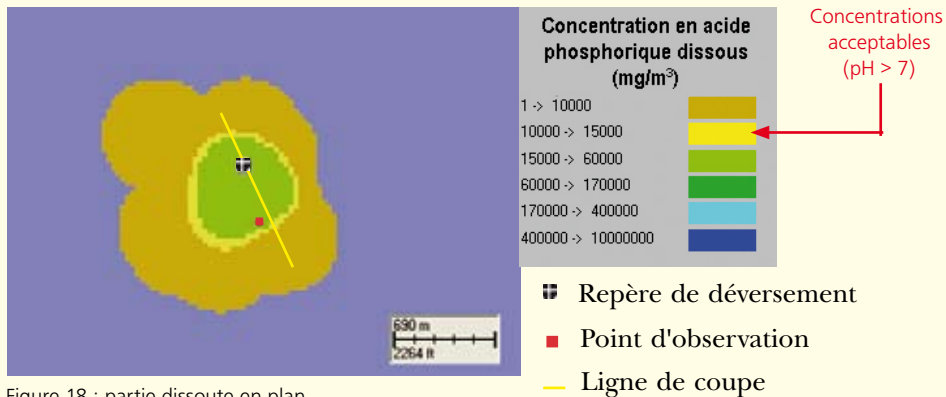


Figure 18 : partie dissoute en plan



Figure 19 : partie dissoute en coupe

L'acide phosphorique se dissout progressivement mais reste en grande partie sur le fond (de 87 à 73 mètres environ).

Concentration maximale au point d'observation

	Concentration maximale atteinte sur la durée du scénario et pH correspondant	
Jusqu'à 450 m au sud du point de déversement	$5 \cdot 10^{-2}$ g/L	6,3

Comportement de l'acide phosphorique 48 heures après son déversement

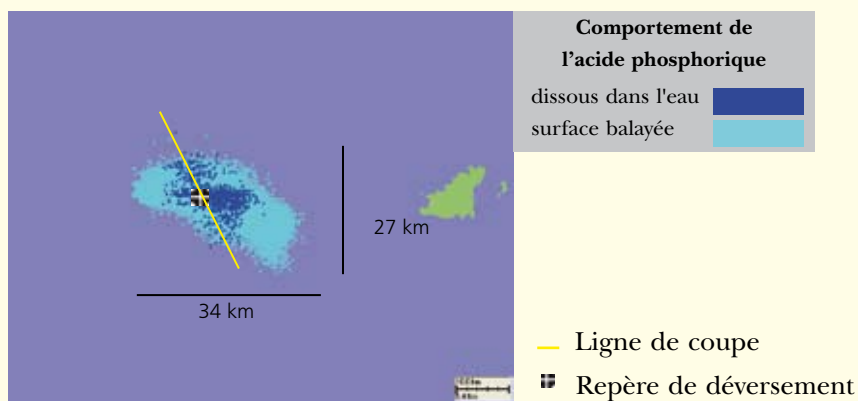


Figure 20 : comportement de l'acide en plan

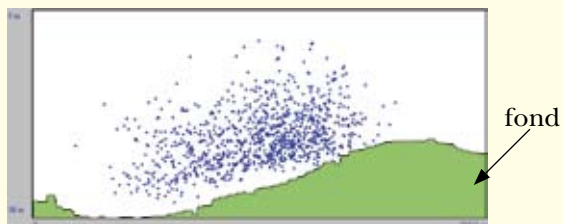


Figure 21 : comportement de l'acide en coupe

La surface balayée par l'acide phosphorique est d'environ 34 km sur 27 km. L'acide libéré se dissout dans la colonne d'eau sur une hauteur d'environ 80 mètres à partir du fond.

Concentrations d'acide phosphorique dissout dans la colonne d'eau, obtenues 48 heures après le début du déversement

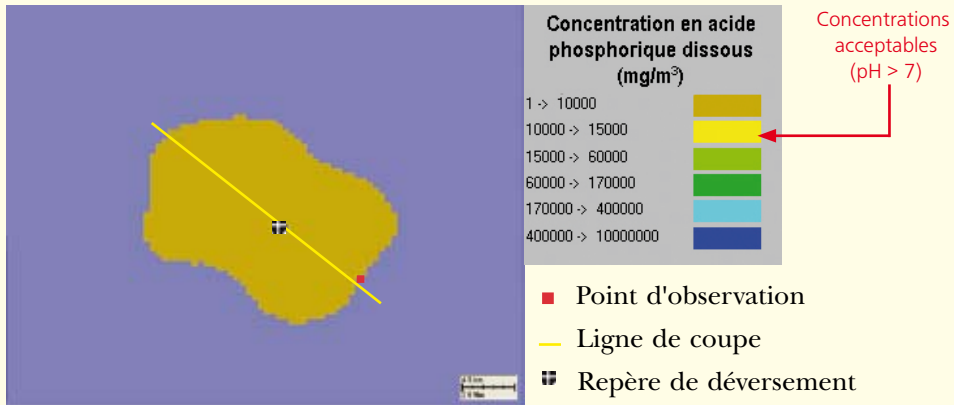


Figure 22 : partie dissoute en plan

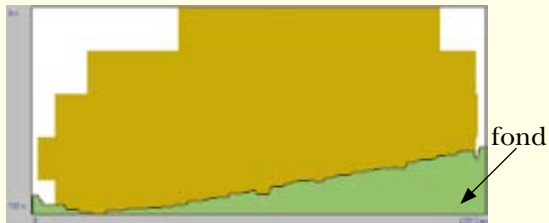


Figure 23 : partie dissoute en coupe

Quarante-huit heures après le début du déversement, l'acide phosphorique touche toute la colonne d'eau. Les concentrations maximales sont inférieures à 10 000 mg/m³ (0,01 g/L). Le pH est donc supérieur à 7.

Concentration maximale au point d'observation

	Concentration maximale atteinte sur la durée du scénario et pH correspondant	
Jusqu'à 9 km au sud-est du point de déversement	5.10 ⁻⁴ g/L	Peu différent du pH initial

C- Résultats du scénario "Zone portuaire"

Déversement instantané de 200 tonnes d'acide phosphorique en surface, sans vent et avec une vitesse de courant nulle.

Comportement de l'acide phosphorique 48 heures après le déversement

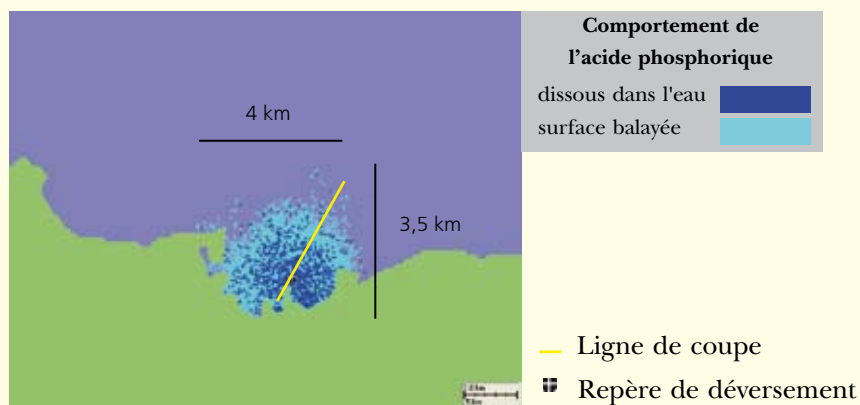


Figure 24 : comportement de l'acide en plan

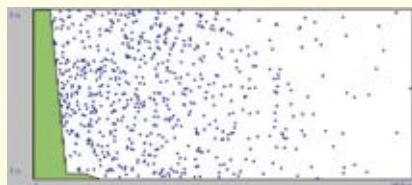


Figure 25 : comportement de l'acide en coupe

La surface balayée par l'acide phosphorique est d'environ 3,5 km au nord sur 4 km d'est en ouest. L'acide libéré se dissout sur toute la hauteur de la colonne d'eau qui est de 3 mètres.

Concentrations d'acide phosphorique dissous dans la colonne d'eau, obtenues 30 minutes après le déversement

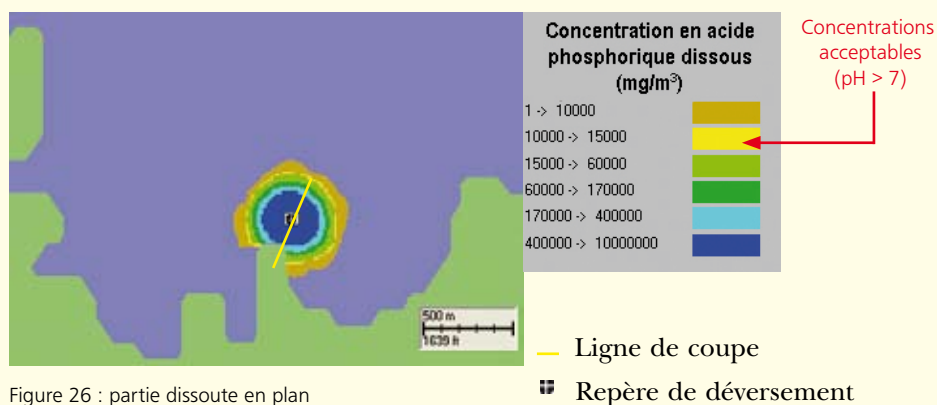


Figure 26 : partie dissoute en plan

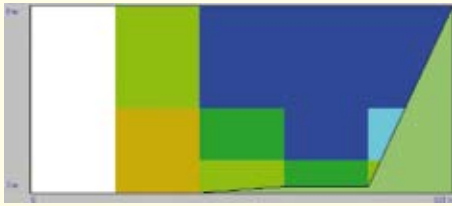


Figure 27 : partie dissoute en coupe

Trente minutes après le déversement, les concentrations maximales d'acide phosphorique s'élèvent à plus de 10 000 000 mg/m³ (10 g/L), sur un diamètre de 650 mètres environ. Le pH de cette zone est inférieur à 2.

Concentrations d'acide phosphorique dissous dans la colonne d'eau, obtenues 48 heures après le déversement

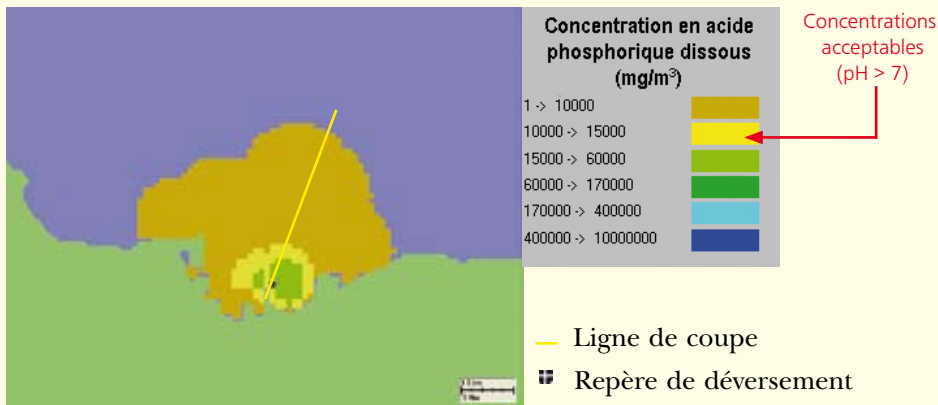


Figure 28 : partie dissoute en plan



Figure 29 : partie dissoute en coupe

Quarante-huit heures après le déversement, l'acide phosphorique touche toute la colonne d'eau (3 mètres). Les concentrations les plus élevées sont comprises entre 15 000 et 60 000 mg/m³ (0,06 g/L) sur 600 mètres environ autour du point de déversement. Le pH est alors compris entre 6 et 7,3. Des concentrations plus faibles, inférieures à 15 000 mg/m³ (0,015 g/L), sont ensuite observées jusqu'à 3 km. Le pH est alors peu différent du pH initial soit supérieur à 7.

Analyse de concentrations maximales en plusieurs points de prélèvements

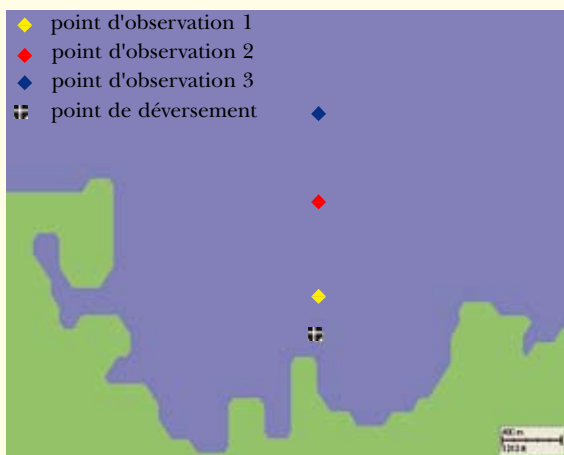


Figure 30

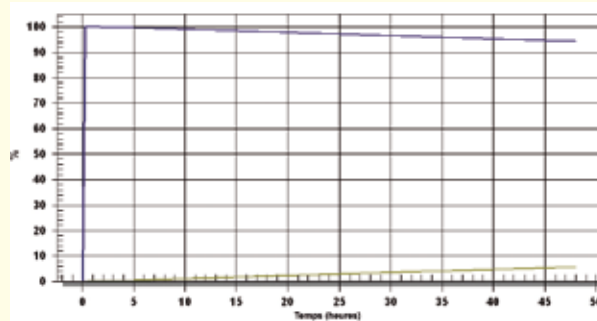
Concentration maximale aux points d'observation

	Distance du point de déversement au point d'observation	Concentration maximale atteinte sur la durée du scénario et pH correspondant	
Point 1	200 mètres	0,29 g/L	2,8
Point 2	900 mètres	$8,6 \cdot 10^{-3}$ g/L	Peu différent du pH initial
Point 3	1 500 mètres	$3,3 \cdot 10^{-3}$ g/L	Peu différent du pH initial

Au point 1, les premières concentrations en acide phosphorique sont détectées 15 minutes après le déversement. Au point 2, elles sont détectées après 3 h 45 et au point 3 après 7 h 30.

D- Résultats du scénario "Rivière"

**Déversement de 4 t/h pendant 5 h d'acide phosphorique,
avec un vent de 3 m/s et un courant de 0,12 m/s**



Graphique 3

— Quantité dissoute — Quantité décomposée

On s'aperçoit que, dès le début du déversement, la totalité de l'acide phosphorique se trouve dissoute dans la colonne d'eau. Quarante-huit heures après le déversement, environ 95 % se trouvent dans la colonne d'eau, le reste du produit s'étant dégradé.

Comportement de l'acide phosphorique 48 heures après son déversement

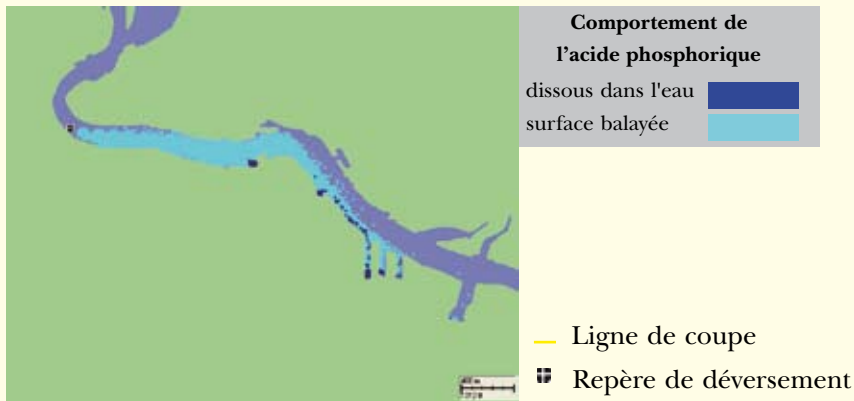


Figure 31 : comportement de l'acide en plan

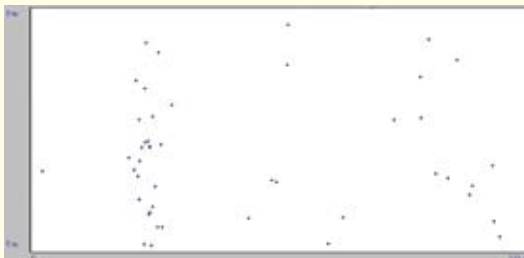


Figure 32 : comportement de l'acide en coupe

La surface balayée par l'acide phosphorique est de 3,5 km en aval du point de déversement. La coupe transversale montre que le produit se répartit sur toute la colonne d'eau (5 mètres).

Concentrations d'acide phosphorique dissous dans la colonne d'eau, résultats obtenus 48 heures après le déversement

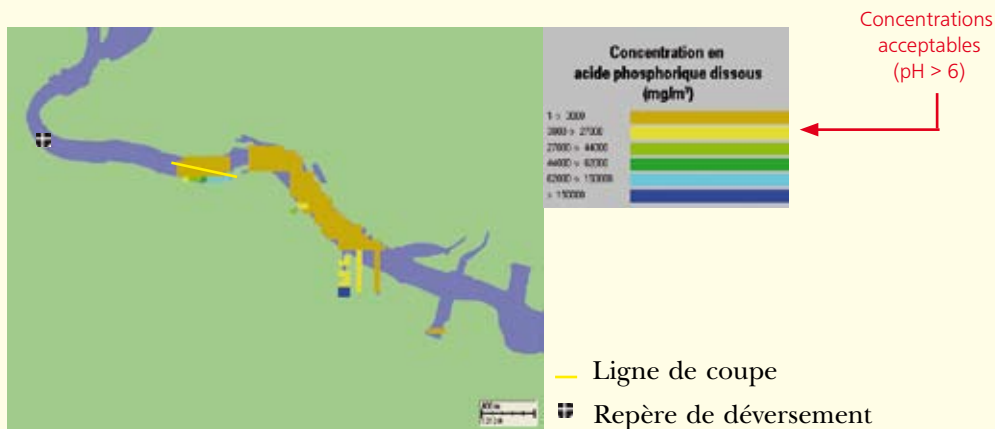


Figure 33 : partie dissoute en plan



Figure 34 : partie dissoute en coupe

Quarante-huit heures après le déversement, l'acide phosphorique se dissout jusqu'à 3,5 km en aval du point de déversement et se répartit sur toute la colonne d'eau (5 mètres). Les concentrations les plus élevées, supérieures à 15 000 mg/m³, sont retrouvées au maximum jusqu'à 3 km en aval du point de déversement. La valeur du pH correspondant à ces concentrations est inférieure à 3.

Les scénarios de consommation

L'acide phosphorique ne se bioaccumule pas et ne se retrouvera pas dans la chaîne trophique. Aucun impact sur une personne qui consommerait des produits de la mer ayant été exposés n'est attendu.

Lutte contre les déversements

- Retour d'expérience ————— **D1**
- Exemples de déversements ————— **D2**
- Recommandations relatives à l'intervention ————— **D3**
- Techniques de lutte ————— **D4**
- Choix des Équipements de Protection Individuelle (EPI) ————— **D5**
- Appareils de mesure et traitement des déchets ————— **D6**

Retour d'expérience

(CEDRE, 2006 ; MARINE NATIONALE, 2006)

Collision de l'Ece (Rail des Casquets, Manche, 31 janvier 2006)

Contexte

Dans la nuit du 30 au 31 janvier 2006, le vraquier maltais *General Grot Rowecki*, transportant 26 000 tonnes de phosphates, entre en collision avec l'*Ece*, chimiquier des Iles Marshall en provenance du Maroc. L'*Ece* est un navire chimiquier à double coque construit en 1988.

L'accident se produit dans une zone située à 50 nautiques (90 kilomètres) à l'ouest de Cherbourg à l'approche du dispositif de séparation du trafic des Casquets dans les eaux internationales.

L'*Ece* qui transporte 10 000 tonnes d'acide phosphorique présente une voie d'eau et une gîte stabilisée à 25° sur bâbord et n'est plus manœuvrant.



Le Centre Régional Opérationnel de Surveillance et de Sauvetage (CROSS Jobourg) coordonne les opérations de sauvetage de l'équipage en liaison avec la *Maritime and Coastguard Agency* (MCA). Les 22 membres d'équipage sont évacués sains et saufs vers Guernesey.

L'évacuation de l'*Ece* achevée, il est pris en remorque par l'*Abeille Liberté* le 31 janvier à destination du port du Havre. Le 1^{er} février, en cours de remorquage, le navire coule. L'épave repose dans des eaux internationales, sur le plateau continental déclaré par le Royaume-Uni, dans la zone économique exclusive déclarée par la France et la zone française de coordination de la lutte antipollution.

Le Manche Plan, plan bilatéral franco-britannique d'entraide mutuelle pour le sauvetage et la lutte antipollution, est déclenché le 1^{er} février.

Le 7 février, les experts du Cedre, de la CEPPOP, du LASEM et de l'Ifremer, qui suivent les opérations de surveillance au-dessus du chimiquier *Ece*, en partenariat avec Météo France, sont regroupés en un comité d'experts en prévision du prochain chantier de traitement de l'épave qui sera mis en place par l'armateur. Ils travailleront en relation étroite avec les experts du MCA britannique.

L'intervention d'urgence

Les cuves de l'*Ece* contiennent sa cargaison d'acide phosphorique ainsi que des hydrocarbures :

Acide phosphorique (10 000 t)

IFO 180 (70 t)

Gasoil (20 t)

Lubrifiant (40 t d'huile)

L'*Abeille Liberté* utilise 5 m³ de dispersant, sur une nappe d'hydrocarbure en surface, lorsque la densité de la pollution le nécessite.

Les principales questions apparues dès le début concernent les produits contenus dans ce chimiquier qui se sont déjà déversés par la brèche de la coque.

Le comité d'experts mis en place aura pour but de définir et de conseiller les actions et

D1

moyens à mettre en œuvre, c'est-à-dire définir si la cargaison devra être pompée ou si un déversement peut être une option acceptable.

Gravité de la situation

L'analyse du *Cedre* concernant l'acide phosphorique transporté par l'*Ece* est la suivante : cet acide ne présente pas de risque pour l'environnement sauf en cas de fortes concentrations. Il n'y a pas accumulation du produit dans la chaîne alimentaire.

L'arrêté d'interdiction de la pêche dans un rayon d'un mille nautique (1,852 km) autour du chimiquier est déclaré.

Comportement dans l'eau

Dès le lendemain de l'accident des essais débutent au laboratoire du *Cedre*, ce qui permet de caractériser le comportement de l'acide au contact de l'eau en fonction de l'agitation naturelle de l'environnement.

Résultats de l'analyse de cet acide :

- immédiatement après la mise en contact avec l'eau de mer, un faible volume d'acide phosphorique va former un panache (nuage acide qui va se diluer rapidement) ;
- à cause de sa densité supérieure à celle de l'eau de mer, une majorité d'acide va rester piégée au fond du contenant, et sa cinétique de dilution sera très lente ;
- une accélération de la dilution de l'acide résiduel (volume d'acide piégé au fond du contenant) peut être entreprise de façon efficace par brassage du volume du contenant à l'aide, par exemple, d'une injection d'eau ;
- le principal impact d'un déversement d'acide phosphorique est la diminution importante du pH au point où il est déversé et de la zone environnante ; l'importance de cette diminution dépend des conditions environnementales,

telles que l'agitation du milieu, la quantité d'eau disponible et le temps.

Risques d'eutrophisation du milieu dus aux phosphates

Les phosphates ne sont pas toxiques pour les organismes marins. Ce sont des nutriments pour les organismes aquatiques, mais ils peuvent, en excès, entraîner des phénomènes d'eutrophisation. Cependant, les simulations réalisées par l'Ifremer, par l'UGMM (département de l'Institut Royal des Sciences Naturelles de Belgique) et par l'Université de Southampton montrent que le déversement de toute la cargaison en un temps limité n'entraînerait pas de phénomène d'eutrophisation, du fait de la dilution rapide dans la Manche.

Risques dus aux impuretés

- Métaux à l'état de traces : d'après les analyses réalisées par le LASEM sur un échantillon d'acide phosphorique de même qualité que celui de la cargaison de l'*Ece*, les métaux sont à l'état de traces et ne devraient pas atteindre des concentrations dangereuses pour les larves et crustacés. L'apport de ces dizaines de kilos de métaux est rendu négligeable par rapport aux apports fluviaux qui se calculent en dizaines de tonnes.
- Radioactivité : la concentration normale en uranium de l'eau de mer est de l'ordre de 3 µg/l. En cas de rejet total de la cargaison en 10 jours, selon la modélisation effectuée par l'Ifremer, on observerait une augmentation locale et ponctuelle de 0,1 µg/l d'uranium (augmentation de 3,3 %). Ainsi, la concentration en uranium de l'eau de mer passerait à 3,1 µg/l pendant environ 30 jours, avant de redescendre rapidement à la concentration normale. Le niveau de radioactivité de la cargaison ne la classe pas dans les substances radioactives. Enfin, la radioactivité d'un sol granitique est de 8 000 Bq/kg, celle de l'acide de 4 400 Bq/kg.

La sécurisation de l'épave

Pompage des hydrocarbures

Le principe retenu consiste à pomper les hydrocarbures (IFO 180 et lubrifiants), qui sont tous situés dans la partie arrière du navire.

Il s'agit d'une quarantaine de tonnes, correspondant aux caisses techniquement accessibles. Il est rappelé que les soutes à combustible principales du navire étaient vides au moment de l'accident.

Le chimiquier

Les services hydrographiques britanniques, chargés de la cartographie de la zone, ont constaté que la coque de l'*Ece* ne présentait aucun danger pour la navigation. Celle-ci restera en l'état, sans intervention particulière. Une colonne d'eau libre de 45 mètres sépare en effet le chimiquier de la surface. La présence de l'*Ece* sera signalée sur les cartes marines.

Libération de l'acide

L'étude d'impact réalisée par les experts français et britanniques a montré qu'une libération

contrôlée et programmée de l'acide phosphorique était envisageable, pour éviter tout impact nocif. Elle sera conduite dans le milieu marin en ouvrant avec un robot télécommandé les panneaux d'accès à chacune des six cuves. Les simulations et les essais en laboratoire effectués par le *Cedre* et l'*Ifremer* ont en effet montré que l'impact dû à l'acide serait d'une part limité à quelques centaines de mètres autour de la coque, et d'autre part, qu'en quelques jours toutes traces mesurables auraient disparu.

Quelques semaines après le déversement contrôlé

La surveillance de la zone ainsi que le suivi scientifique de la qualité de l'eau seront poursuivis à un rythme adapté. Les dernières mesures effectuées sur la zone de l'*Ece* se situent dans la fourchette de la concentration naturelle moyenne des phosphates dans la zone qui est de l'ordre de 0,05 mg/L avec des fluctuations normales allant jusqu'à 0,1 mg/L, permettant ainsi une levée de l'interdiction de pêche et des activités nautiques dans la zone.

Exemples de déversements

(Base de données BARPI)

Déversement d'acide phosphorique à MUGRON (France, 06/05/2005)

Une remorque transportant 3 000 litres d'engrais liquide, attelée à un tracteur agricole, se renverse dans une montée. Un périmètre de sécurité est mis en place et les pompiers effectuent des reconnaissances, équipés de masques ARI. Environ 1 000 litres de produit à base d'acide phosphorique se déversent dans le réseau d'eau pluviale. Un salon de coiffure et une maison sont évacués (quatre personnes), la circulation est interrompue sur la D3 dans les deux sens. Les secours répandent des produits absorbants et la remorque accidentée est évacuée.

Déversement d'acide phosphorique à LAKELAND (USA, 29/09/2004)

Une fabrique d'engrais rejette 15 000 m³ d'eaux acides dans l'environnement. L'utilisation de phosphogypse dans l'industrie des engrais phosphatés produit du gypse et de l'acide phosphorique conduisant à l'obtention de superphosphate triple. L'accident se produit le week-end après le passage de l'ouragan Jeanne durant lequel plus de 30 cm de pluie s'abattent sur l'usine. Le niveau d'eau était déjà élevé dans le réseau des eaux de process après les intempéries dues aux ouragans Charley et Frances. La pluie entraîne donc le débordement des eaux de process qui charrient une faible quantité d'acide phosphorique depuis le stock de gypse vers l'usine. Le trop plein se déverse alors dans le bassin adjacent contenant les eaux d'orage et dans d'anciennes mines de phosphate situées autour du site. Les eaux acides s'écoulent dans les fossés et puits de l'ancien site minier. Les employés construisent des barrages et tentent de contenir la pollution dans cette zone afin de la neutraliser avant qu'elle ne rejoigne la rivière Peace River. Des prélè-

vements réalisés dans un périmètre de 4 km autour de l'usine ne montrent pas de concentrations significatives en acide. Un responsable du service de protection de l'environnement de Floride (*Florida Department of Environmental Protection*) annonce que la pollution est contenue et que toute atteinte à l'environnement est évitée. Les autorités craignent cependant que des effluents acides aient emprunté une canalisation de drainage des mines non obturée. Un à deux mois d'investigations sont nécessaires pour déterminer s'il y a pollution de l'environnement. C'est le deuxième accident en un mois impliquant cette compagnie. À Riverview, trois semaines auparavant, 265 000 m³ d'eaux acides s'étaient déversés dans un ruisseau menant à Hillsborough Bay, à la suite d'une rupture de digue. Les industriels doivent donc veiller à retenir les eaux de ruissellement de pluie des stocks de gypse qui se chargent en acide phosphorique. L'organisme gouvernemental de l'environnement envisage de renforcer la réglementation de la gestion des stocks de gypse et des eaux de ruissellement.

Déversement sur sol à BLOIS (France, 20/07/2004)

Huit cents litres d'acide phosphorique provenant d'un conteneur de 1 000 litres se répandent sur le sol. La flaque est recouverte de sable et de produits absorbants.

Déversement à quai dans le port LE TREPORT (France, 28/07/2003)

Une fuite d'acide phosphorique concentré à 75 % se produit sur un pipeline dans une usine de fabrication d'engrais. Deux cents litres d'acide se déversent sur le quai et pour une partie, dans le bassin du port. La circulation sur le quai est interrompue. La fuite est étanchée et l'acide déversé est neutralisé par le personnel

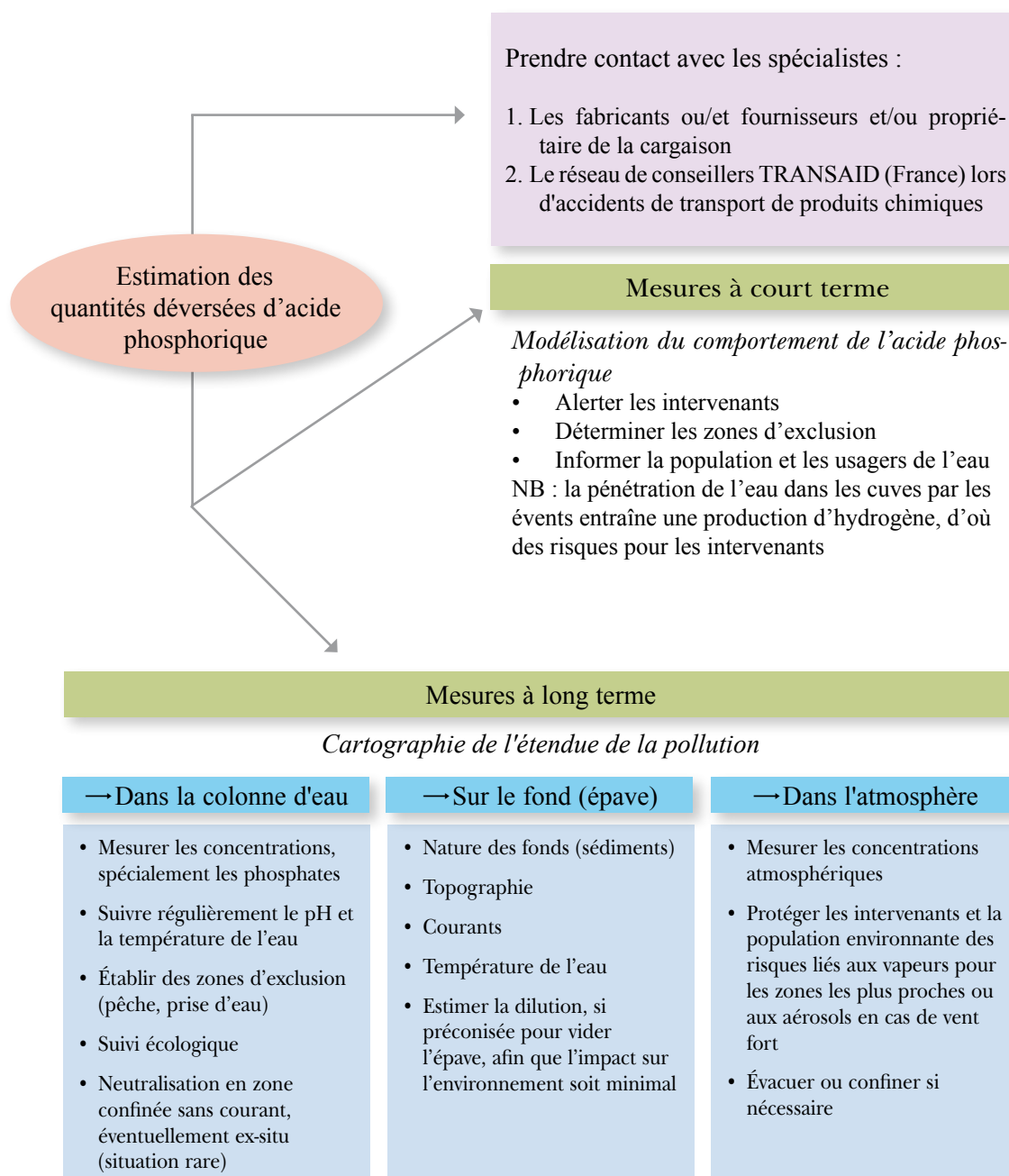
de l'usine au moyen, sur le sol, de carbonate de sodium et, dans l'eau, de carbonate de sodium, de phosphate naturel et de chlorate de potassium. Les mesures effectuées montrent une pollution de l'eau du bassin sur 200 mètres, le pH mesuré est de 9 en surface et de 7 en profondeur.

Déversement dans un canal à OTTMARSHEIM (France, 20/02/1993)

Une fausse manœuvre lors de travaux d'entretien (non fermeture d'une vanne) entraîne le déversement accidentel durant 5 heures de 30 tonnes d'acide phosphorique dans le Grand Canal d'Alsace, affluent du Rhin. L'acide phosphorique se dilue dans 60 000 m³ d'effluents de refroidissement avant d'être dispersé dans le cours d'eau. Aucune conséquence n'est observée sur l'environnement.

Recommandations relatives à l'intervention

Schéma d'action en cas de déversement



D3

L'intervention est-elle possible? (CEFIC, 2005 ; CANUTEC, 2008)

Si un incident se déclare (navire, camion, stockage...), par mesure de prévention immédiate, isoler dans un rayon minimum de 50 mètres pour un liquide et de 25 mètres pour un solide, autour du site de déversement ou de la fuite.

L'intervention sera possible en prenant les précautions mentionnées ci-après :

- l'acide phosphorique peut se trouver en contact avec de l'eau : soit directement dans la mer ou tout autre plan d'eau, ce qui diluera rapidement les concentrations en acide et limitera le dégagement de chaleur ; soit au niveau de cuves de transport ou de stockage. La réaction peut être dangereuse dans le cas où l'acide est très concentré. En effet, c'est une réaction exothermique, avec des risques de projections de liquide (mélange eau et acide). L'acide, à chaud ou en présence d'humidité et d'eau, peut réagir avec l'acier d'une coque, d'une citerne ou d'une cuve et créer un dégagement d'hydrogène. Chauffé, l'acide entraîne l'apparition de fumées corrosives et irritantes.
- l'approche du lieu de l'accident doit se faire au vent du déversement ou du sinistre, en se munissant d'Équipements de Protection Individuelle (EPI). Il est judicieux de réduire au minimum le nombre des intervenants dans la zone à risque.
- mettre en œuvre des brouillards d'eau s'il y a un risque de production d'hydrogène.
- théoriquement, il est possible de neutraliser l'action de l'acide phosphorique dans les eaux peu profondes et en volume limité, à l'aide de bicarbonate de soude. D'après les tests effectués par le *Cedre*, le comportement de l'acide serait une lente disso-

lution lorsqu'il n'y a pas d'agitation et un étalement sur le fond lorsque l'eau est peu profonde.

Mesures d'urgence en cas de fuite ou de déversement (CEFIC, 2005 ; CANUTEC, 2008)

Interdire l'accès au lieu de l'accident ainsi que l'usage des eaux polluées. Signaler la mention « CORROSIF ».

- Se munir d'un équipement de protection respiratoire et faciale ainsi que d'une combinaison anti-acide.
- Arrêter ou réduire l'écoulement si cela ne présente aucun risque.
- Éviter tout contact direct avec le produit et éviter l'inhalation des aérosols.
- Utiliser du matériel anti-déflagrant.

Mesures d'urgence en cas d'incendie d'une cuve ou d'un conteneur citerne (CEFIC, 2005 ; CANUTEC, 2008)

Refroidir les récipients/réservoirs par pulvérisation d'eau.

- Rabattre les gaz/fumées/poussières par eau pulvérisée.
- Ne pas utiliser le jet bâton pour l'extinction.
- Prohiber toute source d'étincelles et d'ignition. Ne pas fumer.
- Veiller à ne pas verser de l'eau dans les conteneurs d'acide.
- Les agents extincteurs pouvant être employés dépendront des produits impliqués dans l'incendie. Dans certains cas l'utilisation d'émulseurs peut être envisagée, ou pour un petit feu, utiliser du gaz carbonique ou de la poudre chimique.

Si on ne dispose que d'eau, l'utiliser uniquement sous forme de brouillard.

Techniques de lutte

Lutte contre les déversements

(FICHE RÉFLEXE D'INTERVENTION ANTIPOLLUTION "PRODUITS DANS LA COLONNE D'EAU ET SUR LE FOND : LIQUIDES SOLUBLES ET COULANTS", FICHE GUIDE N°3 : "LUTTE EN MILIEU AQUATIQUE", FICHES STRATÉGIES ET MOYENS N°4, 5, 8, 9, 13. CEDRE, 2004)

Sur le sol

Il s'agit d'intervenir le plus rapidement possible afin d'empêcher toute eau polluée d'atteindre un égout ou un cours d'eau. La technique consiste à confiner le déversement d'acide avec des barrages de terre, sable ou autres matériaux ou à le dévier vers une surface imperméable.

En eaux intérieures

Puisque l'acide est très soluble dans l'eau, il sera difficile de lutter contre la pollution accidentelle de l'eau. Si possible, il faut dévier les eaux polluées immédiatement après le déversement pour un stockage et un traitement ultérieur. S'il n'est pas possible de dévier les eaux polluées, un moyen de lutte consistera à diluer l'acide ; cette dilution peut survenir de façon naturelle (cas d'un petit cours d'eau pollué se déversant dans un plus grand cours d'eau au débit plus important). Une surveillance du pH du milieu aquatique, de la concentration en phosphate et de la température est nécessaire lors d'un déversement d'acide.

Sur un plan d'eau sans courant et peu profond

Il est nécessaire de fermer les prises d'eau et de surveiller régulièrement l'évolution du pH, de la concentration en phosphate et de la température. Un pompage de la masse d'eau polluée peut être envisagé, suivi d'un traitement de cette eau dans une unité de traitement adaptée. On peut aussi éviter les zones d'accumulation d'acide en favorisant la dilution (brassage de la masse d'eau au moyen de lances incendie par exemple).

En mer

Il est important de stopper la fuite et l'écoulement vers le milieu aquatique si cela est possible et sans danger. Il faut tenir compte, d'une part, de la dilution naturelle lors d'un déversement dans l'océan et, d'autre part, de la capacité de l'eau de mer à tamponner le milieu lors d'un rejet d'acide. Une surveillance du milieu par des mesures régulières de pH et de température est à mettre en place. Faire attention aux projections de liquide en suspension dans l'air, dues au mélange acide et eau. En cas de mauvais temps, les aérosols acides peuvent être transportés par le vent sur des distances importantes.

Nota : sauf dans des cas très limités (darses de petite taille et sans courant), il n'est pas possible de récupérer l'eau polluée.

Si le pompage, même partiel, est réalisé, une neutralisation des eaux polluées est possible. Cette neutralisation consiste à ramener le pH de la masse d'eau polluée le plus près possible de sa valeur habituelle hors pollution. Elle peut être effectuée par deux méthodes : dilution naturelle dans une grande masse d'eau (déversement en pleine mer), ou ajout d'agent neutralisant tel que le bicarbonate de sodium (NaHCO_3). Cette seconde possibilité n'est réalisable que pour de petites ou moyennes pollutions compte tenu de la quantité d'agent nécessaire (2 à 3 fois le poids du produit déversé). L'ajout d'agent s'effectue par une lance d'incendie ou par un épandage direct à partir du contenant.

Enfin, il est intéressant et utile pour l'intervention de pouvoir connaître le comportement de l'acide phosphorique dans la colonne d'eau ; cette modélisation se réalise avec un logiciel de simulation de déversement de produit chimique tel que CHEMMAP (voir C2).

Transbordement

- Le déchargement d'un réservoir d'acide phosphorique doit s'effectuer avec beaucoup de précautions. Prévoir des réservoirs de stockage de l'acide ou de l'éventuel mélange acide-eau, ainsi que des pompes en inox type 316, fonte au chrome ou en acier revêtu (butyl ou équivalent).
- L'approche du lieu de l'avarie ainsi que l'intervention doivent se faire au vent, en faisant attention aux éventuelles projections de liquide et en se munissant d'appareils respiratoires et de vêtements étanches aux produits chimiques.
- Si de l'hydrogène est formé, l'allègement des cuves peut se faire par pompage et par refoulement au moyen d'un gaz inerte, comme l'azote. L'inertage des cuves est indispensable avant tout pompage.

Choix des Équipements de Protection Individuelle (EPI)

Assurer une protection maximale en cas de concentrations fortes ou inconnues d'acide phosphorique dans l'atmosphère

Sélection des respirateurs (CCHST, 1998)

À titre indicatif, pour les canadiens :

- Jusqu'à 25 mg/m³ : respirateur à adduction d'air (SAR), en mode débit constant.
- Jusqu'à 50 mg/m³ : Respirateur avec masque facial muni de filtre(s) à particules de haute efficacité ; ou Appareil de Protection Respiratoire Autonome (APRA) avec masque facial ; ou SAR avec masque facial.
- Jusqu'à 1 000 mg/m³ : APRA à pression positive avec masque facial.
- Concentrations supérieures à l'IDLH (> 1 000 mg/m³) : APRA à pression positive avec masque facial ; ou SAR à pression positive avec masque facial et APRA auxiliaire à pression positive.

Dans le cas où les concentrations sont inconnues :

- **Évacuation** : Respirateur avec masque facial muni de filtre(s) à particules de haute efficacité ; ou APRA de type évacuation.

En France, la priorité est donnée à l'utilisation d'ARI (Appareil Respiratoire Isolant) intérieurs ou extérieurs. Dans le cas de possibilité de vapeurs acides, l'ARI intérieur est recommandé.

Sélection des vêtements de protection

(CCHST, 1998)

Dans la majorité des cas, il est nécessaire de porter une combinaison anti-acide ainsi que des lunettes de protection contre les produits chimiques. Il peut aussi être nécessaire de porter un écran facial, des gants de protec-

tion contre les produits chimiques, salopette, bottes et/ou autres vêtements de protection résistants. Il doit y avoir une douche de sécurité et/ou une fontaine oculaire dans le voisinage immédiat des lieux de travail.

Gants préconisés : Linear Low Density Polyéthylène (LLDPE). Un test de dégradation n'a pas été effectué pour ce produit chimique. Toutefois, compte tenu des résultats obtenus au test de dégradation par des composés similaires, le score de dégradation devrait être bon ou excellent. Le temps de perméation est supérieur à 480. La perméabilité est excellente, 0 à 1/2 goutte de produit/heure passe à travers le gant.

Conseils d'utilisation en situation de déversement (FINGAS M., 2000)

- Les Appareils de Protection Respiratoire Autonome (APRA) à circuit ouvert, sous pression à la demande, représentent la meilleure protection. Leur facteur de protection est d'environ 10 000 (ex : VLE = 0,7 ppm, protection jusqu'à 7 000 ppm d'acide phosphorique dans l'air ambiant).
- Utiliser un APRA pour affronter une situation de déversement où les concentrations sont inconnues.
- On peut utiliser un respirateur à adduction d'air filtré lorsque la situation est stable, que la concentration de substance chimique n'approche pas une valeur IDLH et qu'il est improbable qu'elle s'élève.
- Attention : certaines caractéristiques du visage comme une cicatrice, un visage étroit ou la pilosité (ex : la barbe) peuvent empêcher un bon ajustement du masque et diminuent le niveau de protection.

- Par temps chaud : une sudation excessive entraîne une mauvaise étanchéité du joint entre le visage et la peau.
- Par temps froid : une formation de glace sur le régulateur, de buée sur le hublot sont possibles.
- Attention : les verres correcteurs ordinaires ne peuvent pas être portés à l'intérieur du masque, il existe des montures spéciales qui s'adaptent au masque facial. Les lentilles peuvent désormais être portées puisque les nouveaux modèles permettent les échanges de gaz et de la sorte ne sèchent pas et ne collent pas au globe oculaire.
- Il est recommandé d'effectuer des essais d'ajustement pour les nouveaux utilisateurs de masque et des essais réguliers pour les autres utilisateurs.

Mesures à prendre après utilisation des EPI en situation de déversement

(FINGAS M., 2000)

- Décontaminer les bottes après intervention. On peut utiliser un pédiluve et un

détergent doux. Ne pas oublier de traiter l'eau souillée.

- Décontaminer les gants séparément des bottes dans un seau avec un détergent doux.
- Ne réutiliser une combinaison que si elle a été nettoyée au préalable.

Temps de perméation au travers de différentes étoffes (CCHST, 1998)

- Usage recommandé (résistance à la pénétration supérieure à 8 heures) : caoutchouc butyle, caoutchouc naturel, néoprène, caoutchouc nitrile, polyéthylène, polychlorure de vinyle, Viton, Saranex.
- Usage non recommandé (résistance à la pénétration inférieure à 1 heure) : Alcool de Polyvinyle (PVA)

Appareils de mesure et traitement des déchets

Méthodes de détection et de détermination dans l'eau

pH-mètre, thermomètre.

Méthodes de détection et de détermination dans l'air (INRS, 1997)

- Prélèvement par barbotage dans une solution alcaline ou par pompage à travers une membrane cellulosique, suivi d'une détermination colorimétrique d'un complexe bleu de molybdène.
- Prélèvement sur tube de gel de silice, dosage par chromatographie ionique après désorption par l'éluant.
- Prélèvement sur filtres PVC (aérosols) associés à des filtres cellulosiques imprégnés de carbonate de sodium (polluants gazeux), dosage par chromatographie ionique.

Toutes ces méthodes prennent en compte la totalité des ions phosphate.

Adresses pour le traitement des déchets industriels spéciaux en France

S'informer auprès des DRIRE (déchets solides), des Agences de l'Eau (déchets liquides) ou auprès des sociétés d'élimination spécialisées.

Pour la gestion des déchets industriels se référer à l'ADEME (Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) à l'adresse suivante :

[<http://www.ademe.fr> – Rubrique déchets]
ou par téléphone : 02 99 85 87 00

Un annuaire de recherche d'acteurs de traitement de déchets par déchets admis est disponible sur le site du SINOE (Système

d'Information et d'Observation de l'Environnement de l'ADEME) à l'adresse suivante : [<http://www.sinoe.org/recherche/rechDechetAdmis.php>].

Les entreprises susceptibles de traiter ce type de déchets sont répertoriées aux adresses suivantes :

- [<http://www.eau-loire-bretagne.fr> - Saisir dans le moteur de recherche « centres homologués » puis cliquer sur « déchets dangereux » puis « documents de travail : liste nationale 2008 des centres homologués et référencés »]
- [<http://www.kompass.fr>]

Complément d'information

- Glossaire ————— **E1**
- Sigles et acronymes ————— **E2**
- Adresses Internet utiles ————— **E3**
- Bibliographie ————— **E4**

Glossaire

Acute Exposure Guideline Level (AEGLs)

Définis par le National Research Council's Committee on Toxicology (USA), les AEGLs sont trois concentrations au-dessus desquelles la population générale pourrait ressentir certains effets. Les trois niveaux d'AEGL sont donnés pour cinq temps d'exposition : 10, 30 min, 1, 4 et 8 heures.

AEGL 1 : Concentration dans l'air d'une substance au-dessus de laquelle la population générale, y compris les individus sensibles, pourrait éprouver un malaise notable, des irritations, ou certains effets asymptomatiques. Cependant, les effets sont passagers et réversibles dès la cessation de l'exposition.

AEGL 2 : Concentration dans l'air d'une substance au-dessus de laquelle la population générale, y compris les individus sensibles, pourrait éprouver des effets défavorables irréversibles, sérieux, durables ou pouvant altérer la capacité de s'échapper.

AEGL 3 : Concentration dans l'air d'une substance au-dessus de laquelle la population générale y compris les individus sensibles, pourrait éprouver des effets représentant un danger pour la vie, pouvant aller jusqu'à la mort.

Adsorption

Augmentation de la concentration d'une substance dissoute à l'interface d'une phase condensée et d'une phase liquide sous l'influence de forces de surface. L'adsorption peut aussi se produire à l'interface d'une phase condensée et d'une phase gazeuse.

Aérosol

Ensemble de particules, solides ou liquides, en suspension dans un milieu gazeux.

Bioaccumulation

Rétention sans cesse croissante d'une substance dans les tissus d'un organisme tout au long de son existence (le facteur de bioaccumulation augmente sans cesse).

Bioamplification

Rétention d'une substance dans les tissus à des teneurs de plus en plus élevées au fur et à mesure que l'on s'élève dans la hiérarchie des organismes de la chaîne alimentaire.

Bioconcentration

Rétention d'une substance dans les tissus d'un organisme au point que la teneur des tissus en cette substance dépasse la teneur du milieu ambiant en cette substance, à un moment donné de la vie de cet organisme.

Bioconcentration Factor (BCF)

Le facteur de bioconcentration désigne le rapport entre la concentration du composé chimique dans l'organisme vivant et celle dans le milieu (eau/air/sol). Ce facteur permet d'établir la bioaccumulation.

Biotransformation

Transformation biologique de substances entrant dans un organisme vivant grâce à des processus enzymatiques.

Boiling Liquid Expanding Vapour Explosion (BLEVE)

Vaporisation violente à caractère explosif consécutive à la rupture d'un réservoir contenant un liquide à une température significativement supérieure à sa température normale d'ébullition à la pression atmosphérique.

Coefficient de diffusion dans l'air (et dans l'eau)

Constante décrivant le mouvement de la substance dans la phase gazeuse (ou liquide) en réponse à une différence de concentration dans la phase gazeuse (ou liquide).

Coefficient de partage carbone organique/eau (Koc) (pour les substances organiques)

Rapport entre la quantité adsorbée d'un composé par unité de masse de carbone organique du sol ou du sédiment et la concentration de ce même composé en solution aqueuse à l'équilibre.

Coefficient de partage n-octanol/eau (Kow)

Rapport des concentrations d'équilibre d'une substance dissoute dans un système à deux phases constituées d'octanol et d'eau qui ne se mélangent pratiquement pas.

Concentration Efficace 50 (CE₅₀)

Concentration provoquant l'effet considéré (mortalité, inhibition de croissance...) pour 50 % de la population considérée pendant un laps de temps donné.

Concentration médiane létale (CL₅₀)

Concentration d'une substance déduite statistiquement qui devrait provoquer au cours d'une exposition ou après celle-ci, pendant une période définie, la mort de 50 % des animaux exposés pendant une durée déterminée.

Constante de Henry

Valeur représentant la volatilité d'une substance.

Densité relative

Quotient de la masse volumique d'une substance et de la masse volumique de l'eau pour une substance liquide, ou de l'air pour une substance gazeuse.

Densité de vapeur relative

Poids d'un volume de vapeur ou de gaz pur (sans air) comparativement à celui d'un volume égal d'air sec à la même température et à la même pression. Une densité de vapeur inférieure à 1 indique que la vapeur est plus légère que l'air et aura tendance à s'élever. Une densité de vapeur supérieure à 1 indique que la vapeur est plus lourde que l'air et aura tendance à se tenir et à se déplacer près du sol.

Dermatite/dermite

Inflammation de la peau.

Dose Journalière Admissible (DJA)

La dose journalière admissible est, pour l'homme, la quantité d'un produit pouvant être ingérée par l'organisme en un jour, et pendant toute une vie, sans que cela présente le moindre risque pour la santé de l'organisme.

Dose Journalière d'Exposition (DJE)

Dose (interne ou externe) de substance reçue par l'organisme rapportée au poids de l'individu et au nombre de jours d'exposition (dans le cas d'une substance non cancérigène) et au nombre de jours de la vie entière (dans le cas d'une substance cancérigène).

Emergency Response Planning Guidelines (ERPG)

L'AIHA (American International Health Alliance) a fixé en 1988 trois concentrations maximales en dessous desquelles une catégorie d'effets n'est pas attendue, pour une durée d'exposition d'une heure avec l'objectif de protéger la population générale

ERPG1 : concentration maximale d'une substance dans l'air en dessous de laquelle tous les individus pourraient être exposés pendant une heure sans ressentir autre chose que des effets transitoires ou sentir une odeur identifiable.

ERPG2 : concentration maximale d'une substance dans l'air en dessous de laquelle tous les individus pourraient être exposés pendant une heure sans ressentir ou développer des symptômes ou des effets sérieux ou irréversibles ou diminuer leurs capacités à se protéger.

ERPG3 : concentration maximale d'une substance dans l'air en dessous de laquelle la plupart des individus pourrait être exposée pendant une heure sans ressentir ou développer d'effets mortels.

Équipement de protection

Il s'agit de la protection respiratoire et de la protection physique de la personne. Des niveaux de protection comprenant à la fois les vêtements de protection et les appareils pour la protection

respiratoire ont été définis et acceptés par les organismes d'intervention tels que la Garde-Côtière des États-Unis, le NIOSH et le US EPA.

Niveau A : un ARI (Appareil Respiratoire Isolant) et des combinaisons entièrement étanches aux agents chimiques (résistant à la perméation).

Niveau B : un ARI (Appareil Respiratoire Isolant) et une tenue de protection contre les projections liquides (résistant aux éclaboussures).

Niveau C : un masque complet ou demi-masque respiratoire et un vêtement résistant aux produits chimiques (résistant aux éclaboussures).

Niveau D : vêtement couvre-tout sans protection respiratoire.

Facteur de bioconcentration (BCF)

Rapport de la teneur en une substance des tissus d'un organisme exposé (moins la teneur d'un organisme témoin) à la teneur en cette substance du milieu ambiant.

Immediately Dangerous to Life or Health (IDLH)

Valeur en dessous de laquelle un travailleur peut, sans recourir à une protection respiratoire et sans altération de ses capacités de fuite, se mettre en sécurité, en 30 minutes, dans le cadre d'une exposition brutale.

Limite Inférieure d'Explosivité (LIE) ou Lower Explosive Limit (LEL)

Concentration minimale du composé dans l'air au-dessus de laquelle les vapeurs s'enflamment.

Limite Supérieure d'Explosivité (LSE) ou Upper Explosive Limit (UEL)

Concentration maximale du composé dans l'air au-dessus de laquelle les vapeurs ne s'enflamment plus par manque d'oxygène.

Lowest Observed Effect Concentration (LOEC)

Concentration la plus basse à laquelle un effet est observé.

MARVS (Max Allowable Relief Valve Setting)

Désigne le tarage maximal admissible des soupapes de sûreté à pression d'une citerne à cargaison.

Minimum Risk Level (MRL)

Cette valeur est une estimation de l'exposition humaine journalière à une substance chimique qui est probablement sans risque appréciable d'effets néfastes non cancérigènes sur la santé pour une durée spécifique d'exposition.

Miscible

Matière qui se mélange facilement à l'eau.

MITI test

Test permettant de connaître la facilité d'un produit à se dégrader en phase aqueuse (aérobie).

Mousse

Produit formant une écume abondante. La couche de mousse absorbe la plupart des vapeurs, supprime physiquement les vapeurs, isole le produit chimique du rayonnement solaire et de l'air ambiant, ce qui diminue l'apport de chaleur, donc la vaporisation.

Narcotique

Qui assouplit, engourdit la sensibilité.

No Observed Effect Concentration (NOEC)

Concentration mesurée suite à des essais de toxicité chronique et pour laquelle aucun effet n'est observé. C'est-à-dire que la substance ne présente pas de toxicité chronique en dessous de cette concentration.

No Observed Effect Level (NOEL)

Dose la plus élevée d'une substance qui ne provoque pas de modifications distinctes de celles observées chez les animaux témoins.

Photooxydation

Oxydation d'un composé chimique obtenue par l'action de l'énergie lumineuse.

Point critique

Point auquel la température et la pression à laquelle les propriétés intensives du liquide et de la vapeur (densité, capacité calorifique, etc.) deviennent égales. Il s'agit de la température la plus élevée (température critique) et pression (pression critique) auxquelles une phase gazeuse et une phase liquide d'un composé donné peuvent coexister.

Point d'ébullition (mesuré à une atmosphère)

Température à laquelle un liquide commence à bouillir. Plus précisément, lorsque la température à laquelle la pression de vapeur saturante d'un liquide est égale à la pression atmosphérique standard (1 013,25 hPa). Le point d'ébullition mesuré dépend de la pression atmosphérique.

Point de fusion

Température à laquelle coexistent les états solide et liquide d'un corps. Le point de fusion est une constante d'une substance pure et est habituellement calculé sous pression atmosphérique normale (une atmosphère).

Point éclair

Température la plus basse à laquelle une substance dégage une vapeur qui s'enflamme ou qui brûle immédiatement lorsqu'on l'enflamme.

Polluant marin

Substance, objet ou matière, susceptible, lorsque relâché dans l'environnement aquatique, de causer de graves dommages à l'environnement.

Polymérisation

Ce terme décrit la réaction chimique généralement associée à la production des matières plastiques. Fondamentalement, les molécules individuelles du produit chimique (liquide ou gaz) réagissent entre elles pour former une longue chaîne. Ces chaînes peuvent servir à de nombreuses applications.

Pouvoir tampon

Capacité d'une solution à absorber une certaine quantité d'acide ou de base sans entraîner de forte variation de pH. En milieu marin, le pouvoir tampon est dû à l'équilibre dihydrogénocarbonate/carbonate.

Pression critique

Valeur maximum de pression pour laquelle la distinction entre gaz et liquide peut être faite.

Pression ou tension de vapeur

Pression partielle des molécules de gaz en équilibre avec la phase liquide pour une température donnée.

Produits de décomposition

Produits issus de la décomposition chimique ou thermique d'une substance.

Rugosité

Longueur définissant une zone de transfert entre la couche atmosphérique et la surface de contact. Cette longueur dépend de la taille moyenne des aspérités de la surface de contact et des paramètres atmosphériques près de la surface. Pour une mer calme, elle est de l'ordre de 0,02 cm à 0,06 cm.

Seuil des Effets Irréversibles (SEI)

Concentration pour une durée d'exposition donnée au-dessus de laquelle des effets irréversibles peuvent apparaître au sein de la population exposée.

Seuil des Effets Létaux (SEL)

Concentration pour une durée d'exposition donnée au-dessus de laquelle on peut observer une mortalité au sein de la population exposée.

Seuil olfactif

Concentration minimale de substance dans l'air ou dans l'eau à laquelle un nez humain peut être sensible.

Solubilité

Quantité de substance dissoute dans l'eau. Elle est fonction de la salinité et de la température.

Source d'ignition

Exemples de source d'ignition : la chaleur, une étincelle, une flamme, l'électricité statique et la friction. Il faut toujours éliminer les sources d'ignition, lors de manipulations de produits inflammables ou d'interventions dans des zones à risques (utiliser des pompes ou VHF anti-déflagrant).

Taux d'évaporation ou de volatilité

Le taux d'évaporation indique le rapport entre le temps qu'un produit met à s'évaporer et le temps qu'il faut à un produit de référence pour s'évaporer. Le taux varie en fonction de la nature du produit et de la température. L'éther diéthylique, par exemple, est le produit de référence pour lequel on possède le plus de données.

Température critique

Valeur de température, lors de l'ébullition, où il n'y a plus de transition franche entre l'état liquide et l'état gazeux.

Température d'auto-inflammation

Température minimale à laquelle les vapeurs s'enflamment spontanément.

Temporary Emergency Exposure Limits (TEEL)

Valeurs temporaires d'exposition lorsqu'il n'y a pas d'ERPG fixée :

TEEL 0 est la concentration seuil en dessous de laquelle une grande partie de la population ne ressentira pas d'effets sur la santé

TEEL 1 correspond à ERPG1 ;

TEEL 2 correspond à ERPG2 et

TEEL 3 correspond à ERPG3.

Tension superficielle

Constante exprimant la force due aux interactions moléculaires, s'exerçant à la surface d'un liquide au contact d'une autre surface (liquide ou solide) et qui affecte sa dispersion sur la surface.

Threshold Limit Value (TLV)

Teneur limite moyenne (pondérée en fonction du temps) à laquelle la majorité des travailleurs peut être exposée régulièrement à raison de 8 heures par jour, 5 jours par semaine, sans subir d'effets nocifs. Il s'agit d'une valeur définie et déterminée par l'ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists).

TLV-STEL : Concentrations moyennes pondérées sur 15 minutes qui ne doivent jamais être dépassées à aucun moment de la journée.

TLV-TWA : Valeurs moyennes pondérées sur huit heures par jour et quarante heures par semaine.

TLV-ceiling : Valeurs plafond ne devant jamais être dépassées, même instantanément.

Unconfined Vapor Cloud Explosion (UVCE)

Explosion d'un nuage ou d'une nappe de gaz ou vapeurs combustibles en milieu non confiné.

Valeur Limite d'Exposition (VLE)

Valeur plafond d'exposition mesurée sur une durée maximale de 15 minutes.

Valeur Moyenne d'Exposition (VME)

Valeur mesurée ou estimée sur la durée d'un poste de travail de 8 heures, elle est destinée à protéger les travailleurs des effets à long terme. La VME peut être dépassée sur de courtes périodes, à condition de ne pas dépasser la VLE, lorsqu'elle existe.

Vitesse de combustion

Vitesse à laquelle un corps soumis à l'action du feu brûle entièrement.

Vitesse de régression

Vitesse de diminution de l'épaisseur de la flaque de liquide en feu. Pour un liquide donné, la vitesse de régression est constante quelle que soit la surface de la flaque (diamètre de flaque supérieur à 2 mètres). La vitesse de régression permet d'estimer la durée totale d'un incendie, en l'absence de toute intervention.

ex : flaque de 1 000 mm d'épaisseur, vitesse de régression de 10 mm/min

→ durée de l'incendie = 1 000/10 = 100 minutes.

Sigles et acronymes

ACGIH	American Conference of Governmental Industrial Hygienists
ADN	Accords De Navigation
ADNR	Accord européen relatif au transport international des marchandises Dangereuses par voie de Navigation intérieure ("R" sur le Rhin)
ADR	Accords européens relatifs au transport international des marchandises Dangereuses par Route
AEGLs	Acute Exposure Guideline Levels
AFFF	Agent Formant un Film Flottant
AFSSA	Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments
AIHA	American International Health Alliance
ALOHA	Aerial Locations of Hazardous Atmospheres
APRA	Appareil de Protection Respiratoire Autonome
ARI	Appareil Respiratoire Isolant
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
AUV	Autonomous Underwater Vehicles
BCF	Bio Concentration Factor
BLEVE	Boiling Liquid Expanding Vapour Explosion
CAS	Chemical Abstracts Service
CE	Concentration Efficace
CEA	Commissariat à l'Energie Atomique
CEDRE	Centre de Documentation, de Recherche et d'Expérimentations sur les pollutions accidentelles des eaux
CEFIC	Conseil Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique
CHRIS	Chemical Hazards Response Information System
CIRC	Centre International de Recherche sur le Cancer
CL	Concentration médiane Létale
CME	Concentration Maximale d'Emploi
CSST	Commission de la Santé et de la Sécurité du Travail
CSTEE	Comité Scientifique sur la Toxicité, l'Écotoxicité et l'Environnement
CTE	Centre de Technologie Environnementale du Canada
DDASS	Direction Départementale des Affaires Sanitaires et Sociales
DDE	Direction Départementale de l'Équipement
DIPPR	Design Institute for Physical Properties
DIS	Déchets Industriels Spéciaux
DJA	Dose Journalière Admissible
DJE	Dose Journalière Efficace
DRASS	Direction Régionale des Affaires Sanitaires et Sociales
DRIRE	Direction Régionale de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement
ECB	European Chemicals Bureau
EFMA	European Fertilizer Manufacturers Association
EINECS	European Inventory of Existing Chemical Substances
EPA	Environmental Protection Agency
EPI	Équipement de Protection Individuelle
ERPG	Emergency Response Planning Guidelines
FDS	Fiche de Données de Sécurité
GPV	Grande Paroisse Azote
HSDB	Hazardous Substances Data Bank
IATA	International Air Transport Association
IBC	International Bulk chemical Code

ICSC	International Chemical Safety Cards
IDLH	Immediately Dangerous to Life or Health concentrations
IFREMER	Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la MER
IGC	International Code for the Construction and Equipment of Ships Carrying Liquefied Gases in Bulk
IMDG	International Maritime Dangerous Goods
IMO	International Maritime Organization
INCHEM	INternational CHEMical industries, Inc.
INERIS	Institut National de l'Environnement Industriel et des RISques
INRS	Institut National de Recherche et de Sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles
IPCS	International Programme on Chemical Safety
IPSN	Institut de Protection et de Sécurité Nucléaire
IUCLID	International Uniform Chemical Information Database
LIE	Limite Inférieure d'Explosivité
LLDPE	Linear Low Density PolyEthylene
LSE	Limite Supérieure d'Explosivité
MARPOL	MARine POLLution
MARVS	Max Allowable Relief Valve Setting
MCA	Maritime and Coastguard Agency
MEEDDAT	Ministère de l'Écologie, de l'Énergie, du Développement Durable et de l'Aménagement du Territoire
MP	Marine Pollutant
MRL	Minimum Risk Level
NIOSH	National Institute for Occupational Safety and Health
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration
NOEC	No Observed Effect Concentration
OCDE	Organisation de Coopération et de Développement Economique
OMI	Organisation Maritime Internationale
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
PEC	Predicted Effect Concentration
PID	Photolonisation Detector
PNEC	Predicted No-Effect Concentration - Concentration sans effets prévisibles sur l'environnement
ppm	partie par million
PVA	Alcool de PolyVinyle
PVC	Poly(Vinyl Chloride)
PVDC	Polychlorure de vinylidène
PVDF	Polyfluorure de vinylidène
REMPEC	Centre régional méditerranéen pour l'intervention d'urgence contre la pollution marine accidentelle
ROV	Remoted Operated Vehicle
SAR	respirateur à adduction d'air (<i>Supplied Air Respirator</i>)
SEBC	Standard European Behaviour Classification system of chemicals spilled into the sea
SEL	Seuil des Effets Létaux
SIDS	Screening Information DataSet
SINOE	Système d'Information et d'Observation de l'Environnement
TEEL	TEmporary Exposure Limits
TGD	Technical Guidance Document
TLV-ceiling	Threshold Limit Values - ceiling
TLV-STEL	Threshold Limit Values - Short Term Exposure Limit
TLV-TWA	Threshold Limit Values - Time Weighted Average

TNO	Toegepast - Natuurwetenschappelijk Onderzoek (Pays-Bas) Nom anglais : the Netherlands Organisation for Applied Scientific Research
TRANSAID	Organisation d'assistance mise au point entre l'Union des Industries Chimiques et la Sécurité Civile
TROCS	Transport of Chemicals Substances - Base de données conçue par le REMPEC
UIISC	Unité d'Instruction et d'Intervention de la Sécurité Civile
US EPA	United States Environmental Protection Agency
UVCE	Unconfined Vapor Cloud Explosion
VHF	Very High Frequency
VLE	Valeur Limite d'Exposition
VLEP	Valeur Moyenne d'Exposition
VME	Valeur Limite d'Exposition Professionnelle
v/v	volume à volume
ZDO	Zone de Défense Ouest

Adresses Internet utiles

Accord de Bonn, Système européen de classification, [en ligne],

Disponible sur <http://www.bonnagreement.org>

Cedre (Centre de Documentation, de Recherche et d'Expérimentations sur les pollutions accidentelles des eaux), [en ligne],

Disponible sur <http://www.cedre.fr>

CEFIC (Conseil Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique), [en ligne],

Disponible sur <http://www.ericards.net>

CHRIS (Chemical Hazards Response Information System), [en ligne],

Disponible sur <http://www.chrismanual.com/findform.htm>

CSST (Commission de la Santé et de la Sécurité du Travail), [en ligne],

Disponible sur <http://www.reptox.csst.qc.ca>

ECB (European Chemicals Bureau), [en ligne],

Disponible sur <http://ecb.jrc.it>

EFMA (European Fertilizer Manufacturers Association), [en ligne],

Disponible sur <http://www.efma.org>

GPN, [en ligne],

Disponible sur <http://www.gpn.fr>

HSDB (Hazardous Substances DataBank), [en ligne],

Disponible sur <http://toxnet.nlm.nih.gov>

ICSC (International Chemical Safety Cards), [en ligne],

Disponible sur <http://www.cdc.gov/niosh/ipcs/french.html>

IFA (International Fertilizer Industry Association), [en ligne],

Disponible sur <http://www.fertilizer.org>

INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité), [en ligne],

Disponible sur <http://www.inrs.fr>

NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health), [en ligne],

Disponible sur <http://www.cdc.gov/niosh>

NPI (National Pollutant Inventory), [en ligne],

Disponible sur <http://www.npi.gov.au>

TRANSPORT CANADA, CANUTEC - Guide des mesures d'urgence 2008, [en ligne],

Disponible sur <http://www.tc.gc.ca/canutec/fr/guide/guide.htm>

Bibliographie

Documents

Biofax. *Data sheet 194/70.* Northbrook, IL: Biofax Industrial Bio Test Laboratories, 1970.

CEDRE. *Acide Phosphorique.* Plouzané : Cedre, 1990. 29 p. (Mini-guide d'intervention et de lutte face au risque chimique).

CEDRE. *Fiche réflexe d'intervention antipollution « produits dans la colonne d'eau et sur le fond : liquides solubles et coulants », fiche guide n°3 : « lutte en milieu aquatique », fiches stratégies et moyens n°4, 5, 8, 9, 13.* Brest : Cedre, 2004

Environnement Canada (Service de la protection de l'environnement). *L'acide phosphorique.* Ottawa : Environnement Canada, 1985. 70 p. (ENVIROGUIDE)

FIGAS, M. Equipements de protection personnelle contre les déversements de substances dangereuses. *Bulletin de la lutte contre les déversements*, Janvier-Décembre 2000, vol. 25. 14 p.

Grande Paroisse. *Fiche de données de sécurité (FDS) : Acide phosphorique.* 2002. 6 p. (FDS 1153).

INRS. *Acide phosphorique.* Paris : INRS, 1997. 3 p. (Fiche toxicologique, n°37)

MCA. *Chemical safety data sheet SD70: properties and essential information for safe handling and use of phosphoric acid.* Washington : Manufacturing Chemists Association, 1958. 113 p.

OMI. *Code maritime international des marchandises dangereuses.* Londres : OMI, 2006. 3 vol. 500 p., 369 p. et 419 p.

OMI. *The Revised GESAMP Hazard Evaluation Procedure for Chemical Substances Carried by Ships.* Londres : OMI, 2002. 121 p.

OMI. *MARPOL 73/78, Edition récapitulative de 2006 : Articles, protocoles, annexes et interprétations uniformes de la Convention internationale de 1973 pour la prévention de la pollution par les navires, telle que modifiée par le Protocole de 1978 y relatif.* Londres : OMI, 2006. 537 p.

OMI. *Recueil international de règles relatives à la construction et à l'équipement des navires transportant des produits chimiques dangereux en vrac (Recueil IBC).* Londres : OMI, 2007. 259 p.

SLACK A.V. *Phosphoric Acid vol. 1.* New-York : Marcel DEKKER, 1968. (Fertilizer Science and Technology Series).

TRANSPORT CANADA, DEPARTEMENT AUX TRANSPORTS DES ETATS-UNIS, SECRETARIAT AUX COMMUNICATIONS ET AUX TRANSPORT DU MEXIQUE. *Guide des mesures d'urgence 2008 (CANUTEK).* Ottawa : Edition du gouvernement du Canada, 2008. pp. 246 - 247.

Documents électroniques

Académie de Nancy. *Acide orthophosphorique.* (Page consultée en août 2008), [en ligne],
Disponible sur <http://www.ac-nancy-metz.fr/enseign/physique/chim/FDS/FDS06.htm>

Ansell. *Perméation chimique des matériaux : acide phosphorique (85 %).* (Page consultée en août 2008), [en ligne],
Disponible sur <http://www.anselleurope.com/industrial/index.cfm?chemical=!ASTM!269!0&lang=FR>

CCHST (Centre Canadien d'Hygiène et de Sécurité au Travail). *Réponses SST : acide phosphorique.* (Page consultée en août 2008), [en ligne],
Disponible sur http://www.cchst.ca/reponsesst/chemicals/chem_profiles/phosphoric/personal_pho.html

CHRIS (Chemical Hazards Response Information System). *Phosphoric acid.* (Page consultée en août 2008), [en ligne],
Disponible sur <http://www.chrismanual.com/P/PAC.pdf>

CSST (Commission de la Santé et de la Sécurité au Travail). *Acide phosphorique.* (Page consultée en août 2008), [en ligne],
Disponible sur http://www.reptox.csst.qc.ca/Produit.asp?no_produit=174&nom=Acide+phosphorique

ECB (European Chemicals Bureau). *Fiche d'informations EINECS (European Inventory of Existing Commercial chemical Substances) sur l'acide phosphorique.* (Page consultée en août 2008), [en ligne],
Disponible sur <http://ecb.jrc.it/IUCLID-Data-Sheet/7664382.pdf>

ICSC (International Chemical Safety Cards). *Fiches Internationales de Sécurité Chimique : acide phosphorique.* (Page consultée en août 2008), [en ligne],
Disponible sur <http://www.cdc.gov/niosh/ipcsnfrn/nfrn1008.html>

ANNEXES

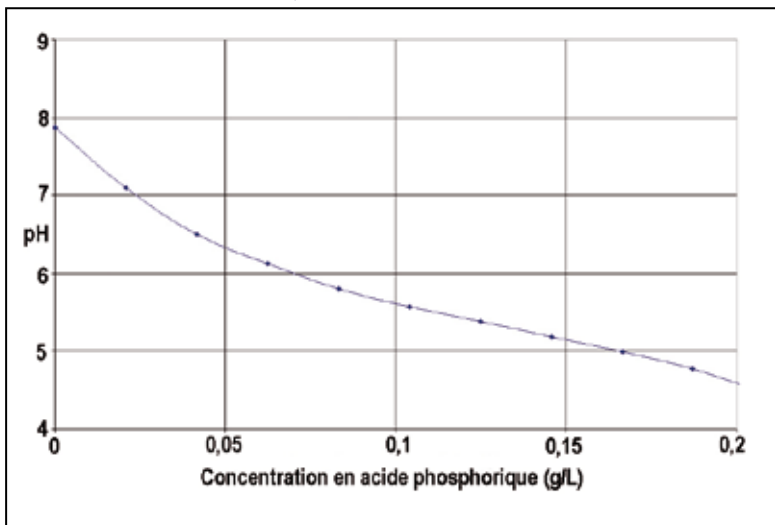
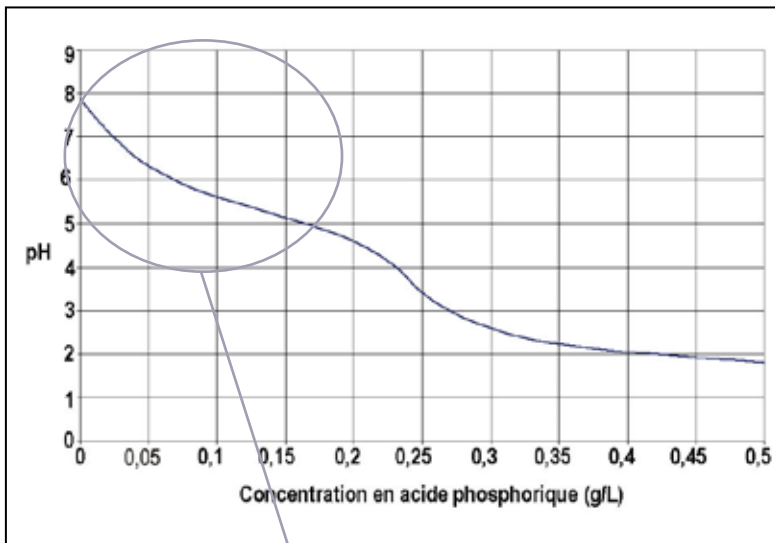
- Annexe 1 : Courbes expérimentales
- Annexe 2 : Synthèse et complément sur les données physiques et toxicologiques
- Annexe 3 : Fiche format fax
- Annexe 4 : Classification des substances liquides nocives

ANNEXE 1 : COURBES EXPERIMENTALES

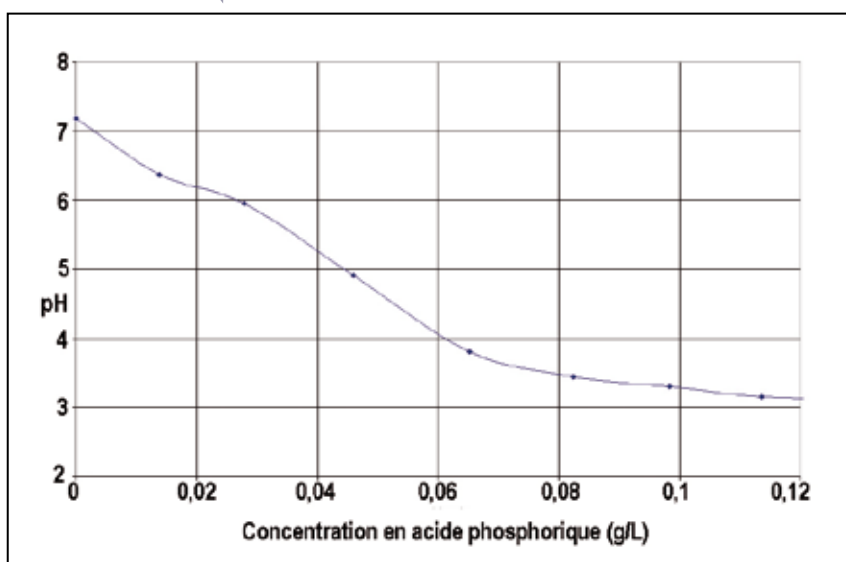
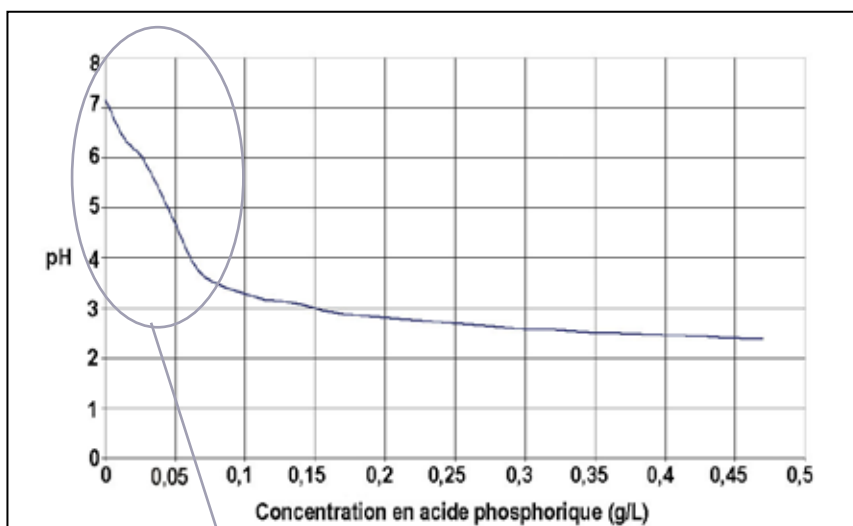
Valeurs de pH en milieu aquatique en fonction des valeurs de concentration en acide phosphorique déversé.

(Expérimentations réalisées au *Cedre* avec de l'acide phosphorique à 72 % et une quantité d'un litre d'eau)

- Eau de mer



- Eau douce



ANNEXE 2 : SYNTHÈSE ET COMPLÉMENT SUR LES DONNÉES PHYSIQUES ET TOXICOLOGIQUES

Classification

N°CAS : 7664-38-2
N°CE (EINECS) : 231-633-2
N°ONU : 1805
N° INDEX : 015-011-00-6
Classe : 8

Données physiques

Acide phosphorique pur (solide)

Masse molaire

98 g/mol

INRS, 1997

Températures importantes

Point d'ébullition : 260°C

NPI, 2004 ; INRS, 1997

Point de fusion : 42,4°C

NPI, 2004 ; INRS, 1997 ; ECB, 2000

Densité

Densité de vapeur : 3,4

NPI, 2004

Densité relative : 1,864 à 25°C

INRS, 1997

Pression/tension de vapeur

4 Pa à 20°C

16 Pa à 40°C

177 Pa à 80°C

INRS, 1997

487 Pa à 100°C

Acide phosphorique en solution à 75 %

État physique : liquide

Températures importantes

Point d'ébullition : 133°C

ECB, 2000 ; EFMA, 1996

Point de fusion (point de cristallisation) : - 17,5°C

EFMA, 1996 ; CSST, 2006 ; ECB, 2000

Température critique : non applicable

Densité

Densité relative (eau = 1) : 1,57 à 25°C

ECB, 2000 ; CSST, 2006 ; DEKKER, 1968

Densité de vapeur (air = 1) : 3,4

valeur indicative : peu de références disponibles

Solubilité

Solubilité eau de mer : 100 % (totalement miscible)

Solubilité eau douce : 100 % (totalement miscible)

Pression/tension de vapeur (20°C)

267 Pa (75 %)

EFMA, 1996

290 Pa (85 %)

CSST, 2006

Autres propriétés

pKa : pKa1 = 2,15

pKa2 = 7,09

HSDB, 2005

pKa3 = 12,32

Viscosité à 20°C : 24 cPo (75 %)

DEKKER, 1968

Seuil olfactif dans l'air : inodore

pH < 1

EFMA, 1996

Données toxicologiques

Les solutions concentrées d'acide phosphorique sont responsables de lésions sévères des tissus avec lesquels elles entrent en contact, alors que les solutions diluées d'acide phosphorique ne sont que modérément irritantes. L'intensité et la nature des lésions provoquées dépendent de la concentration et de la durée d'exposition.

Valeurs toxicologiques seuils

Valeurs d'exposition professionnelle

VME (France)/VLEP 8 heures : 1 mg/m ³	code du travail, arrêté du 30 juin 2004
VLE (France)/VLEP court terme : 2 mg/m ³	code du travail, arrêté du 30 juin 2004
TLV TWA (ACGIH) : 1 mg/m ³	EFMA, 1996 ; ICSC, 2000

Valeurs de gestion des risques pour la population (ICSC, 2000)

IDLH :	1 000 mg/m ³	NIOSH, 2005
TLV STEL (ACGIH) :	3 mg/m ³	EFMA, 1996
TEEL 0 :	1 mg/m ³	
TEEL 1 (ERPG 1) :	3 mg/m ³	US DEPARTMENT OF ENERGY'S CHEMICAL SAFETY PROGRAM, 2005
TEEL 2 (ERPG 2) :	5 mg/m ³	
TEEL 3 (ERPG 3) :	500 mg/m ³	

Effets spécifiques

Effets cancérogènes : non classé cancérogène par l'ACGIH

Génotoxicité : n'est pas considéré comme génotoxique

Effets mutagènes : classé non mutagène

Toxicité générale

Toxicité humaine aiguë

- par inhalation : cause une grave irritation des voies respiratoires supérieures accompagnée d'une toux, de brûlures, d'une gêne respiratoire et d'un risque de coma. Peut provoquer une irritation susceptible d'occasionner une congestion pulmonaire par produit chimique et un œdème pulmonaire.
- par ingestion : provoque des douleurs aiguës, des nausées, des vomissements, des diarrhées. Il y a aussi risque d'hémorragie des voies digestives, pouvant causer une corrosion et une destruction permanente des tissus de l'œsophage et des voies digestives.
- par contact cutané : tout contact avec le liquide est corrosif et cause de graves brûlures, des rougeurs et une ulcération.
- par contact oculaire : risque de lésions cornéennes irréversibles. Le contact avec le liquide est corrosif pour les yeux et cause de graves brûlures.

Toxicité humaine chronique

L'inhalation prolongée risque de causer une inflammation des voies respiratoires et des lésions pulmonaires. Le contact cutané prolongé ou répété peut provoquer une dermatite. Le contact oculaire prolongé ou répété peut entraîner une conjonctivite.

Données écotoxicologiques

Ecotoxicité aiguë (ECB, 2000)

Poisson (<i>Lepomis macrochirus</i>)	CL ₅₀ (96 h)	=	pH entre 3,25 et 3,0
Poisson (<i>Gambusia affinis</i>)	CL ₅₀ (96 h)	=	pH entre 3,5 et 3
Crustacés (<i>Daphnia magna</i>)	CE ₅₀ (12 h)	=	pH 4,6
Crustacés (<i>Daphnia pulex</i>)	CE ₅₀ (12 h)	=	pH 4,1
Crustacés (<i>Gammarus pulex</i>)	CL ₅₀ (12 h)	=	pH 3,4
Bactéries aquatiques	CE ₅₀ = pH 2,55	=	270 mg/L

Écotoxicité chronique

Teneur limite en phosphore total recommandée afin d'éviter un développement indésirable d'algues : 0,1 mg/L.

Remarques complémentaires

Une augmentation de l'acidité du milieu peut entraîner des effets sublétaux sur les poissons tels qu'un arrêt de la reproduction, des modifications du taux de croissance et des déformations du squelette. L'acidité peut aussi être directement toxique pour les poissons. Un pH inférieur à 3 provoque la coagulation du mucus des branchies, ce qui se traduit par une anoxie ou une insuffisance respiratoire. Pour un pH légèrement plus élevé, la mortalité des poissons est due à une diminution des ions chlorure et des ions sodium et également à une augmentation des ions hydrogène dans le sang. Cependant, la toxicité peut être attribuée aux anions ainsi qu'à une augmentation de l'acidité du milieu. Une étude comparative a montré que l'acide sulfurique est le plus toxique pour les poissons, tandis que les acides nitrique et chlorhydrique sont plus modérés et, enfin, l'acide phosphorique est le moins toxique. Les différentes toxicités de ces acides peuvent être dues aux anions produits lors des dissociations des acides, mais des études complémentaires sont nécessaires pour tirer des conclusions définitives.

- Alkahem, H.F. Effect of different acids on the freshwater fish, *Aphanius dispar*. *J. Biol. Sci. Res.* Vol. 20, n° 3, 1989, p. 537-545

- Ellgaard, E.G. ; Gilmore, J.Y. Effects of different acids on the bluegill sunfish, *Lepomis macrochirus* Rafinesque. *J. Fish Biol.* Vol. 25, n°2, 1984, p. 133-137

PNEC(Predicted No-Effect Concentration - Concentration sans effet prévisible sur l'environnement).

Aucune PNEC n'a pu être dérivée puisque le pouvoir tampon, le pH et sa fluctuation sont très spécifiques de l'écosystème considéré. Pour estimer l'effet d'un déversement d'acide phosphorique, le changement de pH de l'eau de réception devrait être calculé ou mesuré. **On considère que la variation d'une unité pH pourrait affecter la faune et la flore.** Le pH moyen des eaux peut varier en eau de mer, de 8 à 8,4 (pH stable avec un pouvoir tampon important), et en eau douce, de 6 à 7,5.

Exemples de pH des eaux naturelles

Rade de Brest	Fos-sur-mer	Eau douce
8	7,95	6 - 7,5

ANNEXE 3 : FICHE FORMAT FAX

Acide phosphorique Ortho-phosphoric acid ; white phosphoric acid ; phosphoric acid ; acide o-phosphorique ; acide orthophosphorique ; green acid.	H_3PO_4	N°CAS : 7664-38-2 N°CE (EINECS) : 231-633-2 N°INDEX : 015-011-00-6 Acide phosphorique en solution N°ONU : 1805 Classe : 8 Acide phosphorique solide N°ONU : 3453 Classe : 8
---	-----------	---

Données de premiers secours

L'action corrosive de l'acide phosphorique peut se manifester tardivement : **il est important d'agir rapidement.**
Enlever immédiatement tous les vêtements souillés ou éclaboussés, y compris les chaussures.

Intoxication par inhalation

- Transporter immédiatement le sujet à l'air frais et à l'écart des lieux d'exposition.
- Mettre en œuvre, s'il y a lieu, des manœuvres de réanimation.
- Obtenir immédiatement des soins médicaux.

Contact cutané

- Retirer les vêtements souillés.
- Rincer la peau abondamment à l'eau pendant au moins 15 minutes ou prendre une douche.
- Obtenir immédiatement des soins médicaux.

Contact oculaire

- Rincer abondamment à l'eau pendant au moins 15 minutes (retirer si possible les lentilles de contact).
- Obtenir immédiatement des soins médicaux et consulter un ophtalmologiste.

Intoxication par ingestion

- Si la victime est consciente et éveillée, rincer la bouche à l'eau.
- Donner abondamment à boire.
- Ne pas faire vomir.
- Obtenir immédiatement des soins médicaux.

Données physiques

Acide phosphorique pur (solide)

Masse molaire :	98 g/mol
Températures importantes :	
Point d'ébullition :	260°C
Point de fusion :	42,4°C
Densité	
Densité de vapeur :	3,4
Densité relative :	1,864 à 25°C
Pression/Tension de vapeur	4 Pa à 20°C
	16 Pa à 40°C
	177 Pa à 80°C
	487 Pa à 100°C

Acide phosphorique en solution à 75 %

Températures importantes	
Point d'ébullition :	133°C
Point de fusion (point de cristallisation) :	- 17,5°C
Température critique :	non applicable
Densité	
Densité relative (eau = 1) :	1,57 à 25°C
Densité de vapeur (air = 1) :	3,4
Solubilité	
Solubilité eau de mer :	100 % (totalement miscible)
Solubilité eau douce :	100 % (totalement miscible)
Pression/tension de vapeur (20°C)	267 Pa (75 %)
	290 Pa (85 %)
Autres propriétés	
pKa :	pKa1 = 2,15 pKa2 = 7,09 pKa3 = 12,32
Viscosité à 20°C :	24 cPo (75 %)
Seuil olfactif dans l'air	inodore
pH	< 1

Classification U.E. :



C : corrosif

- R34 : Provoque des brûlures.
S1/2 : Conserver sous clé et hors de portée des enfants.
S26 : En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste.
S45 : En cas d'accident ou de malaise, consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette).

Données toxicologiques

Les solutions concentrées d'acide phosphorique sont responsables de lésions sévères des tissus avec lesquels elles entrent en contact, alors que les solutions diluées d'acide phosphorique ne sont que modérément irritantes. L'intensité et la nature des lésions provoquées dépendent de la concentration et de la durée d'exposition.

Valeurs toxicologiques seuils

Valeurs d'exposition professionnelle :
 VME (France)/VLEP 8 heures : 1 mg/m³
 VLE (France)/VLEP court terme : 2 mg/m³
 TLV TWA (ACGIH) : 1 mg/m³
 Valeur de gestion de risques pour la population :
 IDLH : 1 000 mg/m³
 TLV STEL (ACGIH) : 3 mg/m³
 TEEL 0 : 1 mg/m³
 TEEL 1 (ERPG 1) : 3 mg/m³
 TEEL 2 (ERPG 2) : 5 mg/m³
 TEEL 3 (ERPG 3) : 500 mg/m³

Toxicité humaine chronique

L'inhalation prolongée risque de causer une inflammation des voies respiratoires et des lésions pulmonaires. Le contact cutané prolongé ou répété peut provoquer une dermatite. Le contact oculaire prolongé ou répété peut entraîner une conjonctivite.

Effets spécifiques

Effets cancérogènes : non classé cancérogène par l'ACGIH
 Génotoxicité : n'est pas considéré comme génotoxique
 Effets mutagènes : classé non mutagène

Toxicité humaine aiguë

Par inhalation : cause une grave irritation des voies respiratoires supérieures accompagnée d'une toux, de brûlures, d'une gêne respiratoire et d'un risque de coma. Peut provoquer une irritation susceptible d'occasionner une congestion pulmonaire par produit chimique et un oedème pulmonaire.

Par ingestion : provoque des douleurs aiguës, des nausées, des vomissements, des diarrhées. Il y a aussi risque d'hémorragie des voies digestives, pouvant causer une corrosion et une destruction permanente des tissus de l'œsophage et des voies digestives.

Par contact cutanée : tout contact avec le liquide est corrosif et cause de graves brûlures, des rougeurs et une ulcération.

Par contact oculaire : risque de lésions cornéennes irréversibles. Le contact avec le liquide est corrosif pour les yeux et cause de graves brûlures.

Données écotoxicologiques

Écotoxicité aiguë

Poisson (*Lepomis macrochirus*) CL₅₀ (96h) = pH entre 3,25 et 3
 Poisson (*Gambusia affinis*) CL₅₀ (96h) = pH entre 3,5 et 3
 Crustacés (*Daphnia magna*) CE₅₀ (12h) = pH 4,6
 Crustacés (*Daphnia pulex*) CE₅₀ (12h) = pH 4,1
 Crustacés (*Gammarus pulex*) CL₅₀ (12 h) = pH 3,4
 Bactéries aquatiques CE₅₀ = 270 mg/L = pH 2,55

PNEC (Predicted No-Effect Concentration - Concentration sans effet prévisible sur l'environnement) : aucune PNEC n'a pu être dérivée puisque le pouvoir tampon, le pH et sa fluctuation sont très spécifiques de l'écosystème considéré. Pour estimer l'effet d'un déversement d'acide phosphorique, le changement de pH de l'eau de réception devrait être calculé ou mesuré. **On considère que la variation d'une unité pH pourrait affecter la faune et la flore.** Les pH moyens des eaux peuvent varier, en eau de mer, de 8 à 8,4 (pH stable avec un pouvoir tampon important) et, en eau douce, de 6 à 7,5.

Exemples de pH des eaux naturelles

Rade de Brest	Fos-sur-mer	Eau douce
8	7,95	6 - 7,5

Écotoxicité chronique

Teneur limite en phosphore total recommandée afin d'éviter un développement indésirable d'algues : 0,1 mg/L.

Remarques complémentaires.

Une augmentation de l'acidité du milieu peut entraîner des effets sublétaux sur les poissons tels qu'un arrêt de la reproduction, des modifications du taux de croissance et des déformations du squelette. L'acidité peut aussi être directement toxique pour les poissons. Un pH inférieur à 3 provoque la coagulation du mucus des branchies, ce qui se traduit par une anoxie ou une insuffisance respiratoire. Pour un pH légèrement plus élevé, la mortalité des poissons est due à une diminution des ions chlorure et des ions sodium et également à une augmentation des ions hydrogène dans le sang. Cependant, la toxicité peut être attribuée aux anions ainsi qu'à une augmentation de l'acidité du milieu. Une étude comparative a montré que l'acide sulfurique est le plus toxique pour les poissons, tandis que les acides nitrique et chlorhydrique sont plus modérés et, enfin, l'acide phosphorique est le moins toxique. Les différentes toxicités de ces acides peuvent être dues aux anions produits lors des dissociations des acides, mais des études complémentaires sont nécessaires pour tirer des conclusions définitives.

Persistence dans l'environnement

Le risque que présente l'acide phosphorique pour l'environnement est provoqué par l'ion hydronium (effet pH). Pour cette raison, l'effet de l'acide phosphorique dépend de la capacité tampon de l'écosystème aquatique ou terrestre. Un pH inférieur à 5,5 est nocif pour la vie aquatique. L'effet de cet ion est réduit naturellement par la dilution et dans l'eau de mer par l'effet tampon.

Risques pour l'environnement

Une forte concentration d'acide phosphorique dans l'eau entraîne une augmentation de l'acidité de l'eau, qui peut être nocive pour la vie aquatique.

En eaux marines, certaines algues survivent à pH 6, mais ne tolèrent pas une baisse de pH en dessous de 5,5.

Les poissons d'eau douce ne survivent pas à un pH inférieur à 4,5. Les organismes marins ne tolèrent généralement pas de très fortes variations de pH.

Dégradation

L'acidité due à l'acide phosphorique peut être rapidement réduite par les minéraux présents dans l'eau, mais les phosphates seront consommés comme sels nutritifs.

Bioaccumulation

L'acide phosphorique est une substance qui ne se bioaccumule pas le long de la chaîne trophique.

Pollution indirecte

Bien que les ions phosphate formés par la dissociation de l'acide phosphorique soient des sels nutritifs pour les organismes aquatiques, des teneurs dans l'eau en phosphore inorganique supérieures à 0,1mg/L peuvent jouer le rôle d'engrais pour les algues macroscopiques ou microscopiques et provoquer des effets indésirables dans les zones peu aérées ou semi-fermées (diminution de la teneur en oxygène). L'acide phosphorique est un acide qui peut entraîner le relargage des ions métalliques contenus dans la vase ou les sédiments présents au fond de l'eau (cas des lacs et des ports).

Coefficient de partage octanol/eau (Log Kow) : 0,31.

Risques particuliers

Dangers

- Le chauffage du récipient provoque une augmentation de pression avec risque d'éclatement.
- Dégagement de vapeurs corrosives et irritantes, entre autres au cours d'un incendie.
- Possibilité d'attaque des métaux et de production d'hydrogène pouvant former un mélange explosif avec l'air.
- Les vapeurs sont invisibles et plus lourdes que l'air. Elles s'étalent sur le sol et peuvent pénétrer dans les égouts et sous-sols.

Stabilité et réactivité

- Stable à température ambiante et dans les conditions normales d'emploi.
- L'acide phosphorique est un produit corrosif (effet variable suivant la concentration). Il attaque la plupart des métaux (fer, zinc, aluminium en particulier). La corrosivité augmente avec la température et lorsque l'acide contient des impuretés telles que des produits fluorés ou chlorés (acide phosphorique qualité technique).
- L'acide phosphorique réagit énergiquement avec les bases et violemment avec les nitrates, les chlorates et le carbure de calcium, provoquant incendie et explosion.

- Sous l'action de la chaleur, l'acide phosphorique se déshydrate à partir de 160°C et se transforme en acide pyrophosphorique. À plus de 300°C il se transforme en acide métaphosphorique puis en acide polyphosphorique.
- Produits de décomposition dangereux : au-dessus de 200 à 300°C l'acide phosphorique, sous l'action de la chaleur, se décompose en émettant des vapeurs corrosives et des gaz toxiques (oxydes de phosphore).
- Au contact de sulfures, de cyanures, de carbonates, de fluorures et de phosphures, les solutions d'acide phosphorique peuvent produire des gaz très toxiques et inflammables.
- Les solutions d'acide phosphorique peuvent réagir entre autres avec les aldéhydes, les amines, les amides, les alcools et les glycols. L'acide phosphorique en solution peut accélérer la polymérisation violente de certains composés tels que les époxydes et accélérer la décomposition de composés instables tels que les composés nitrés.
- Cas de l'acide phosphorique solide ou très concentré : produit hygroscopique, absorbe l'eau de l'air humide.

Transport

N° (ONU) : 1805

Transport terrestre

RID (rail) / ADR (route)

- Désignation exacte d'expédition : acide phosphorique liquide
- Numéro d'identification du danger : 80
- Classe : 8
- Groupe d'emballage : III
- Code de classification : C1 (acide inorganique liquide)
- Étiquette (s) de danger : 8
- Code de restriction en tunnel : E

Transport dans les eaux intérieures

ADN / ADN R

- Classe : 8
- Code classification : C1 (acide inorganique liquide)
- Groupe d'emballage : III
- Étiquette (s) de danger : 8
- Code de restriction en tunnel : E

Transport maritime : IMDG

- Classe ou division : 8
- Groupe d'emballage : III
- Polluant marin (MP) : Non
- Étiquette (s) de danger : 8

Transport aérien : IATA

- Classe ou division : 8
- Risque subsidiaire : -
- Groupe d'emballage : III
- Prescriptions : corrosif

Manipulation

Les prescriptions relatives aux locaux de stockage sont applicables aux locaux où sont manipulés l'acide phosphorique ou ses solutions aqueuses.

- Instruire le personnel des risques présentés par le produit, des précautions à observer et des mesures à prendre en cas d'accident.
- Éviter l'inhalation des vapeurs ou aérosols lorsque l'on chauffe le produit. Effectuer en appareil clos toute opération industrielle qui s'y prête. Dans tous les cas, capter les émissions à leur source. Prévoir, à proximité, des appareils de protection respiratoire et des équipements de protection appropriés pour les travaux de courte durée, à caractère exceptionnel ou pour les interventions d'urgence.
- Éviter le contact du produit avec la peau et les yeux. Mettre à la disposition du personnel vêtements de protection, bottes, gants et lunettes de sécurité. Les équipements seront maintenus en bon état et nettoyés après usage.
- Prévoir des douches de sécurité et des fontaines oculaires dans les ateliers où le produit est manipulé de façon constante.
- Effectuer les vidanges, transvasements, dilutions, dissolutions..., de manière à éviter les surchauffes locales, les projections de liquide et le dégagement de vapeurs. Interdire l'amorçage des siphons à la bouche et utiliser des appareils spécialement conçus pour cet usage.
- Ne jamais procéder à des travaux sur et dans des cuves et réservoirs contenant ou ayant contenu de l'acide phosphorique ou ses solutions aqueuses, sans prendre les précautions d'usage.
- Ne pas jeter de solution d'acide phosphorique à l'égout. Les rejets ne pourront être évacués qu'après neutralisation par des agents alcalins et dilution.
- Diluer le produit immédiatement à grande eau en cas de fuite ou de déversement accidentel de faible importance. Si les quantités répandues sont conséquentes, évacuer le personnel et ne laisser opérer que des équipes d'intervention entraînées et équipées.
- Conserver les déchets dans des récipients et réservoirs spécialement prévus à cet effet. Pour les détruire, il convient de les diluer et les neutraliser dans des installations appropriées. Lorsque les quantités à détruire sont importantes, les éliminer dans les conditions prévues par la réglementation (traitement dans une entreprise ou dans un centre spécialisé).

Stockage

- Stocker l'acide phosphorique dans des locaux frais, bien ventilés, à l'abri des rayons solaires et à l'écart de toute source de chaleur ou d'ignition et des produits susceptibles de réagir avec ce produit.
- Bannir tout métal ou objet métallique susceptible de réagir au contact de l'acide phosphorique avec dégagement d'hydrogène.
- Le sol des locaux sera imperméable et formera une cuvette de rétention afin qu'en cas de déversement accidentel, les solutions ne puissent pas se répandre au-dehors.
- Les récipients seront soigneusement fermés et étiquetés. Reproduire l'étiquetage en cas de fractionnement des emballages.
- Prévoir, à proximité et à l'extérieur, des équipements de protection, notamment des appareils de protection respiratoire isolants autonomes, un poste d'eau à débit abondant, des douches de sécurité et des fontaines oculaires, en cas d'accident.

Utilisation

Prohiber les points d'ignition à l'ouverture de réservoirs métalliques. L'acide phosphorique est ininflammable, toutefois son action corrosive sur de nombreux métaux peut provoquer un dégagement et une accumulation d'hydrogène.

Produits incompatibles

Une réaction violente peut se produire au contact des métaux, des bases fortes et des nitrates, des chlorates et des carbures de calcium. L'acide phosphorique peut aussi réagir avec les aldéhydes, les amines, les amides, les alcools, les glycols, les cyanures, les cétones, les phénols, les esters, les sulfures et les substances organiques halogénées.

Matériaux d'emballage recommandés

Le stockage des solutions d'acide phosphorique du commerce s'effectue généralement dans des récipients en acier inoxydable (type 316) ou protégés intérieurement par un revêtement résistant à l'acide (aciers revêtus : ébonite, caoutchouc naturel, butyle, néoprène), ou dans des récipients en polyéthylène, polyester, PVC fretté SVR (Stratifié/Verre/Résine). Le verre est également utilisable pour de petites quantités ; dans ce cas, les bonbonnes seront protégées par une enveloppe métallique plus résistante convenablement ajustée.

ANNEXE 4 : CLASSIFICATION DES SUBSTANCES LIQUIDES NOCIVES

Les produits dangereux

La réglementation portant sur les substances liquides nocives transportées en vrac (Annexe II de MARPOL) fournit des indications précieuses sur les dangers présentés par ces mêmes produits lors du transport.

Les substances liquides nocives sont classées en 4 catégories (X, Y, Z, OS) selon une hiérarchie allant des produits les plus dangereux (MARPOL X) aux produits les moins dangereux (MARPOL OS).

Le système de classification MARPOL est fondé sur l'évaluation des profils de risques des produits chimiques transportés en vrac par mer, dont la méthodologie a été définie par un groupe de travail du GESAMP (Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution).

Révision de l'annexe II de la classification MARPOL (OMI, 2005)

Cette révision, adoptée en octobre 2004, inclut une nouvelle classification sur les dangers des substances liquides nocives transportées par voie maritime et est en vigueur depuis le 1er janvier 2007.

Ces nouvelles catégories sont :

Catégorie X – Substances liquides nocives qui, si elles sont rejetées à la mer lors d'opérations de nettoyage des citernes ou de déballastage, présentent un risque grave pour les ressources marines ou pour la santé de l'homme et qui justifient leur interdiction de déversement dans le milieu marin.

Catégorie Y – Substances liquides nocives qui, si elles sont rejetées à la mer lors d'opérations de nettoyage des citernes ou de déballastage, présentent un risque pour les ressources marines ou pour la santé de l'homme ou nuisent sérieusement à l'agrément des sites ou aux autres utilisations légitimes de la mer et qui justifient une limitation qualitative et quantitative de leur déversement dans le milieu marin.

Catégorie Z – Substances liquides nocives qui, si elles sont rejetées à la mer lors d'opérations de nettoyage des citernes ou de déballastage, présentent un risque mineur pour les ressources marines ou pour la santé de l'homme ou nuisent sérieusement à l'agrément des sites ou aux autres utilisations légitimes de la mer et qui justifient une restriction qualitative et quantitative de leur déversement dans le milieu marin.

Autres catégories – Substances liquides évaluées mais non prises en compte par les autres catégories X, Y et Z car, si elles sont rejetées à la mer lors d'opérations de nettoyage des citernes ou de déballastage, elles ne présentent pas de risque pour les ressources marines ou pour la santé de l'homme.

La révision de cette annexe est basée sur la modification d'autres classifications telles que la classification GESAMP et peut entraîner la révision de la classification IBC.