

# ACIDE SULFURIQUE

Classification U.E. :

C : corrosif



N° ONU : 1830

Classification MARPOL : C jusqu'au 31-12-2006  
Y à partir du 01-01-2007

Classification SEBC : D (se dissout)



GUIDE D'INTERVENTION CHIMIQUE



# ACIDE SULFURIQUE

## *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 de la société ARKEMA et de la Marine nationale ainsi que le conseil technique d'ARKEMA.

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 : novembre 2006

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

## Objet du guide

Dans le cadre d'études financées par la Marine nationale et la société ARKEMA, 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. Ils constituent une aide lors de l'intervention d'urgence en cas d'accident ou d'incident mettant en cause notamment un navire, une barge 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 et en zone fluviale. 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/24h)  
Tél. : + 33 (0)2 98 33 10 10

### Veille toxicologique nationale en cas de risque toxicologique majeur

Une astreinte est assurée 24h/24h 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
<b>A CE QU'IL FAUT SAVOIR SUR L'ACIDE SULFURIQUE</b>	<b>6</b>
<b>B DONNÉES DE PREMIÈRE URGENCE</b>	<b>7</b>
B.1 - Données de premiers secours	8
B.2 - Fiche d'identité	9
B.3 - Données physiques	10
B.4 - Données sur l'inflammabilité	11
B.5 - Données toxicologiques	12
B.6 - Données écotoxicologiques	13
B.7 - Persistance dans l'environnement	14
B.8 - Classification	15
B.9 - Risques particuliers	17
B.10 - Transport, manipulation, stockage	18
<b>C RÉSULTATS DES SCÉNARIOS D'ACCIDENTS</b>	<b>19</b>
C.1 - Rappel des propriétés	20
C.2 - Les scénarios d'accidents	21
C.3 - Les scénarios de consommation	32
<b>D LUTTE CONTRE LES DÉVERSEMENTS</b>	<b>33</b>
D.1 - Retour d'expérience	34
D.2 - Exemples de déversement d'acide sulfurique	36
D.3 - Recommandations relatives à l'intervention	37
D.4 - Techniques de lutte	39
D.5 - Choix des Équipements de Protection Individuelle (EPI)	40
D.6 - Appareils de mesure et traitement des déchets	42
<b>E COMPLÉMENT D'INFORMATION</b>	<b>43</b>
E.1 - Glossaire	44
E.2 - Sigles et acronymes	48
E.3 - Adresses Internet utiles	50
E.4 - Bibliographie	51
Annexes	53
Annexe 1 : courbes expérimentales	54
Annexe 2 : synthèse et complément sur les données physiques et toxicologiques	56
Annexe 3 : fiche format fax	60
Annexe 4 : classification des substances liquides nocives	63
Annexe 4 bis : nouvelle classification des substances liquides nocives	64

# Ce qu'il faut savoir sur l'acide sulfurique

A

## Définition

L'acide sulfurique concentré est un liquide incolore, inodore. À l'air et à température ambiante, l'acide concentré émet des vapeurs toxiques invisibles. À partir de 30°C, il émet des vapeurs lourdes, blanchâtres et piquantes. La présence d'impuretés le colore souvent en jaune brun.

L'acide sulfurique commercial existe en solution aqueuse à diverses concentrations. Les données figurant dans ce guide concernent l'acide sulfurique à des concentrations comprises entre 92 % et 98 %.

## Utilisation

L'acide sulfurique est utilisé dans la fabrication d'engrais (superphosphates), l'industrie des textiles artificiels, le décapage en sidérurgie, le lessivage des minerais, l'industrie pétrolière, la fabrication des colorants, l'industrie de l'électrodéposition, l'industrie des explosifs, l'industrie des pâtes et papiers, la sulfonation et la déshydratation, les batteries au plomb. C'est l'une des substances chimiques liquides transportées en vrac.

## Risque

- Explosion : l'acide sulfurique est un composé inexplusif, cependant il réagit vivement avec de nombreuses matières organiques, métaux en poudre, carbures, chlorates, chromates, permanganates, nitrates, fulminates, et le fluosilicium, en produisant une très grande quantité de chaleur et un dégagement d'hydrogène. Une réaction violente et dangereuse se produit si l'acide sulfurique concentré entre en contact avec de l'eau. La réaction est accompagnée de projection de liquide. L'acide sulfurique concentré réagit violemment avec les bases fortes anhydres ou en solutions concentrées.

- Incendie : l'acide sulfurique est un composé ininflammable, cependant son action corrosive sur les principaux métaux usuels (zinc, fer, certaines fontes et cuivre) s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène, gaz inflammable et explosif en mélange avec l'air. **Attention : l'énergie minimale d'inflammation de l'hydrogène est très faible.**

- Toxicité : l'acide sulfurique est susceptible d'être faiblement absorbé par les voies respiratoires et digestives, après réaction violente avec l'eau. En solution et en aérosol, il est corrosif et irritant pour la peau, les yeux, les voies respiratoires et digestives. Les risques pour l'homme et l'environnement sont donc surtout dus au caractère corrosif de l'acide sulfurique en cas de contact. Un contact répété ou prolongé avec la peau peut causer une dermatite.

## Comportement dans l'environnement

Déversé dans l'eau, l'acide sulfurique est un acide fort qui se dissout totalement en ions sulfates et en protons **en provoquant le dégagement de grandes quantités de chaleur**. Si ce mélange se produit en surface ou à de faibles profondeurs, l'eau peut être portée à ébullition. Cependant, étant donnée sa forte densité ( $d = 1,84$ ), l'acide coule en absence d'agitation.

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 requiert un pH d'au moins 5,5. Il ne présente cependant aucun danger de bio-concentration ou de bio-amplification le long de la chaîne alimentaire.

Il existe un danger pour la qualité de l'eau en cas de pénétration de quantités importantes dans le sol et/ou les eaux naturelles.

# Données de première urgence

- 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

B

## Données de premiers secours (ICSC, 2000 ; FDS ARKEMA , 2003)

L'action corrosive de l'acide sulfurique 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

- Amener la victime à l'air libre et la mettre au repos ;
- Placer la personne en position semi-assise ;
- Mettre la victime sous respiration artificielle si nécessaire ;
- Hospitaliser d'urgence.

### Contact cutané

- Rincer abondamment et de manière prolongée tout en retirant rapidement les vêtements souillés sous la douche ;
- Parfaire le lavage avec une solution neutralisante (Triéthanolamine à 5 à 10%) ;
- En cas de brûlures étendues, hospitaliser.

### Contact oculaire

- Rincer immédiatement et abondamment à l'eau pendant au moins 15 minutes en maintenant les paupières ouvertes ;
- Consulter un spécialiste.

### Intoxication par ingestion

- Ne pas tenter de faire vomir ;
- Rincer abondamment la bouche et les lèvres à l'eau si le sujet est conscient ;
- Hospitaliser d'urgence.

Le cas échéant, appeler le centre antipoison (cf. page 4) le plus proche.

## Fiche d'identité<sup>1</sup>

# Acide sulfurique

Formule brute :  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
Formule semi-développée :  $(\text{OH})_2-\text{S}=\text{(O)}_2$

### Synonymes

Huile de vitriol, Vitriol, Acide métasulfurique, Acide vitriolique, Huile glaciale.

Sulphuric acid, Dihydrogen sulphate.

B2

### Classification U.E.

**C : corrosif**

R35 : provoque de graves brûlures.

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

S30 : ne jamais verser de l'eau dans ce produit.

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

N° CAS : 7664-93-9

N° CE (EINECS) : 231-639-5

N° Index : 016-020-00-8

### Classification pour le transport

N° ONU : 1830

Classe : 8

<sup>1</sup> Données complémentaires et sources en annexe 2

## Données physiques\*

### Facteurs de conversion (air : 20° C) :

$$1 \text{ ppm} = 4,38 \text{ mg/m}^3$$

$$1 \text{ mg/m}^3 = 0,25 \text{ ppm}$$

$$1 \text{ atm} = 1,013.10^5 \text{ Pa}$$

B3

Masse molaire	98,08 g/mol (INRS, 1997)
Point d'ébullition à 1 atm	335°C (98 %) (FDS ARKEMA, 2003) 290°C (92 %) (FDS GRANDE PAROISSE, 2003)
Point de congélation	-15°C (94 à 96 %) (FDS ARKEMA, 2003) -10°C / +5°C (97 %) (FDS ARKEMA, 2003) +5°C (98 %) (FDS ARKEMA, 2003)
Température critique	sans objet
Densité relative (eau = 1)	1,84 à 20°C (93 à 100 %) (SIDS OCDE, 2001)
Densité de vapeur (air = 1)	3,4 (ICSC, 2000)
Solubilité dans l'eau douce	soluble dans l'eau à 20°C (FDS ARKEMA, 2003) (avec dégagement de chaleur)
Pression / Tension de vapeur	< 0,001 hPa à 20°C (DIPPR, 2005)
pH de la solution	très acide < 1 (94 à 98 %) (FDS ARKEMA, 2003 ; FDS GRANDE PAROISSE, 2003)
pK <sub>a</sub>	1 <sup>ère</sup> acidité pK <sub>a</sub> < 0 2 <sup>e</sup> acidité pK <sub>a</sub> = 1,92 (SIDS OCDE, 2001)
Viscosité à 25°C	21 mPa.s (ENVIRONNEMENT CANADA ENVIROGUIDE, 1984)
Seuil olfactif dans l'air	> 0,25 ppm (1 mg/m <sup>3</sup> ) (ENVIRONNEMENT CANADA ENVIROGUIDE, 1984)

Définitions dans le glossaire

\*pour certaines données, la concentration est précisée entre parenthèses

## Données sur l'inflammabilité

(FDS ARKEMA, 2003)

### Limites d'explosivité

Produit ininflammable

### Point éclair

Produit ininflammable

### Point d'auto-inflammation

Produit ininflammable

### Produits de décomposition dangereux

Formation d'hydrogène inflammable par corrosion des métaux.

Décomposition lors d'incendie en oxydes de soufre (trioxydes et dioxydes de soufre), qui sont des gaz toxiques.

### Comportement avec d'autres produits

L'acide sulfurique est ininflammable, cependant il entraîne :

- des réactions violentes avec risque d'explosion avec de nombreuses matières organiques, les métaux en poudre (zinc, fer, certaines fontes, cuivre), les carbures, chlorates, chromates, permanganates, nitrates, fulminates, le fluosilicium ;
- une réaction violente et dangereuse si l'on verse de l'eau sur de l'acide sulfurique concentré entraînant des projections ;
- une réaction violente avec les bases fortes anhydres ou en solutions concentrées.

B4

# Données toxicologiques

(FDS ARKEMA, 2003 ; CSST, 2000)

L'acide sulfurique est une substance corrosive pour la peau et les muqueuses en contact ; l'intensité et la nature des lésions qu'il provoque dépendent de la concentration et de la durée d'exposition (INRS, 1997).

## Toxicité humaine aiguë

- Par ingestion : brûlures de la bouche et des voies digestives avec œdème du larynx, vomissements sanglants, perforation possible des voies digestives, état de choc.
- Par contact cutané : brûlures graves.
- Par contact oculaire : rougeurs, douleurs, œdème, opacité cornéenne et possible cécité.

Les projections cutanées ou oculaires de solutions concentrées d'acide sulfurique entraînent des lésions caustiques locales sévères si une décontamination n'est pas rapidement réalisée.

- Par inhalation : l'exposition au brouillard cause une toux, des difficultés respiratoires jusqu'à un syndrome d'irritation bronchique et un œdème pulmonaire à forte concentration. Les effets sont influencés par plusieurs facteurs dont la taille des particules du brouillard, la concentration du produit et le taux d'humidité. L'effort physique peut aggraver ces symptômes.

**Les asthmatiques sont plus sensibles aux effets bronchoconstricteurs de l'acide inhalé.**

## Toxicité humaine chronique

- Exposition répétée par inhalation : érosion dentaire et bronchite chronique.
- Des dermatites de contact de type irritatif peuvent survenir lors de contacts répétés avec l'acide sulfurique ou ses solutions.
- L'ACGIH (notation A2) et le CIRC (groupe 1) considèrent que l'exposition à des brouillards d'acide inorganique fort contenant de l'acide sulfurique est cancérogène pour l'homme.

## Valeurs toxicologiques seuils

### Valeurs d'exposition professionnelle

VME (France) : 0,25 ppm (1 mg/m<sup>3</sup>)

VLE (France) : 0,75 ppm (3 mg/m<sup>3</sup>)

TLV-TWA (ACGIH) : 0,05 ppm (0,2 mg/m<sup>3</sup>)

### Valeurs de gestion de risque pour la population

IDLH (NIOSH) : 3,75 ppm (15 mg/m<sup>3</sup>)

TLV-STEL (ACGIH) : non disponible

TEEL 0 : 0,25 ppm (1 mg/m<sup>3</sup>)

ERPG 1 : 0,50 ppm (2 mg/m<sup>3</sup>)

ERPG 2 : 2,50 ppm (10 mg/m<sup>3</sup>)

ERPG 3 : 7,50 ppm (30 mg/m<sup>3</sup>)

## Effets spécifiques

Effets cancérogènes : une revue d'études épidémiologiques tend à démontrer une certaine association entre l'exposition à des brouillards d'acide inorganique fort contenant de l'acide sulfurique et la présence de cancers des voies respiratoires, plus particulièrement, le cancer du larynx et des poumons (SIDS OCDE, 2001).

Effets sur la fertilité : pas de donnée.

Effets tératogènes et /ou sur le développement fœtal : non démontrés.

Effets mutagènes : non démontrés.

## Données écotoxicologiques

(FDS ARKEMA, 2003 ; SIDS OCDE, 2001)

### Écotoxicité aiguë

Crustacé ( <i>Daphnia magna</i> )	CE <sub>50</sub> (24h) = 29 mg/L (eau douce)
Poisson ( <i>Brachydanio rerio</i> )	CL <sub>50</sub> (24h) = 82 mg/L (eau douce)
Poisson ( <i>Lepomis macrochirus</i> )	CL <sub>50</sub> (48h) = 49 mg/L (eau douce)
Poisson ( <i>Pleuronectes platessa</i> )	CL <sub>50</sub> (48h) = 100 à 330 mg/L (eau marine)

### Écotoxicité chronique

Algue ( <i>Gymnodium</i> sp.)	NOEC à pH 5,6 = 0,13 mg/L
Insecte ( <i>Tanytarsus dissimilis</i> )	NOEC (35 j) = 0,15 mg/L (eau douce)
Poisson ( <i>Jordanella floridae</i> )	NOEC = 0,025 mg/L (eau douce)
Poisson ( <i>Savelinus fontinalis</i> )	NOEC survie embryonnaire = 0,31 mg/L à pH 5,2 (eau douce) NOEC survie embryonnaire = 0,15 mg/L à pH 5,5 (eau douce) NOEC poids à 10 mois = 0,13 mg/L à pH 5,5 (eau douce)
Études en mésocosme :	
Poisson ( <i>Savelinus fontinalis</i> )	NOEC = 0,13 mg/L à pH 5,56 (eau douce)
Phytoplancton	NOEC = 0,13 mg/L à pH 5,6 (eau douce)
Poisson de lac	NOEC = 0,0058 mg/L à pH 5,93 (eau douce)

**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 sulfurique, 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

Définitions dans le glossaire

## Persistance dans l'environnement

Le risque que présente l'acide sulfurique pour l'environnement est provoqué par l'ion hydronium (effet pH). Pour cette raison, l'effet de l'acide sulfurique dépend de la capacité tampon de l'écosystème aquatique ou terrestre (SIDS OCDE, 2001). 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.

### Risque pour l'environnement

Une forte concentration d'acide sulfurique 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 (cf. graphe ci-dessous).

### Dégradation

L'acide sulfurique réagit rapidement avec les ions présents dans l'environnement et se transforme en sels.

### Bioaccumulation

L'acide sulfurique est une substance ne se bioaccumulant pas le long de la chaîne trophique.

### Pollution indirecte

L'acide sulfurique est un acide fort 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).

B7








Coefficient de partage carbone organique/eau Koc : non applicable

Coefficient de partage octanol/eau log Kow : non applicable

Facteur de bioconcentration BCF : non applicable

### Degrés d'acidité tolérés par l'environnement en eau douce

(Schéma réalisé d'après Atmosphere, Climate & Environment Information Programme)

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, juncs					

## Classification

### Classification IBC (OMI, 2004) :

- 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 des citernes : ouvert
- contrôle de l'atmosphère des citernes : non
- matériel électrique :  
classe I<sup>II</sup> : NF (produit ininflammable)
- dispositif de jaugeage : O (type ouvert)
- détection des vapeurs : non
- protection contre l'incendie : non
- matériaux de construction : pas de directive particulière

### Classification SEBC : D (se dissout)

Classification MARPOL : C (définition en annexe 4) jusqu'au 31-12-2006  
Y (définition en annexe 4 bis) à partir du 01-01-2007

### Classification U.E. :

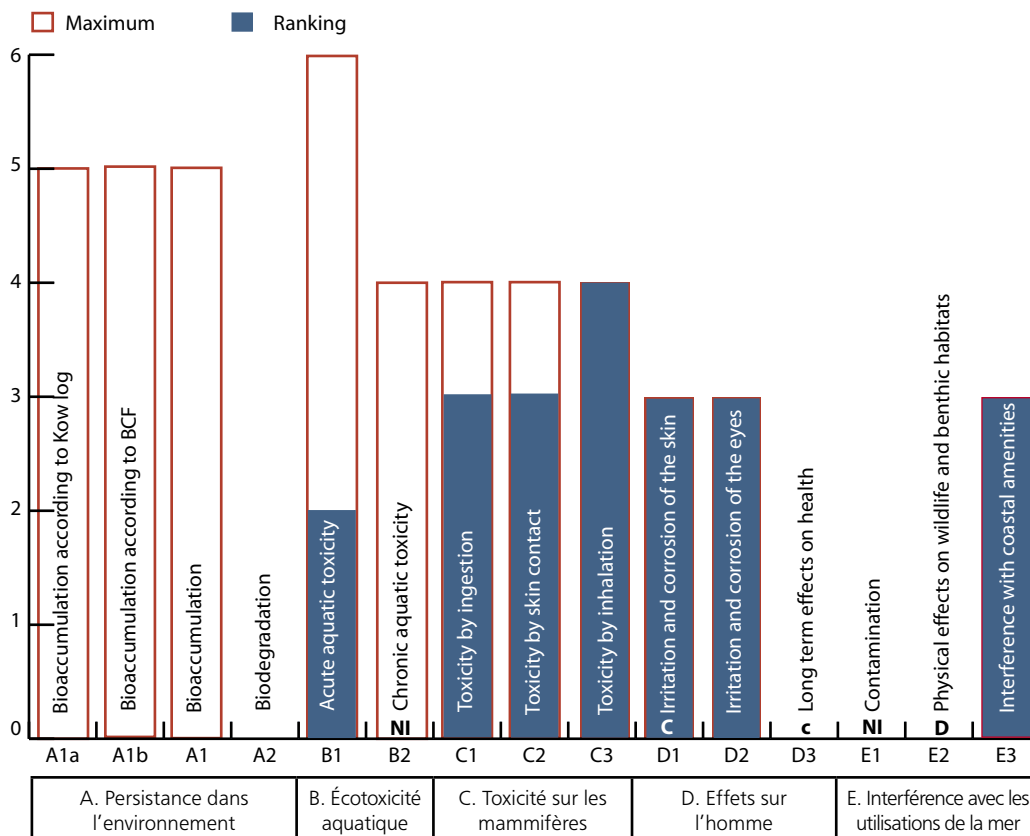


C : corrosif

R35	provoque de graves brûlures.
S26	en cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste.
S30	ne jamais verser de l'eau dans ce produit.
S45	en cas d'accident ou de malaise consulter un médecin. Si possible lui montrer l'étiquette.
231-639-5	N° CE (EINECS).

B8

## Classification GESAMP de l'acide sulfurique (GESAMP, 2006)



A1a, A1b : l'acide sulfurique est un produit inorganique

A1 : produit inorganique non bioaccumulable

A2 : produit inorganique

B1 : légère toxicité aquatique aiguë

B2 : NI : 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 importante par inhalation sur les mammifères

D1 : C : substance corrosive (Corrosive). Nécrose complète de la peau < à 3 minutes

D2 : substance sévèrement irritante pour les yeux conduisant à des lésions cornéennes irréversibles

D3 : cancérigène

E1 : NI : pas d'information (No Information)

E2 : D : produit qui se dissout (Dissolves)

E3 : fortement désagréable, fermeture des agréments des sites

## Risques particuliers

### Danger (CEFIC ERICARD, 2003)

- Le chauffage du récipient provoque une augmentation de pression avec risque d'éclatement.
- Sous l'action de la chaleur, l'acide sulfurique se décompose en oxydes de soufre et en eau.
- Possibilité d'attaque des métaux, à chaud ou en présence d'humidité, 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 (FDS ARKEMA, 2003)

- Protéger de la chaleur.
- Matières à éviter : métaux (à chaud ou en présence d'humidité), alcool propargylique (réaction explosive), eau, bases (réaction exothermique), matières combustibles (carbonisation), oxydants.
- Produit hygroscopique : il absorbe l'eau de l'air humide.
- Produits de décomposition dangereux : formation d'hydrogène (inflammable) par corrosion des métaux.

B9

Comportement avec d'autres produits (ENVIRONNEMENT CANADA - ENVIROGUIDE, 1984)	
Acides organiques	Production de chaleur et formation de vapeurs toxiques
Acide chlorhydrique, ammoniac	Production de chaleur, augmentation de pression dans les récipients fermés
Alcools, glycols, amides et amines	Production de chaleur et formation de vapeurs toxiques
Cuivre	Formation de vapeurs toxiques (SO <sub>2</sub> )
Composés polymérisables	Polymérisation brutale et formation de chaleur et de vapeurs toxiques
Hydrocarbures aromatiques	Chaleur, incendie
Métaux alcalins et alcalino-terreux	Réaction violente, incendie, explosion, formation de gaz inflammables
Nitrobenzène	Explosion, formation de gaz inflammable (H <sub>2</sub> )
Peroxyde d'hydrogène	Explosion forte

# Transport, manipulation, stockage

## Transport (FDS ARKEMA, 2003)

N° d'identification de la matière (ONU) : 1830

### Transport terrestre :

RID (rail) / ADR (route)

N° d'identification du danger : 80

Classe : 8

Groupe d'emballage : II

Code de classification : C1

Étiquettes : 8

### Transport dans les eaux intérieures :

ADN / ADNR

N° d'identification du danger : 80

Classe : 8

Code de classification : C1

Étiquettes : 8

### Transport maritime : IMDG

Classe : 8

Groupe d'emballage : II

Polluant marin : Non

Étiquettes : 8

### Transport aérien : IATA

Classe : 8

Groupe d'emballage : II

Étiquettes : 8

## Manipulation (FDS ARKEMA, 2003)

À fortes concentrations de vapeurs :

- Prévoir une ventilation et une évacuation appropriées au niveau des équipements.
- Prévoir des douches et des fontaines oculaires.
- Prévoir un poste d'eau à proximité.
- Prévoir un ARI (Appareil Respiratoire Isolant) à proximité.

## Utilisation

- Prohiber les points d'ignition à l'ouverture des réservoirs. Ne pas fumer.
- Travail par points chauds : permis de feu.
- Ne pas verser d'eau dans l'acide.
- Mettre en contact progressivement l'acide dans l'eau (réaction très exothermique).
- Éliminer immédiatement les flaques de produit.

## Stockage

- Éviter absolument les arrivées d'eau.
- Protéger de la chaleur.
- Stocker à l'extérieur.
- Tenir les récipients bien fermés dans un endroit frais et bien aéré.
- Stocker dans des réservoirs équipés de dessécheurs d'air.
- Prévoir une cuvette de rétention et un sol imperméable résistant à la corrosion avec écoulement vers une fosse de neutralisation.
- Prévoir la mise à la terre et des matériels électriques étanches.

## Produits incompatibles

- Alcool propargylique (réaction explosive).
- Eau, bases, matières combustibles, oxydants.

## Matériaux d'emballage recommandés

- Petites quantités : acier ordinaire.
- Pour les grandes capacités : acier inoxydable (NSMC ou NS 22S), acier au carbone.
- Matériaux d'emballage à proscrire : métaux légers et alliages en présence d'humidité, y compris pour les parties de l'installation en contact avec le produit.

# Résultats des scénarios d'accidents

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

C

## Rappel des propriétés

### Transport

L'acide sulfurique est transporté sous forme liquide dans des réservoirs d'acier inoxydable.

### Densité et tension de vapeur

- Densité relative : 1,84 à 20°C
- Densité de vapeur : 3,4
- Tension de vapeur : < 0,001 hPa à 20°C

### Solubilité

L'acide sulfurique est complètement soluble dans l'eau.

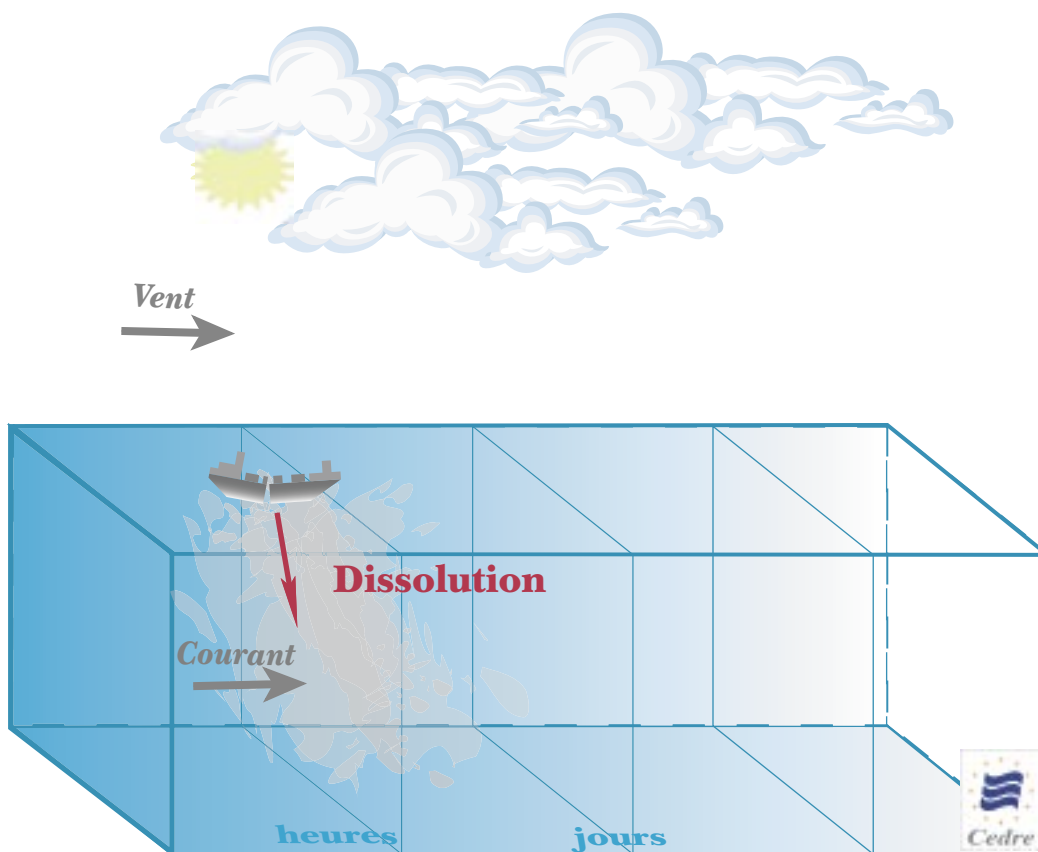
### Comportement dans l'environnement

Déversé dans l'eau, l'acide sulfurique est un acide fort qui se dissout totalement en ions sulfates et en protons en dégageant de grandes quantités de chaleur. Si ce mélange se produit en faibles profondeurs, l'eau peut être portée à ébullition. Cependant, étant donné sa forte densité ( $d = 1,84$ ), il est probable que l'acide coule sur les fonds marins.

En fortes concentrations, il entraîne une diminution importante du pH, et donc une acidification du milieu, nocive à la vie aquatique.

Dans l'atmosphère, il n'y a pas d'émission de nuage gazeux, hormis à proximité immédiate de la fuite où des aérosols acides peuvent être produits.

C1



Comportement de l'acide sulfurique déversé en mer.

## 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 seront naturellement différents. Nous avons utilisé le modèle de comportement CHEMMAP, modèle de réponse d'urgence que le *Cedre* a acquis. D'autres modèles plus sophistiqués existent mais exigent des temps de réponse incompatibles avec l'urgence.

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

- un scénario en haute mer (Manche) : 10 kg/h, 1000 kg/h, 100 t/h d'acide sulfurique déversés pendant 5 heures et 500 tonnes d'acide sulfurique déversées instantanément,
- un scénario épave : 500 tonnes d'acide sulfurique sont déversées en continu sur 5 heures (100 t/h),
- un scénario en zone portuaire (Cherbourg) : 100 tonnes d'acide sulfurique sont déversées instantanément,
- un scénario en rivière : 20 tonnes sont déversées en continu sur 5 heures (4 t/h).

### Les scénarios

#### "Manche"

- Localisation 50°N ; 3°W
- Profondeur du déversement : 1 m
- Température de l'air et de l'eau : 10°C
- Courants de la Manche
- Durée du déversement : - 5 heures  
- instantané

#### "Épave"

- Localisation 49°27N ; 3°15W
- Profondeur du déversement : 87 m
- Température de l'air et de l'eau : 10°C
- Courants de la Manche
- Durée du déversement : 5 heures

#### "Zone portuaire"

- Profondeur de la zone portuaire : 15 m
- Température de l'air et de l'eau : 10°C
- Courant faible
- Durée du déversement : instantané

#### "Rivière"

- Profondeur de la rivière : entre 4 et 5 m
- Largeur de la rivière : 300 m
- Profondeur du déversement : 1 m
- Température de l'air et de l'eau : 15°C
- Deux vitesses de courant : 0,12 m/s  
et 0,74 m/s
- Durée du déversement : 5 heures

## Modélisation

La modélisation des déversements hypothétiques d'acide sulfurique dans le milieu aquatique a été réalisée à l'aide du logiciel CHEMMAP.

C'est un modèle de déversement de produit chimique développé par l'ASA (Applied Science Associates, Inc - USA) qui permet de prédire le

mouvement et le devenir du produit déversé dans les eaux douces et marines.

Ce modèle indique le déplacement du produit à la surface de l'eau et sa distribution dans l'environnement (évaporation, dissolution dans la colonne d'eau...). Le pas de temps utilisé pour les calculs est de trente minutes.

Résultat obtenu après un déversement de 500 tonnes d'acide sulfurique en Manche.





Figure 1

Localisation d'un déversement hypothétique en Manche.





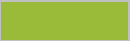






Figure 2

Visualisation de la partie dissoute.

-  Repère de déversement
-  Repère de prélèvement

Le modèle CHEMMAP ne prend pas en compte le pouvoir tampon de l'eau de mer. Par conséquent, des courbes expérimentales (cf. annexe 1) ont dû être réalisées afin d'obtenir des valeurs de pH du milieu aquatique en fonction de la concentration en acide sulfurique déversé dans ce milieu (cf. tableau 1 ci-dessous).

Concentrations en acide sulfurique dissous et zones de pH correspondantes en eau de mer

mg/m <sup>3</sup>	eau de mer	g/L	pH
1 à 10		10 <sup>-6</sup> à 10 <sup>-5</sup>	peu différent du pH initial
10 à 100		10 <sup>-5</sup> à 10 <sup>-4</sup>	peu différent du pH initial
100 à 1 000		10 <sup>-4</sup> à 0,001	peu différent du pH initial
1 000 à 10 000		0,001 à 0,01	peu différent du pH initial
10 000 à 100 000		0,01 à 0,1	7,5 < pH < 5,5
100 000 à 1 000 000		0,1 à 1	6 < pH < 1,5
1 000 000 à 10 000 000		1 à 10	1,5 < pH < 0,5
10 000 000 à 100 000 000		10 à 100	< 0,5
> 100 000 000		> 100	< 0,5

8,5 < pH acceptable < 7

Tableau 1

## Résultats du scénario "Manche"

### Zones de pH acceptable en fonction du débit de déversement

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

\*\* Concentration pour laquelle le pH de l'eau reste acceptable (supérieur à 7) - voir **tableau 1, page 22**

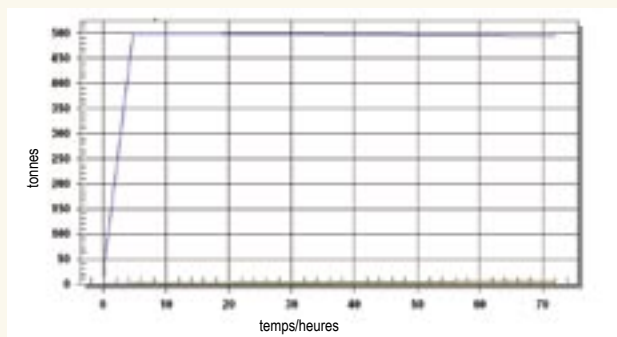
Débit de fuite	Concentration en acide sulfurique dissous dans la colonne d'eau	Temps après le déversement	Distance du point de déversement (en tenant compte du déplacement de la masse d'eau selon la marée)
10 kg/h sur 5h	$C_{max}^* = 70 \text{ mg/m}^3$	45 min	500 m
1 000 kg/h sur 5h	$C_{max} = 7 000 \text{ mg/m}^3$	30 min	530 m
100 t/h sur 5h	$C_{max} = 720 000 \text{ mg/m}^3$	15 min	500 m
	$C_{accept}^{**} = 100 000 \text{ mg/m}^3$	5H15	1 600 m
500 t instantané	$C_{max} = 16 000 000 \text{ mg/m}^3$	15 min	570 m
	$C_{accept} = 100 000 \text{ mg/m}^3$	8H30	10 km

Tableau 2

Les scénarios de déversement de 10 kg/h et de 1 000 kg/h n'entraînent pas de modification significative du pH du milieu : en effet, les concentrations maximales détectées restent bien inférieures à  $100 000 \text{ mg/m}^3$  (concentration pour laquelle le pH est supérieur ou égal à 7). Pour cette raison, nous n'étudierons que les conséquences des scénarios de 100 t/h et 500 t instantané.

### Déversement de 100 t/h d'acide sulfurique pendant 5 heures, en Manche

- **Comportement des 100 t/h d'acide sulfurique déversées pendant 5 heures, avec un vent de 3 m/s :**



Graphique 1

— Quantité évaporée   
 — Quantité dissoute   
 — Quantité en surface

L'acide sulfurique coule progressivement ( $d= 1,84$ ) dans la colonne d'eau, quelle que soit la quantité déversée.

• **Influence de la force du vent sur le comportement de l'acide sulfurique déversé :**

Force du vent	t + 24 h	t + 48 h	t + 72 h
3 m/s	140 km <sup>2</sup>	165 km <sup>2</sup>	230 km <sup>2</sup>
10 m/s	1 000 km <sup>2</sup>	1 800 km <sup>2</sup>	3 000 km <sup>2</sup>

Tableau 3 t = début du déversement

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

• **Comportement des 100 t/h d'acide sulfurique déversées pendant 5 heures, selon la force du**



Figure 3  
Pour un vent de 3 m/s orienté NW, la surface susceptible d'être impactée mesure 16 Nm<sup>2</sup> (29,6 km) de long sur 4 Nm (7,4 km) de large, sur 72 h d'étude.



Figure 4  
Pour un vent de 10 m/s orienté NW, la surface susceptible d'être impactée mesure 38 Nm (70,2 km) de long sur 19 Nm (35,2 km) de large, sur 72 h d'étude.

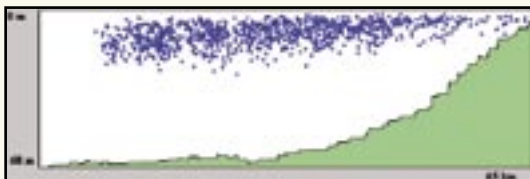


Figure 5

Ce schéma se rapporte à la figure 4 et indique la profondeur de la masse d'eau touchée par l'acide, entre 0 et 30 mètres pour un vent de 10 m/s. La masse d'eau est influencée par les vents.

• **Concentrations d'acide sulfurique dissous dans la colonne d'eau et zones de pH inférieures à 7, selon la force du vent :**

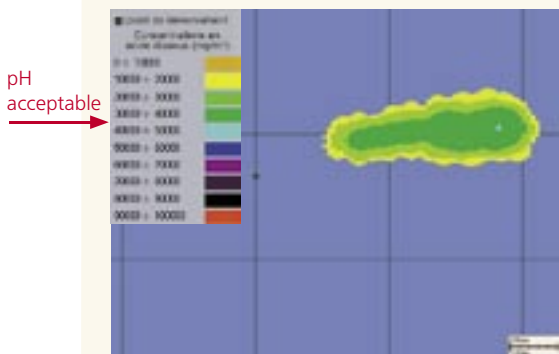


Figure 6  
Pour un vent de 3 m/s, la zone dont le pH est inférieur à 7 s'étend jusqu'à 14 km autour du point de déversement et est détectée jusqu'à 22 heures après le début du déversement.



Figure 7  
Pour un vent de 10 m/s, la zone dont le pH est inférieur à 7 s'étend jusqu'à 6 km autour du point de déversement et est détectée jusqu'à 7 heures après le début du déversement.

pH acceptable

pH acceptable

\* Définition dans le glossaire

**Déversement instantané de 500 tonnes d'acide sulfurique, en Manche**

- **Influence de la force du vent sur le comportement de l'acide sulfurique déversé :**

Force du vent	t + 24 h	t + 48 h	t + 72 h
3 m/s	85 km <sup>2</sup>	100 km <sup>2</sup>	150 km <sup>2</sup>
10 m/s	780 km <sup>2</sup>	1 200 km <sup>2</sup>	1 850 km <sup>2</sup>

Tableau 4 t = début du déversement

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

- **Comportement des 500 t d'acide sulfurique déversées instantanément, selon la force du**

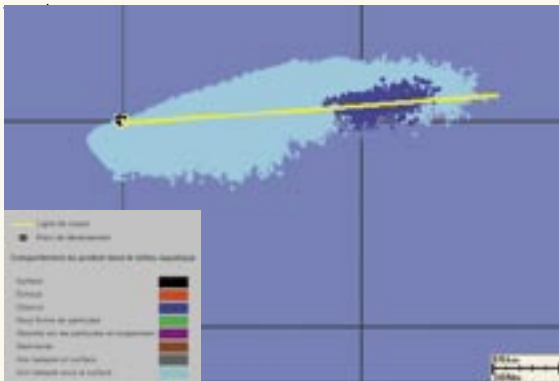


Figure 8

Pour un vent de 3 m/s orienté NW, la surface susceptible d'être impactée mesure 12 Nm (22,2 km) de long sur 1,4 Nm (2,6 km) de large, sur 72 h d'étude.



Figure 9

Pour un vent de 10 m/s orienté NW, la surface susceptible d'être impactée mesure 34 Nm (63 km) de long sur 21,3 Nm (39,4 km) de large, sur 72 h d'étude.



Figure 10

Ce schéma se rapporte à la figure 8 et indique la profondeur de la masse d'eau touchée par l'acide, entre 0 et 30 mètres pour un vent de 3 m/s. La masse d'eau est influencée par les vents.

- **Concentrations d'acide sulfurique dissous dans la colonne d'eau et zones de pH inférieures à 7, selon la force du vent :**

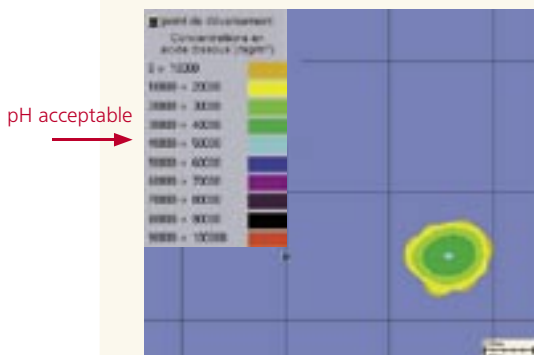


Figure 11

Pour un vent de 3 m/s, la zone dont le pH est inférieur à 7 s'étend jusqu'à 12 km autour du point de déversement et est détectée jusqu'à 2 jours et demi après le début du déversement.



Figure 12

Pour un vent de 10 m/s, la zone dont le pH est inférieur à 7 s'étend jusqu'à 16 km autour du point de déversement et est détectée jusqu'à 12 heures après le début du déversement.

## Résultats du scénario "Épave"

Une épave gît par 87 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 d'acide sulfurique issu des cuves de l'épave.**



Figure 13

Localisation de l'épave.

**Déversement continu sur 5 heures à partir du fond de 500 tonnes d'acide sulfurique**

- Concentrations dans la colonne d'eau impactée, entre 73 et 87 m (figure 15), obtenues **30 minutes** après la libération de l'acide :

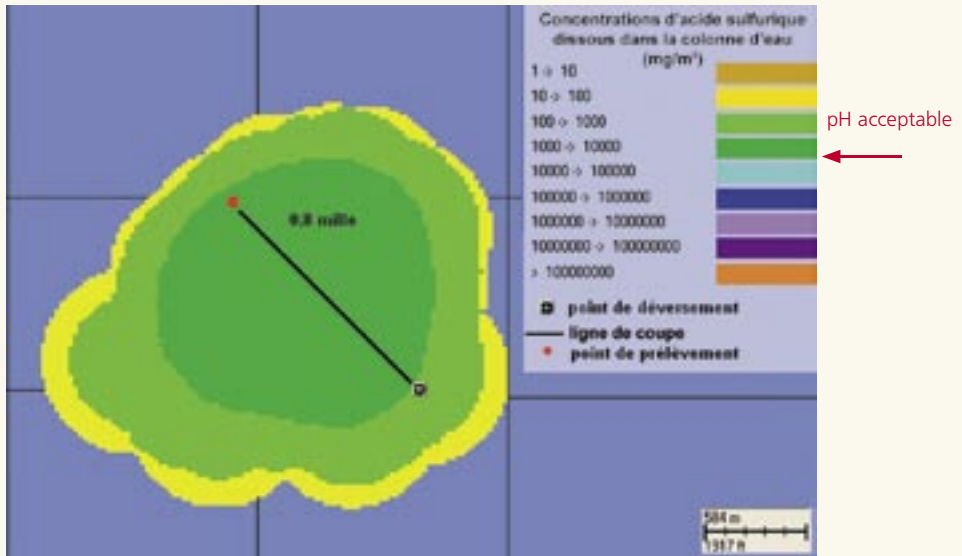


Figure 14

**Concentrations moyenne et maximale au point de prélèvement**

	Concentration moyenne (g/L)	pH attendu	Concentration maximale (g/L)	pH attendu
Jusqu'à 0,8 Nm au NW du point de déversement	0,007	7,8	0,0125	7,6

Tableau 5

**Concentrations d'acide sulfurique le long de la ligne de coupe (en noir, figure 14)**



Figure 15

L'acide libéré se dissout progressivement mais reste en grande partie sur le fond.

- Comportement de l'acide sulfurique **48 heures** après son déversement à partir du fond : dissolution dans la colonne d'eau (en jaune) et trajectoire parcourue par l'acide (en bleu) 48 heures après le début du déversement :

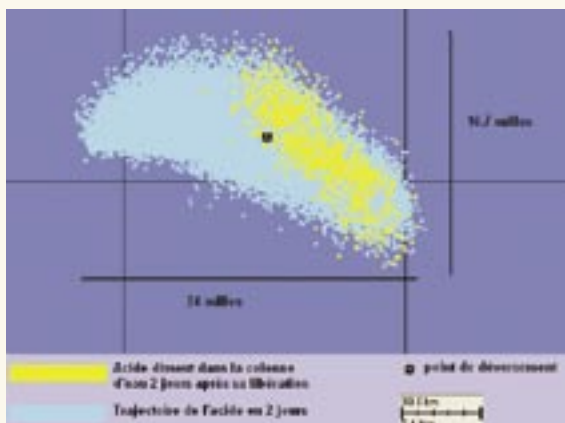


Figure 16

- Concentrations moyennes obtenues **48 heures** après la libération de l'acide :

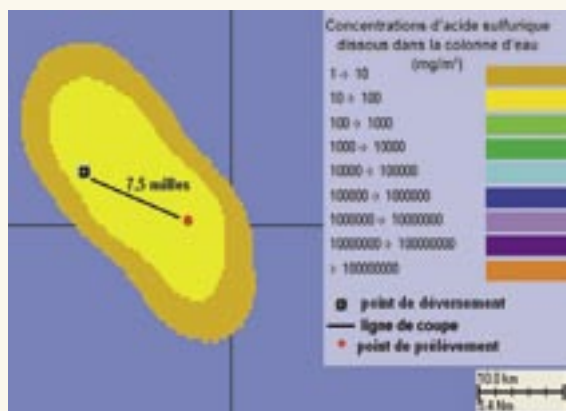


Figure 17

pH acceptable

Concentrations d'acide sulfurique le long de la ligne de coupe (en noir, figure 17)

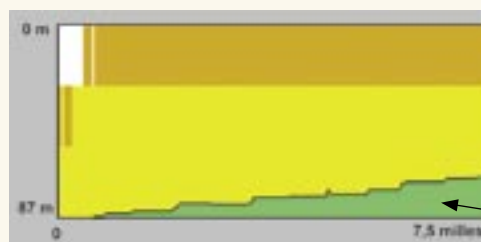


Figure 18

#### Concentrations moyenne et maximale au point de prélèvement

	Concentration moyenne (g/L)	pH attendu	Concentration maximale (g/L)	pH attendu
Jusqu'à 7,5 Nm à l'ESE du point de déversement	0,0002	8	0,0125	7,6

Tableau 6

## Résultats du scénario "Zone portuaire"

**Déversement instantané de 100 tonnes d'acide sulfurique en surface, sans vent et avec une vitesse de courant nulle.**

- Comportement de l'acide sulfurique **48 heures** après son déversement en surface : dissolution dans la colonne d'eau (en bleu foncé) et trajectoire parcourue par l'acide (en bleu turquoise) 48 heures après le début du déversement :

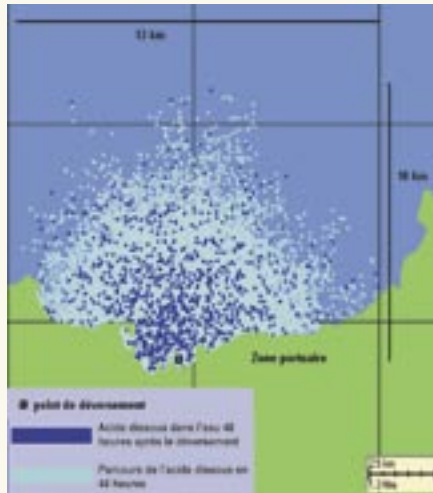


Figure 19

La zone touchée s'étend sur 10 km vers le nord et sur 13 km d'est en ouest. L'acide coule au fond et se dissout dans la colonne d'eau. Les concentrations moyennes d'acide sulfurique 48 heures après le déversement sont d'environ 0,035 g/L ce qui correspond à un pH de 7,3. Le pH peut descendre jusqu'à une valeur de 6,2.

- Analyse des valeurs de concentrations et de pH :

### Concentrations moyennes et maximales en plusieurs points de prélèvement

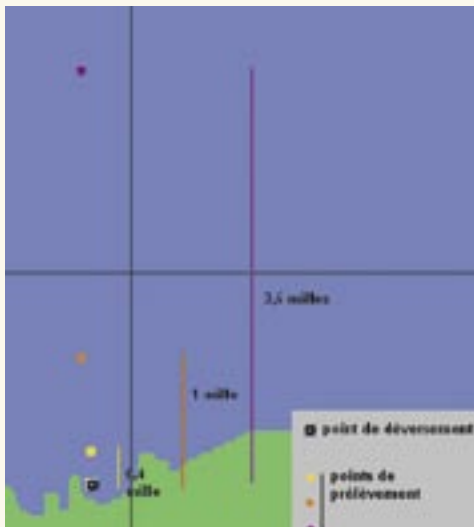








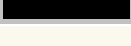
Figure 20

Distance du point de déversement au point d'analyse	Concentration moyenne (g/L)	pH	Concentration maximale (g/L)	pH
0,4 Nm (impacté 30 minutes après le déversement)	0,0175	5,5	0,08	1,8
1 Nm (impacté 9 h 30 après le déversement)	0,0008	7,5 (peu de variation)	0,08	1,8
3,6 Nm (impacté 15 h après le déversement)	0,000025	8 (pas de variation)	0,08	1,8

Tableau 7

## Résultats du scénario "Rivière"

Concentrations en acide sulfurique dissous et zones de pH correspondantes en eau douce

mg/m <sup>3</sup>	eau douce	g/L	pH
1 à 10		10 <sup>-6</sup> à 10 <sup>-5</sup>	peu différent du pH initial
10 à 100		10 <sup>-5</sup> à 10 <sup>-4</sup>	peu différent du pH initial
100 à 1000		10 <sup>-4</sup> à 0,001	peu différent du pH initial
1000 à 10000		0,001 à 0,01	peu différent du pH initial
10000 à 100000		0,01 à 0,1	7 < pH < 5,5
100000 à 1000000		0,1 à 1	5,5 < pH < 1,8
> 1000000		> 1	< 1,8

8 < pH acceptable < 5,5 ←

Tableau 8

**Déversement continu sur 5 heures de 20 tonnes d'acide sulfurique (débit de 4 t/h) avec un courant d'une vitesse de 0,12 m/s ou 0,74 m/s.**

• **Influence du courant :**

Vitesse de courant	Distance maximale à laquelle il est observé une variation de pH sur 24 h
0,12 m/s	1,31 km en aval
0,74 m/s	5 km en aval

Tableau 9 t = début du déversement

La surface susceptible d'être impactée est plus grande si le courant est plus fort.

- Concentrations maximales d'acide sulfurique obtenues selon la vitesse du courant :

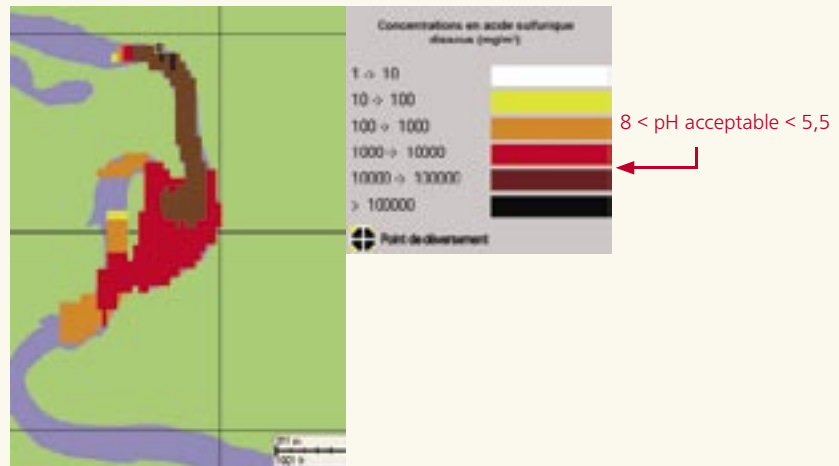


Figure 23

Avec un courant de 0,12 m/s, 3 heures après le déversement, la zone où le pH est inférieur à 5,5 s'étend jusqu'à 80 m en aval du point de déversement. Trois jours après le déversement, le pH revient à une valeur supérieure à 5,5 (valeur acceptable pour la vie écologique).

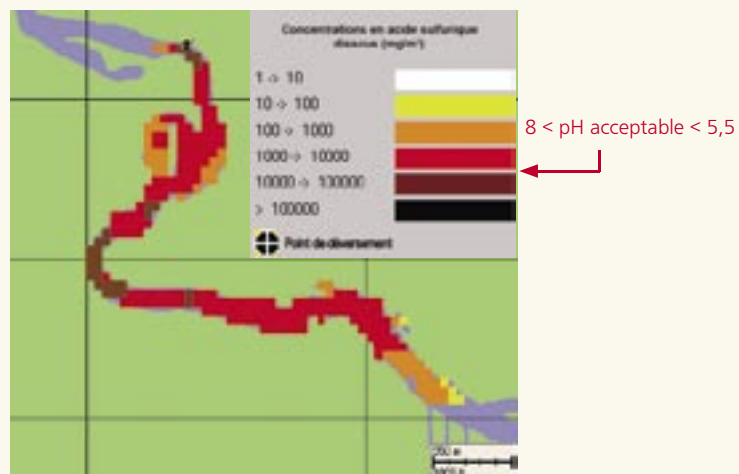


Figure 24

Avec un courant de 0,74 m/s, 3 heures après le déversement, la zone où le pH est inférieur à 5,5 s'étend jusqu'à 2 km en aval du point de déversement. Trois jours après le déversement, le pH revient à une valeur supérieure à 5,5 (valeur acceptable pour la vie écologique).

## Les scénarios de consommation

Compte tenu du fait que l'acide sulfurique est une substance ne se bioaccumulant pas le long de la chaîne trophique, elle ne se retrouvera pas dans les organismes aquatiques et n'aura donc pas d'impact sur une personne qui consommerait des produits de la mer ayant été exposés.

# Lutte contre les déversements

- Retour d'expérience ————— **D1**
- Exemples de déversement d'acide sulfurique ————— **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

### Collision portuaire de l'ENA 2 (Allemagne, juin 2004)

L'ENA 2 est une barge à double coque de 62 mètres de long, disposant de quatre cuves de 125 m<sup>3</sup> chacune, transportant de l'acide sulfurique d'un terminal industriel du port de Hambourg vers un entrepôt situé à quelque milles nautiques en aval de l'Elbe. Le 28 juin 2004 (JO), chargée de 500 tonnes (920 m<sup>3</sup>) d'acide sulfurique concentré, elle heurte le porte-conteneur *Pudong Senator*, long de 294 mètres et d'une capacité de 4 545 conteneurs (Equivalents Vingt Pieds). Trente cinq minutes après avoir accosté à son terminal de destination, l'ENA 2 se couche et chavire quille en l'air, sans faire de victime.

#### L'intervention d'urgence

Aucune indication sur les volumes d'acide déversé dans l'eau n'est disponible et les sapeurs-pompiers de Hambourg définissent des rayons de protection : 100 mètres pour l'exclusion et 800 mètres pour une approche réglementée (concernant la circulation des navires). Des équipes munies de protection, de pH-mètres et de thermomètres effectuent une cartographie de la zone aquatique ainsi que des prélèvements atmosphériques.

#### Gravité de la situation

Les faibles variations de pH et de température de l'eau conduisent les autorités à penser que seuls les événements, au nombre de huit, peuvent être à l'origine des déversements. Cependant, si de l'acide sortait des cuves, par simple équilibre des pressions, l'eau y entrerait également, diluant l'acide des cuves et augmentant ainsi son activité, donc sa corrosivité, et induisant la production d'hydrogène dans les cuves. Huit personnes se plaignent d'irritations et sont hospitalisées, heureusement sans gravité.

Des canons à eau sont mis en place afin de prévenir tout risque de dispersion des gaz et d'aérosols corrosifs.

Le lendemain de l'accident, une grue flottante de 600 tonnes, mise à disposition par l'armateur, fait route depuis Bremerhaven vers Hambourg. Le pH autour de l'épave varie entre 4 et 6, révélant la fuite d'acide.

#### La sécurisation de l'épave

Le matériel est rassemblé (pompes, flexibles, cuves de réception). Les pH-mètres sont fixés sur les casques des plongeurs dont les plongées ne durent pas plus de 30 minutes. Un remorqueur brasse l'eau pour favoriser la dilution de l'acide dans le milieu naturel et éviter les zones d'accumulation.

Le mercredi 30, J+3, la coque sort davantage de l'eau indiquant une production d'hydrogène et des pertes d'acide par les événements qui, après calculs, pourraient théoriquement autoriser une fuite de 25 m<sup>3</sup>/h d'acide. Le ponton flottant arrive de Bremerhaven très tôt dans la nuit du mercredi. Il s'avère que les trous d'homme des deux cuves sont ouverts et que les événements des deux autres cuves ont laissé s'échapper une grande partie de l'acide. Afin de sécuriser l'épave avant son retournement, les intervenants sont alors confrontés à quatre cuves renfermant un volume explosible important.

Le vendredi, J+5, et le samedi, l'épave est relevée après son inertage. Au cours du redressement, un rideau d'eau a été activé en permanence afin de rabattre les éventuels aérosols corrosifs et éviter les étincelles.



Relevage de l'ENA 2

### Déversement du chargement du *Balu* en haute mer (golfe de Gascogne, mars 2001)

Le 20 mars 2001, le chimiquier *Balu* battant pavillon maltais et transportant une cargaison de 8 021 tonnes (15 000 m<sup>3</sup>) d'acide sulfurique, sombre dans le golfe de Gascogne, à 220 km du cap Finistère (Espagne) et à 350 km environ de la pointe de Penmarc'h (Finistère Sud). Le navire coule à 4 600 mètres de profondeur.

Aucune récupération de l'acide n'est envisagée, seule une mission de reconnaissance de la zone de déversement a été mise en place. L'acide sulfurique libéré dans l'océan coule et se dissout progressivement. La réaction avec l'eau est exothermique mais la dispersion thermique dans l'océan limite toute augmentation de température. L'aspect dangereux se rapporte à l'acidité du milieu mesurée par le pH. Cependant, la zone de pêche n'est pas concernée par le déversement (trop profond et hors saison de pêche). Des analyses d'eau seront effectuées par les autorités maritimes espagnoles.

### Accident portuaire du *Bahamas* (Brésil, août 1998)

Le 24 août 1998, le navire-citerne *Bahamas* entre au port de Rio Grande au Brésil chargé de 19 000 tonnes d'acide sulfurique concentré à 95 %.

À la suite d'erreurs techniques et d'une situation de crise interne au navire liée à la vétusté du bateau, la salle des machines est envahie par un mélange d'eau et d'acide. Ce mélange, très corrosif, crée de sérieux problèmes pour les éléments de structure du navire. Le 30 août, le navire est en forte gîte et l'acide atteint les générateurs principaux, l'équipage abandonne alors le *Bahamas* par crainte d'explosion.

Des jets de liquide pulvérisé ont été observés émanant des citernes et de la salle des pompes, constitués du mélange d'acide et d'eau. Une intervention de pompage à terre a été engagée par les propriétaires du navire et réalisée par la société SMIT TAK ; cependant le mélange d'acide et d'eau, trop corrosif, a détruit le flexible de pompage.

Les points problématiques pour l'intervention sont :

- le risque élevé d'explosion, dû à la génération d'hydrogène,
- l'absence de citerne à terre pour recevoir le mélange d'eau et d'acide corrosif,
- une corrosion des structures du navire pouvant entraîner une lixiviation de métaux lourds dans l'environnement,
- la localisation portuaire de l'accident : impossibilité pratique de neutraliser une quantité d'acide aussi considérable.

Le 22 octobre 1998, il a donc été décidé de décharger lentement, à marée descendante, la cargaison du navire dans l'eau du port, tout en surveillant constamment le pH. L'opération de pompage a duré plus de onze jours, sans dépasser les limites convenues de pH et sans lixiviation des composés ferriques de la coque.

Le 20 avril 1999, le navire a été vidé de sa cargaison et sabordé dans les eaux internationales sur décision des autorités maritimes.

## Exemples de déversements d'acide sulfurique

### Déversement d'acide sulfurique au Texas, Chocolate Bay (USA, août 2005)

Le 15 août 2005, une barge contenant 1 572 m<sup>3</sup> d'acide sulfurique s'échoue dans une baie marécageuse du Texas. Des mesures de pH autour de la barge échouée indiquent la présence d'acide sulfurique dans l'eau : environ 1 300 m<sup>3</sup> d'acide se sont déversés dans cet estuaire. Le 19 août, le mélange acide/eau subsistant à l'intérieur de la barge est pompé hors des réservoirs. L'impact écologique de cet accident reste à déterminer, sachant que la baie est une réserve naturelle importante. Par chance, il n'y a pas eu de blessés.

### Explosion d'une cuve de stockage (Suède, février 2005)

Le 4 février 2005, une cuve d'acide sulfurique explose dans une usine chimique de la zone portuaire d'Helsingborg, dans le sud de la Suède. C'est au moment du chargement d'un navire que 11 000 tonnes d'acide se sont échappées de la cuve de stockage. Une partie de l'acide s'est répandue en mer, en réagissant de manière exothermique avec l'eau et donnant naissance à un nuage au-dessus de l'usine. Un périmètre de sécurité couvrant la zone est mis en place et les 110 000 habitants sont invités à rester confinés. Le bilan fait état de 13 blessés souffrant de légers problèmes respiratoires et d'irritations oculaires. Le vent, soufflant vers la mer, a facilité la dispersion du nuage. La rupture d'une canalisation d'eau ayant noyé le terrain supportant le stockage d'acide serait à l'origine de l'accident, le sol rendu instable ayant provoqué la rupture de la cuve.

### Rupture d'étanchéité de cuve du *Panam Perla* (USA, novembre 1998)

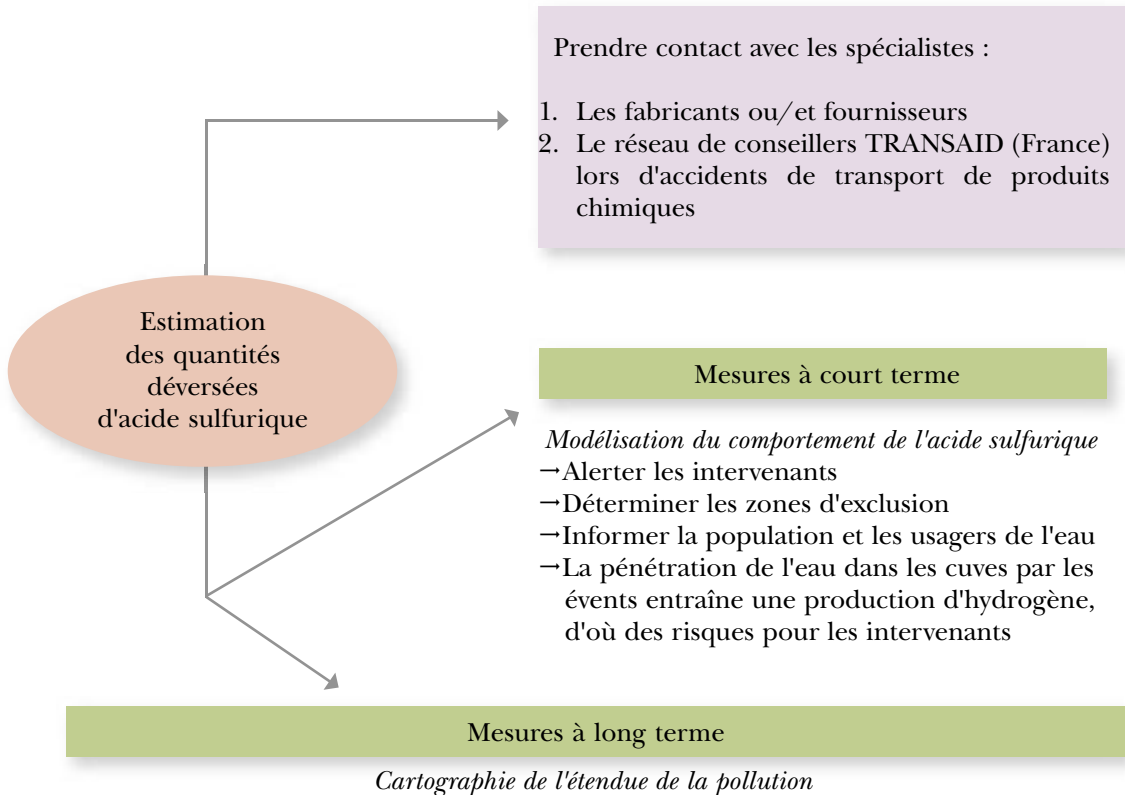
Incident le 10 novembre 1998 sur le navire *Panam Perla* en Atlantique avec rupture d'étanchéité de cuve. Une opération de récupération est menée par pompage de 100 tonnes (184 m<sup>3</sup>) d'acide présent dans la double coque. L'opération est terminée une semaine après la reconnaissance de la fuite. Le reste de l'acide est neutralisé par du bicarbonate de soude.

### Déraillement d'un convoi ferroviaire (Canada, 1995)

Suite au déraillement d'un train composé de 44 wagons, 14 d'entre eux se sont renversés sur les rives du lac Masketsi dans le Parc naturel du Canada de la Mauricie. Au total, 230 m<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré se sont déposés au fond du lac, à une profondeur d'environ 33 mètres. Un périmètre de sécurité de 450 mètres a été établi ainsi qu'un contrôle de l'accès au secteur. L'eau du lac a été interdite à la consommation. Ce déversement a provoqué un "choc acide" fatal pour l'ensemble de la faune de la rivière sur une dizaine de kilomètres. En effet, le pH de l'eau a alors atteint 2,5. Plus de 660 tonnes de carbonate de calcium ont été déversées dans la rivière et dans le lac pour ramener le pH de l'eau à des valeurs acceptables. L'acide sulfurique ne s'est pas mélangé spontanément avec l'eau mais a coulé jusqu'à la section la plus profonde du plan d'eau. Ce comportement a permis aux spécialistes de l'environnement de surveiller constamment la concentration en acide.

# Recommandations relatives à l'intervention

Schéma d'action en cas de déversement sur un plan d'eau



D3

→ Dans la colonne d'eau

- Mesurer les concentrations
- Suivre régulièrement le pH et la température de l'eau
- Établir des zones d'exclusion (pêche, prise d'eau)
- Suivi écologique
- Neutralisation en zone confinée sans courant, éventuellement *ex-situ* (situations rares)

→ Sur le fond (épave)

- Nature des fonds (sédiments)
- Topographie
- Courants
- Température de l'eau
- Estimer la dilution, si préconisée pour vider l'épave, afin que l'impact sur l'environnement soit minimal

→ Dans l'atmosphère

- Mesure dans l'air avec des détecteurs spécifiques
- Protection des intervenants
- Évacuation

## L'intervention est-elle possible?

L'intervention sur un navire en avarie sera possible en prenant les précautions mentionnées ci-après.

- L'acide sulfurique peut se trouver en contact avec de l'eau : soit directement dans la mer, ce qui diluera rapidement les concentrations en acide et limitera le dégagement de chaleur ; soit sur le navire au niveau des cuves de stockage par exemple. La réaction est alors violente et dangereuse. 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 de la coque et des cuves et créer un dégagement d'hydrogène. Chauffé, l'acide entraîne l'apparition de fumées corrosives et irritantes.
- L'approche du lieu de l'accident se fait donc côté au vent, en se munissant d'Equipements 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 risque de production d'hydrogène.
- Théoriquement, il pourrait être possible de neutraliser l'action de l'acide sulfurique dans les eaux peu profondes et en volume limité, à l'aide de bicarbonate de soude. Cependant, aucun exemple de ce type d'application n'est disponible. De plus, il a été décrit lors du déraillement d'un convoi ferroviaire au Canada en 1995, que l'acide sulfurique concentré coule au fond d'eaux peu profondes en ne se mélangeant pas spontanément à l'eau.

## Mesures d'urgence en cas de fuite ou de déversement

- 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 facial 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

- Refroidir les récipients/réservoirs par pulvérisation d'eau.
- Rabattre les gaz/fumées/poussières par pulvérisation d'eau.
- 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. Utiliser une mousse émulsifiante à nappe aqueuse (AFFF), 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.**

## Transbordement

- Le déchargement d'un réservoir d'acide sulfurique 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 fer, fonte à haute teneur en silicium ou pompe centrifuge, alliage " 20 ".
- 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.

## 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 en confinant le déversement d'acide fort avec des barrages de terre, sable ou autres matériaux ou en le déviant 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 et de la température est nécessaire lors d'un déversement d'acide.

#### Sur un plan d'eau sans courant et peu profond

Là encore, il est nécessaire de fermer les prises d'eau et de surveiller régulièrement l'évolution du pH 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 par des hélices).

#### 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, ainsi qu'au dégagement important de chaleur.**

En cas de mauvais temps, les aérosols acides peuvent être transportés par le vent sur des distances importantes.

Sauf dans des cas très limités (darses 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 ( $\text{NaHCO}_3$ ). Cette seconde possibilité n'est réalisable que pour des 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 sulfurique dans la colonne d'eau ; cette modélisation se réalise avec un logiciel de simulation de déversement de produit chimique tel que CHEMMAP (voir chapitre " Les scénarios d'accidents ").

# Choix des Équipements de Protection Individuelle (EPI)

Assurer une protection maximale en cas d'inconnues ou de fortes concentrations d'acide sulfurique.

## Sélection des respirateurs (FINGAS, 2000)

En fonction des Concentrations Maximales d'Emploi (CME)<sup>2</sup> :

- Masque à gaz jusqu'à 4 ppm.
- ARI (Appareil Respiratoire Isolant) au-delà de 4 ppm.

À température normale, l'acide sulfurique concentré émane des vapeurs invisibles ; il est donc important de porter, lors de la manipulation d'acide, des protections oculaire et respiratoire.

## Sélection des vêtements de protection

(CEFIC ERICARD, 2003)

Dans tous les cas, il est nécessaire de porter une combinaison anti-acide, ainsi qu'une protection faciale (lunettes de sécurité à protection intégrale). Des gants sont également recommandés (néoprène ou PVC, voir tableau page 41).

Laver les vêtements d'intervention et les appareils respiratoires contaminés à l'eau avant de retirer le masque facial et la combinaison et les ranger dans des contenants prévus à cet effet. Utiliser une tenue de protection et un appareil respiratoire autonome pour le déshabillage des coéquipiers ou la manipulation de l'équipement contaminé.

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

- Les ARI à circuit ouvert, sous pression à la demande, représentent la meilleure protection. Leur facteur de protection est d'environ 10 000 (ex : VLE = 0,75 ppm, protection jusqu'à 7 500 ppm d'acide sulfurique dans l'air ambiant).

- Utiliser un ARI pour affronter une situation de déversement en concentrations inconnues, sachant que l'acide sulfurique concentré émet des vapeurs toxiques invisibles à température ambiante.
- 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. En revanche, les lentilles sont autorisées avec les nouveaux modèles qui autorisent l'échange de gaz car elles 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.

<sup>2</sup> Il est à noter que la CME peut varier selon le fabricant et le modèle. Il faut consulter le fabricant pour avoir des données particulières.

### Mesures à prendre après utilisation des EPI en situation de déversement

- 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 (FORSBERG ET KEITH, 1995)

BETEX (butyle sur néoprène) : > 360 min  
 Butyle : > 480 min  
 Caoutchouc naturel : 80 min  
 Néoprène : > 360 min  
 Nitrile : 10 min (variable)  
 Chlorure de polyvinyle : 10 min (variable)  
 Téflon : pas de donnée  
 Viton : > 240 min

### Résistance chimique

Matériaux	Dégradation	Perméation	Utilisation
Nitrile			non recommandée
Néoprène	moyenne	temps de perméation : 105 minutes	convient à condition d'en contrôler étroitement l'utilisation
Alcool de polyvinyle (PVA)			non recommandée
Chlorure de polyvinyle (PVC)		temps de perméation : 3,6 heures	convient à condition d'en contrôler étroitement l'utilisation
Caoutchouc naturel			non recommandée
Linear Low Density polyethylene (LLDPE)	pas de test de dégradation mais il devrait être bon ou excellent puisque le temps de passage est > à 8 heures	temps de perméation : > 480 minutes	convient très bien

**Remarque :** notre tableau de résistance chimique est donné à titre indicatif. Rien ne remplace votre propre évaluation dans vos conditions réelles d'utilisation.

D5

# Appareils de mesure et traitement des déchets

## Appareils de mesures

- Méthodes de détection et de détermination dans l'eau : pH-mètre, thermomètre.
- Méthodes de détection et de détermination dans l'air (INRS, 1997) :
  - appareil Dräger équipé du tube réactif acide sulfurique 1/a,
  - prélèvement sur tube de gel de silice, dosage par chromatographie ionique après désorption par éluant,
  - prélèvements sur filtres PVC (aérosols) associés à des filtres cellulosiques imprégnés de carbonate de sodium (polluants gazeux), dosage par chromatographie ionique.

## Adresses pour le traitement des déchets dangereux en France

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

Les entreprises susceptibles de traiter ce type de déchets sont répertoriées à l'adresse suivante : <http://www.observatoire-dechets-bretagne.org>

## Exemples de fabricants européens d'acide sulfurique (ECB, 2005)

ARKEMA, Hœchst, WITCO, BASF.

# Complément d'information

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

# Glossaire

## 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.

## Acute Exposure Guideline Level (AEGs)

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

**AEG<sub>1</sub>** : 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.

**AEG<sub>2</sub>** : 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.

**AEG<sub>3</sub>** : 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 ou pouvant aller jusqu'à la mort.

## 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.

## 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 (CE<sub>50</sub>)

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

## Concentration médiane létale (CL<sub>50</sub>)

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 (cf. graphe p. 47)

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.

### 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 du dit 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).

### 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 Etats-Unis, le NIOSH et le U.S.-EPA.

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

Niveau B : un ARI 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.

### 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.

### Facteur de bioconcentration

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 Low Explosive Limit (LEL)

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

### Limite Supérieure d'Explosivité (LSE) ou High Explosive Limit (HEL)

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 Admissible Relieve Valve System)

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

### Mille nautique ou mille marin (Nautical Mille / Nm)

1 mille nautique vaut 1852 mètres et correspond à une minute de latitude.

### 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.

### 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.

#### **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.

#### **Photo-oxydation**

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

#### **Point critique**

Point auquel la température et la pression auxquelles 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 éclair**

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

#### **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).

#### **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.

#### **Produits de décomposition**

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

#### **Pression ou tension de vapeur**

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

#### **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 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 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 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 sur lequel on possède le plus de données.

#### **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'effet sur la santé. **TEEL 1** correspond à ERPG1, **TEEL 2** correspond à ERPG2 et **TEEL 3** correspond à ERPG3.

**Température d'auto-inflammation**

Température minimale à laquelle les vapeurs s'enflamment spontanément.

**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.

**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'effet nocif. 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 8 heures par jour et 40 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 huit 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 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).

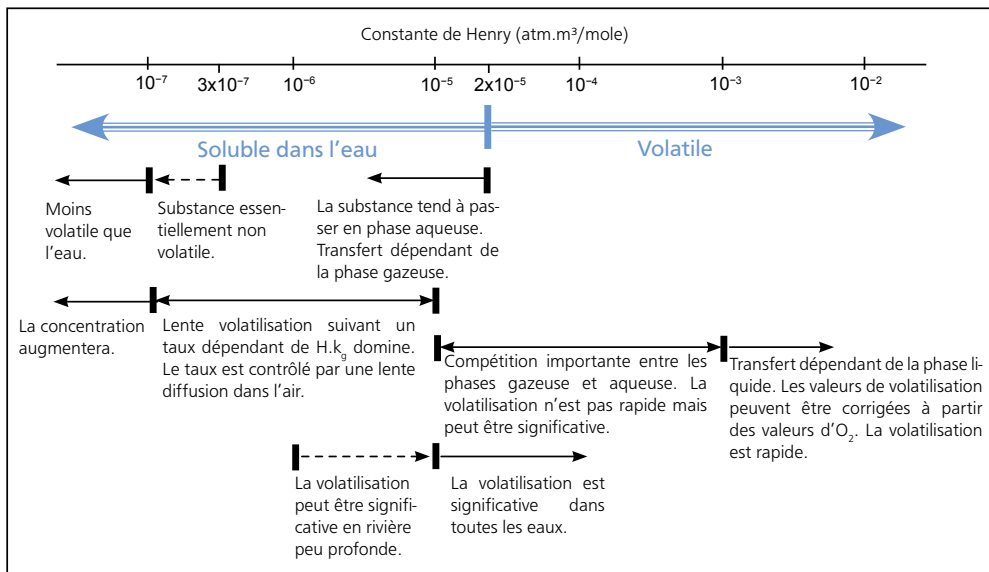
La vitesse de régression permet d'estimer la durée totale d'un incendie, en l'absence de toute intervention.

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

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

**Vitesse de combustion**

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



Caractéristiques de la volatilisation associées aux différentes valeurs de la Constante de Henry (Lyman *et al.*, 1990)

E1

## 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
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
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
DIS	Déchets Industriels Spéciaux
DJA	Dose Journalière Admissible
DJE	Dose Journalière Efficace
DRASS	Direction Régionale des Affaires Sanitaires et Sociales
DRIRE	Directions Régionales 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
G.P.	Grande Paroisse
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	Maximale Admissible Relieve Valve System
MCA	Maritime and Coastguard Agency
MEDD	Ministère de l'Écologie et du Développement Durable
MP	Marine Pollutant
MRL	Minimum Risk Level
NIOSH	National Institute for Occupational Safety and Health
Nm	Nautical mile
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 effet prévisible sur l'environnement
ppm	Partie par million
pTBC	para Tertio Butyl Catéchole
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
SEBC	Standard European Behaviour Classification system of chemicals spilled into the sea
SEL	Seuil des Effets Létaux
SIDS	Screening Information DataSet
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 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
VME	Valeur Moyenne d'Exposition
v/v	volume à volume
ZDO	Zone de Défense Ouest

## Adresses Internet utiles

**Accord de Bonn**, [en ligne]

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

**AFSSA** (Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments), [en ligne]

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

**ARKEMA**, [en ligne]

Disponible <http://www.arkema.com>

**ATSDR** (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), [en ligne]

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

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

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

**Chemfinder**, *Base de données sur les produits chimiques*. [en ligne]

Disponible sur <http://chemfinder.cambridgesoft.com>

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

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

**CSST** (Commission canadienne de la Santé et de la Sécurité au Travail), [en ligne]

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

**CTE** (Centre de Technologie Environnementale du Canada), [en ligne]

Disponible sur [http://www.etc-cte.ec.gc.ca/ethome\\_f.html](http://www.etc-cte.ec.gc.ca/ethome_f.html)

**ECB** (European Chemical Bureau), [en ligne]

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

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

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

**INERIS** (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques), [en ligne]

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

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

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

**IPCS** (International Program Chemical Safety), [en ligne]

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

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

Disponible sur <http://www.cdc.gov/niosh/idlh/intridl4.html>

**NOAA** (National Oceanic and Atmospheric Administration), [en ligne]

Disponible sur <http://www.noaa.gov/ocean.html>

**TROCS**. *Base de données du REMPEC* (Centre régional méditerranéen pour l'intervention d'urgence contre la pollution marine accidentelle) *sur les transports de produits chimiques*, [en ligne]

Disponible sur <http://www.rempc.org/databases.asp?lang=fr>

**UIC** (Union des Industries Chimiques), [en ligne]

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

**US DEPARTMENT OF ENERGY'S**. *Chemical Safety Program : Revision 21 of ERPGs and TEELS for Chemicals of Concern*, [en ligne]

Disponible sur [http://www.eh.doe.gov/chem\\_safety/teel.html](http://www.eh.doe.gov/chem_safety/teel.html)

**US EPA** (US Environmental Protection Agency), [en ligne]

Disponible sur <http://www.epa.gov>

# Bibliographie

## Documents

**ARKEMA.** *Fiche de données de sécurité (FDS) : acide sulfurique à 97 %.* 2003. 7 p. (N°FDS 18006, version 4)

**ARKEMA.** *Fiche de données de sécurité (FDS) : acide sulfurique à 94/96/98 %.* 2003. 7 p. (N°FDS 02178, version 2)

**ARKEMA.** *Fiche de données de sécurité (FDS) : acide sulfurique pur à 98 %.* 2003. 7 p. (N°FDS 00069, version 7)

**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.* 2004.

**CEFIC.** *ERICards, Emergency Response Intervention Cards : transport of dangerous goods.* Bruxelles : Cefic, 2003. 322 p.

**CHIMEDIT.** *Guide international de la chimie 2004 et des sciences de la vie.* Paris : CHIMEDIT, 2004. 1238 p.

**ENVIRONNEMENT CANADA** (Service de la protection de l'environnement). *L'acide sulfurique et l'oléum.* Ottawa : Environnement Canada, 1984. 100 p. (ENVIROGUIDE)

**FINGAS, M.** Équipement 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 sulfurique 94-98 %.* 2003. 6 p. (N°FDS GP-1160, version 6)

**INRS.** *Acide sulfurique.* Paris : INRS, 1997. 5 p. (Fiche toxicologique n°30)

**LYMAN W.J, REEHL W.F, ROSENBLATT D.H.** *Handbook of Chemical Property Estimation Methods.* Washington DC : American Chemical Society, 1990. non p.

**OMI.** *MARPOL 73/78. Édition récapitulative de 2002. 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, 2002. 547 p.

**OMI.** *Recueil international de règles relatives à la construction et à l'équipement de navires transportant des produits chimiques dangereux en vrac (Recueil IBC).* Londres : OMI, 2001. 260 p.

**RECHENBACH P.** *Le naufrage de l'alléger Ena 2 transportant de l'acide sulfurique concentré / Trad. de l'allemand par Hildegarde Kelly.* Hambourg : Sapeurs pompiers, 2004. 34 p.

**TRANSPORT CANADA, DÉPARTEMENT AUX TRANSPORTS DES ÉTATS-UNIS, SECRÉTARIAT AUX COMMUNICATIONS ET AUX TRANSPORTS DU MEXIQUE.** *Guide Nord américain des mesures d'urgence 1996 : un guide destiné aux premiers intervenants sur les mesures d'urgence au cours de la phase initiale d'un incident mettant en cause des marchandises dangereuses (CANUTEC).* Ottawa : Éditions du gouvernement du Canada, 1996. 214-215 p.

## Documents électroniques

**Atmosphere, Climate & Environment Information Programme.** *Acidité et la faune des eaux douces* (page consultée en septembre 2006), [en ligne]

Disponible sur : [http://www.ace.mmu.ac.uk/eae/french/Figures/acid\\_wildlife.html](http://www.ace.mmu.ac.uk/eae/french/Figures/acid_wildlife.html)

**Centre Canadien d'Hygiène et de Sécurité au Travail** (page consultée en septembre 2006), [en ligne].

Disponible sur : [http://www.cchst.ca/reponsesst/chemicals/chem\\_profiles/sulfuric\\_acid/basic\\_sa.html](http://www.cchst.ca/reponsesst/chemicals/chem_profiles/sulfuric_acid/basic_sa.html)

**CHRIS** (Chemical Hazards Response Information System). *Fiche de sécurité sur l'acide sulfurique* (page consultée en septembre 2006), [en ligne]

Disponible sur <http://www.chrismanual.com/S/SFA.pdf>

**CSST** (Commission de la Santé et de la Sécurité au Travail). *Informations de la banque de données du Service du répertoire toxicologique sur l'acide sulfurique.* (page consultée en septembre 2006), [en ligne]

Disponible sur [http://www.reptox.csst.qc.ca/Produit.asp?no\\_produit=174&nom=Acide+sulfurique](http://www.reptox.csst.qc.ca/Produit.asp?no_produit=174&nom=Acide+sulfurique)

**DIPPR L05.** *Base de données de propriétés thermodynamiques de corps purs* [en ligne]. AICHE. Adresse : Prosim, Labège (France)

**ECB** (European Chemical Bureau). *Fiche d'informations EINECS* (European Inventory of Existing Commercial chemical Substances) *sur l'acide sulfurique.* (page consultée en septembre 2006), [en ligne]

Disponible sur [http://ecb.jrc.it/esis-pgm/esis\\_reponse\\_self.php?GENRE=ECNO&ENTREE=231-639-5](http://ecb.jrc.it/esis-pgm/esis_reponse_self.php?GENRE=ECNO&ENTREE=231-639-5)

**ICSC** (International Chemical Safety Cards). *Fiche de données de sécurité sur l'acide sulfurique.* (page consultée en septembre 2006), [en ligne]

Disponible sur <http://www.cdc.gov/niosh/ipcsnfrn/nfrn0362.html>

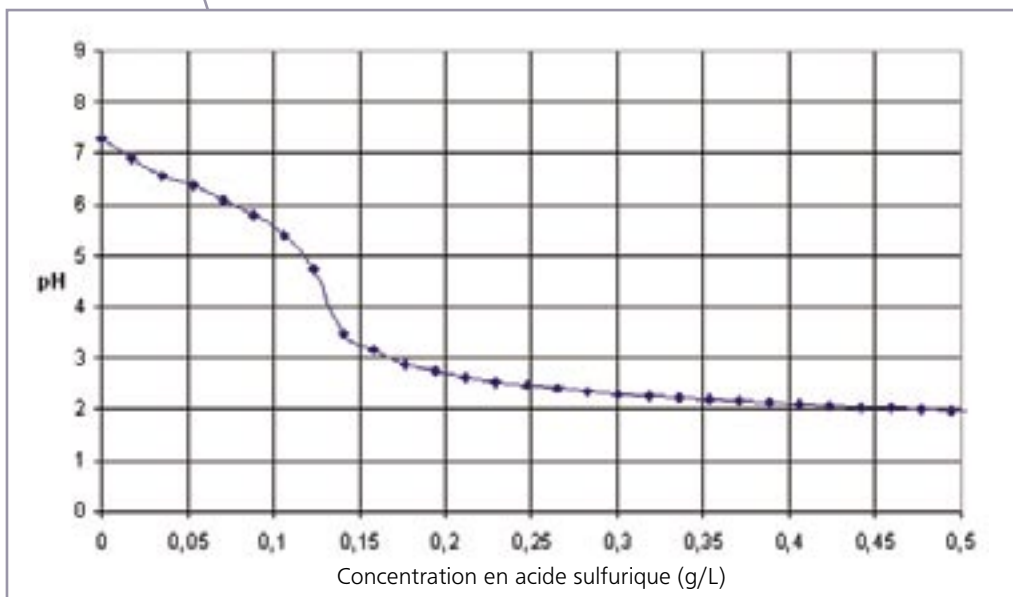
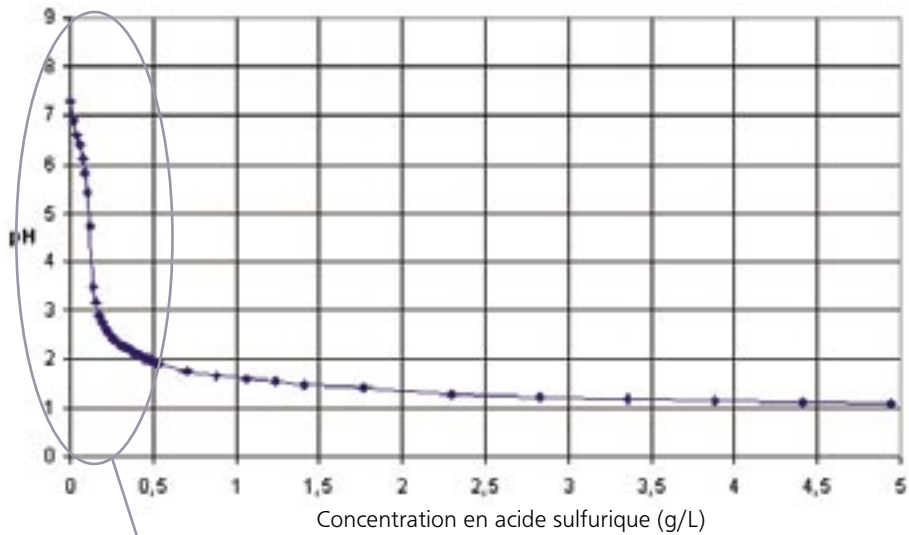
## **ANNEXES**

- 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  
(jusqu'au 31/12/2006)
- Annexe 4 bis : nouvelle classification des substances liquides nocives  
(à partir du 01/01/2007)

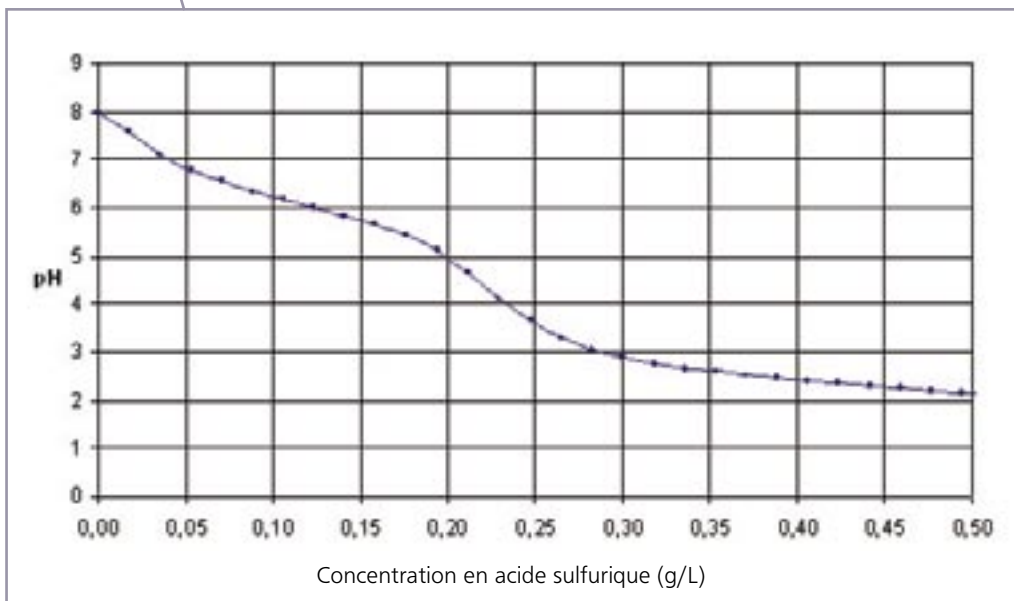
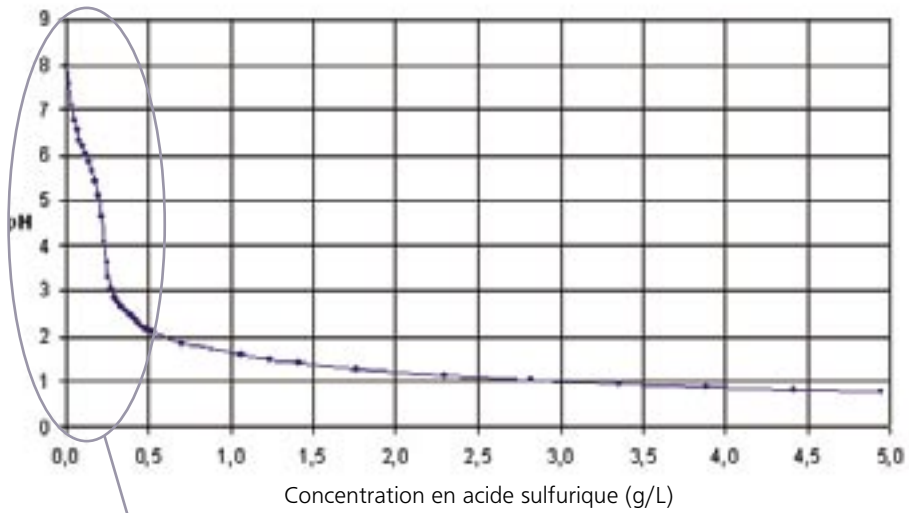
## ANNEXE 1 : COURBES EXPÉRIMENTALES

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

- Eau douce



- Eau de mer



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

### Classification

(CHRIS, 1999 ; INRS, 1997)

N°CAS : 7664-93-9  
N°CE (EINECS) : 231-639-5  
N°ONU : 1830  
N°index : 016-020-00-8  
Classe : 8

### Données physiques

<b>Masse molaire</b> : 98,08 g/mol	INRS, 1997
<b>État physique</b> à 20°C Aspect : huileux Couleur : incolore Odeur : inodore	ENVIRONNEMENT CANADA ENVIROGUIDE, 1984
<b>Solubilité</b> Dans l'eau douce : soluble dans l'eau à 20°C (avec dégagement de chaleur)	FDS ARKEMA, 2003
Dans d'autres composés : soluble dans l'éther éthylique et le 1-butanol, se décompose dans l'éthanol	FDS ARKEMA, 2003
<b>pH de la solution</b> : très acide <1 (94 à 98%)	FDS ARKEMA, 2003 ; FDS G. P., 2003
<b>pK<sub>a</sub></b> 1 <sup>ère</sup> acidité pK <sub>a</sub> < 0 2 <sup>e</sup> acidité pK <sub>a</sub> = 1,92	SIDS OCDE, 2001
<b>Densité relative (eau = 1)</b> : 1,84 à 20°C (93 à 100%)	SIDS OCDE, 2001
<b>Densité de vapeur (air = 1)</b> : 3,4	ICSC, 2000
<b>Viscosité</b> à 25°C : 21 mPa.S	ENVIRONNEMENT CANADA ENVIROGUIDE, 1984

### Températures importantes

Point d'ébullition à 1 atm : 335°C (98 %)	FDS ARKEMA, 2003
290°C (92 %)	FDS G.P., 2003
Point de fusion : 10,49°C (98 %)	INRS, 1997
Point de congélation : -15°C (94 à 96 %)	FDS ARKEMA, 2003
-10°C / +5°C (97 %)	FDS ARKEMA, 2003
+5°C (98 %)	FDS ARKEMA, 2003
Début de distillation : 304°C (94 à 96 %)	FDS ARKEMA, 2003
320°C / 335°C (97 %)	FDS ARKEMA, 2003
335°C (98 %)	FDS ARKEMA, 2003
Point d'auto-inflammation : produit ininflammable	ENVIRONNEMENT CANADA ENVIROGUIDE, 1984
Chaleur latente de fusion : 9,8 kJ/mole (au point de fusion)	ENVIRONNEMENT CANADA ENVIROGUIDE, 1984

### Autres propriétés

Constante de Henry : sans objet	ENVIRONNEMENT CANADA ENVIROGUIDE, 1984
Coefficient de diffusion dans l'eau : sans objet	
Coefficient de diffusion dans l'air : sans objet	
Tension superficielle à 20°C (avec l'air) : 55,1 mN/m	
Tension interfaciale à 25°C (avec l'eau) : 75 mN/m	
Seuil olfactif : > 0,25 ppm (= 1 mg/m <sup>3</sup> )	
Hygroscopique	

### Pression/Tension de vapeur

< 0,001 hPa à 20°C	DIPPR, 2005
--------------------	-------------

## Données toxicologiques

L'acide sulfurique est une substance corrosive pour la peau et les muqueuses en contact ; l'intensité et la nature des lésions qu'il provoque dépendent de la concentration et de la durée d'exposition.

### Valeurs toxicologiques seuils

#### Valeurs d'exposition professionnelle

VME (France) : 0,25 ppm (1 mg/m<sup>3</sup>)

VLE (France) : 0,75 ppm (3 mg/m<sup>3</sup>)

TLV-TWA (ACGIH) : 0,05 ppm (0,2 mg/m<sup>3</sup>)

#### Valeurs de gestion de risque pour la population

IDLH (NIOSH) : 3,75 ppm (15 mg/m<sup>3</sup>)

TLV-STEL (ACGIH) : non disponible

TEEL 0 : 0,25 ppm (1 mg/m<sup>3</sup>)

ERPG 1 : 0,50 ppm (2 mg/m<sup>3</sup>)

ERPG 2 : 2,50 ppm (10 mg/m<sup>3</sup>)

ERPG 3 : 7,50 ppm (30 mg/m<sup>3</sup>)

### Effets spécifiques

Effets cancérogènes : une revue d'études épidémiologiques tend à démontrer une certaine association entre l'exposition à des brouillards d'acide inorganique fort contenant de l'acide sulfurique et la présence de cancers des voies respiratoires, plus particulièrement, le cancer du larynx et des poumons.

Effets sur la fertilité : pas de donnée.

Effets tératogènes et /ou sur le développement fœtal : non démontrés.

Effets mutagènes : non démontrés.

## Toxicité générale

### Toxicité humaine aiguë

- Par ingestion : brûlures de la bouche et des voies digestives avec œdème du larynx, vomissements sanglants, perforation possible des voies digestives, état de choc.
- Par contact cutané : brûlures graves.
- Par contact oculaire : rougeurs, douleurs, œdème, opacité cornéenne et possible cécité.

Les projections cutanées ou oculaires de solutions concentrées d'acide sulfurique entraînent des lésions caustiques locales sévères si une décontamination n'est pas rapidement réalisée.

- Par inhalation : l'exposition au brouillard cause une toux, des difficultés respiratoires jusqu'à un syndrome d'irritation bronchique et un œdème pulmonaire à forte concentration. Les effets sont influencés par plusieurs facteurs dont la taille des particules du brouillard, la concentration du produit et le taux d'humidité. L'effort physique peut aggraver ces symptômes.

Les asthmatiques sont plus sensibles aux effets bronchoconstricteurs de l'acide inhalé.

## Toxicité humaine chronique

- Exposition répétée par inhalation : érosion dentaire et bronchite chronique.
- Des dermatites de contact de type irritatif peuvent survenir lors de contacts répétés avec l'acide sulfurique ou ses solutions.
- L'ACGIH (notation A2) et le CIRC (groupe 1) considèrent que l'exposition à des brouillards d'acide inorganique fort contenant de l'acide sulfurique est cancérogène pour l'homme.

## Données écotoxicologiques

### Écotoxicité aiguë

Crustacé ( <i>Daphnia magna</i> )	CE <sub>50</sub> (24h) = 29 mg/L (eau douce)
Poisson ( <i>Brachydanio rerio</i> )	CL <sub>50</sub> (24h) = 82 mg/L (eau douce)
Poisson ( <i>Lepomis macrochirus</i> )	CL <sub>50</sub> (48h) = 49 mg/L (eau douce)
Poisson ( <i>Pleuronectes platessa</i> )	CL <sub>50</sub> (48h) = 100 à 330 mg/L (eau marine)

### Écotoxicité chronique

Algue ( <i>Gymnodium</i> sp.)	NOEC à pH 5,6 = 0,13 mg/L
Insecte ( <i>Tanytarsus dissimilis</i> )	NOEC (35 j) = 0,15 mg/L (eau douce)
Poisson ( <i>Jordanella floridae</i> )	NOEC = 0,025 mg/L (eau douce)
Poisson ( <i>Savelinus fontinalis</i> )	NOEC survie embryonnaire = 0,31 mg/L à pH 5,2 (eau douce)
	NOEC survie embryonnaire = 0,15 mg/L à pH 5,5 (eau douce)
	NOEC poids à 10 mois = 0,13 mg/L à pH 5,5 (eau douce)

Études en mésocosme :

Poisson ( <i>Savelinus fontinalis</i> )	NOEC = 0,13 mg/L à pH 5,56 (eau douce)
Phytoplancton	NOEC = 0,13 mg/L à pH 5,6 (eau douce)
Poisson de lac	NOEC = 0,0058 mg/L à pH 5,93 (eau douce)

**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 sulfurique, 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

## ANNEXE 3 : FICHE FORMAT FAX

<b>Acide sulfurique</b> Huile de vitriol, Vitriol, Acide métasulfurique, Acide vitriolique, Huile glaciale, Sulphuric acid, Dihydrogen sulphate.	$H_2SO_4$	N° CAS : 7664-93-9 N° CE (EINECS) : 231-639-5 N° Index : 016-020-00-8 N° ONU: 1830 Classe : 8
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------

### Données de premiers secours

L'action corrosive de l'acide sulfurique 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 :** Amener la victime à l'air libre et la mettre au repos. Placer la personne en position semi-assise. Mettre la victime sous respiration artificielle si nécessaire. Hospitaliser d'urgence.

**Contact cutané :** Rincer abondamment et de manière prolongée tout en retirant rapidement les vêtements souillés sous la douche. Parfaire le lavage avec une

solution neutralisante (Triéthanolamine à 5 à 10%). En cas de brûlures étendues, hospitaliser.

**Contact oculaire :** Rincer immédiatement et abondamment à l'eau pendant au moins 15 minutes en maintenant les paupières ouvertes. Consulter un spécialiste.

**Intoxication par ingestion :** Ne pas tenter de faire vomir. Rincer abondamment la bouche et les lèvres à l'eau si le sujet est conscient. Hospitaliser d'urgence.

### Données physiques

**Densité relative** (eau = 1) : 1,84 à 20°C (93 à 100 %)

**Densité de vapeur** (air = 1) : 3,4

**Solubilité dans l'eau douce :** soluble dans l'eau à 20°C (avec dégagement de chaleur)

**Pression/Tension de vapeur :** < 0,001 hPa à 20°C

**Seuil olfactif dans l'air :** > 0,25 ppm (1 mg/m<sup>3</sup>)

**pH de la solution :** très acide < 1 (94 à 98%)

**pK<sub>a</sub> :** 1<sup>ère</sup> acidité : pK<sub>a</sub> < 0

2<sup>e</sup> acidité pK<sub>a</sub> = 1,92

**Viscosité à 25°C :** 21 mPa.s

**Point de congélation :** -15°C (94 à 96%) ;

-10°C / +5°C (97%) ; +5°C (98%)

**Point d'ébullition à 1 atm :** 335°C (98%) ;

290°C (92%)



C : corrosif

**R35 :** provoque de graves brûlures.

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

**S30 :** ne jamais verser de l'eau dans ce produit.

**S45 :** en cas d'accident ou de malaise consulter un médecin. Si possible lui montrer l'étiquette.

231-639-5 : Étiquetage CE.

### Données écotoxicologiques

• **Écotoxicité aiguë :**

Crustacé (*Daphnia magna*) CE<sub>50</sub> (24h) = 29 mg/L (eau douce)

Poisson (*Brachydanio rerio*) CL<sub>50</sub> (24h) = 82 mg/L (eau douce)

Poisson (*Lepomis macrochirus*) CL<sub>50</sub> (48h) = 49 mg/L (eau douce)

Poisson (*Pleuronectes platessa*) CL<sub>50</sub> (48h) = 100 à 330 mg/L (eau marine)

• **Écotoxicité chronique :**

Algue (*Gymnodium* sp.) NOEC à pH 5,6 = 0,13 mg/L

Insecte (*Tanytarsus dissimilis*) NOEC (35 j) = 0,15 mg/L (eau douce)

Poisson (*Jordanella floridae*) NOEC = 0,025 mg/L (eau douce)

Poisson (*Savelinus fontinalis*) (eau douce)

NOEC survie embryonnaire = 0,31 mg/L à pH 5,2

NOEC survie embryonnaire = 0,15 mg/L à pH 5,5

NOEC poids à 10 mois = 0,13 mg/L à pH 5,5

Études en mésocosme :

Poisson (*Savelinus fontinalis*) NOEC = 0,13 mg/L à pH 5,56 (eau douce)

Phytoplancton NOEC = 0,13 mg/L à pH 5,6 (eau douce)

Poisson de lac NOEC = 0,0058 mg/L à pH 5,93 (eau douce)

• **PNEC :** 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 sulfurique, 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.

## Données toxicologiques

### Toxicité humaine aiguë

- Par ingestion : brûlures de la bouche et des voies digestives avec œdème du larynx, vomissements sanglants, perforation possible des voies digestives, état de choc.

- Par contact cutané : brûlures graves.

- Par contact oculaire : rougeurs, douleurs, œdème, opacité cornéenne et possible cécité.

Les projections cutanées ou oculaires de solutions concentrées d'acide sulfurique entraînent des lésions caustiques locales sévères si une décontamination n'est pas rapidement réalisée.

- Par inhalation : l'exposition au brouillard cause une toux, des difficultés respiratoires jusqu'à un syndrome d'irritation bronchique et un œdème pulmonaire à forte concentration. Les effets sont influencés par plusieurs facteurs dont la taille des particules du brouillard, le site de déposition, la concentration du produit et le taux d'humidité. L'effort physique peut aggraver ces symptômes.

Les asthmatiques sont plus sensibles aux effets bronchoconstricteurs de l'acide inhalé.

### Toxicité humaine chronique

- Exposition répétée par inhalation : érosion dentaire et bronchite chronique.

- Des dermatites de contact de type irritatif peuvent survenir lors de contacts répétés avec l'acide sulfurique ou ses solutions.

- L'ACGIH (notation A2) et le CIRC (groupe 1) considèrent que l'exposition à des brouillards d'acide inorganique fort contenant de l'acide sulfurique est **cancérogène** pour l'homme.

## Persistence dans l'environnement

Le risque que présente l'acide sulfurique pour l'environnement est provoqué par l'ion hydronium (effet pH). Pour cette raison, l'effet de l'acide sulfurique dépend de la capacité du 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.

• **Risque pour l'environnement** : Une forte concentration d'acide sulfurique 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'acide sulfurique réagit rapidement avec les ions présents dans l'environnement et se transforme en sels.

• **Bioaccumulation** : l'acide sulfurique est une substance ne se bioaccumulant pas le long de la chaîne trophique.

• **Pollution indirecte** : l'acide sulfurique est un acide fort 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** : non applicable

• **Coefficient de partage carbone organique / eau** : non applicable

• **Facteur de bioconcentration BCF** : non applicable

• **Classification MARPOL** : C jusqu'au 31-12-2006  
Y à partir du 01-01-2007

• **Classification SEBC** : D

## Risques Particuliers

• **Danger** :

- Le chauffage du récipient provoque une augmentation de pression avec risque d'éclatement.

- Sous l'action de la chaleur, l'acide sulfurique se décompose en oxydes de soufre et en eau.

- Possibilité d'attaque des métaux, à chaud ou en présence d'humidité, 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**

- Protéger de la chaleur.

- Matières à éviter : métaux (à chaud ou en présence d'humidité), alcool propargylique (réaction explosive), eau, bases (réaction exothermique), matières combustibles (carbonisation), oxydants.

- Produit hygroscopique : il absorbe l'eau de l'air humide.

- Produits de décomposition dangereux : formation d'hydrogène (inflammable et explosible) par corrosion des métaux.

Transport	Manipulation	Utilisation
<p><b>Données générales :</b> Classe : 8 Liquide corrosif Étiquettes : 8 N° d'identification de la matière : 1830</p> <p><b>Transport terrestre RID/ADR</b> N° d'identification du danger : 80 Groupe d'emballage : II Code de classification : C1</p> <p><b>Transport dans les eaux intérieures ADN/ADNR</b> N° d'identification du danger : 80 Code de classification : C1</p> <p><b>Transport maritime et aérien IMDG/IATA</b> Groupe d'emballage : II Polluant marin : non</p>	<p>À fortes concentrations de vapeurs :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Prévoir une ventilation et une évacuation appropriées au niveau des équipements.</li> <li>- Prévoir des douches et fontaines oculaires.</li> <li>- Prévoir un poste d'eau à proximité.</li> <li>- Prévoir un ARI (Appareil Respiratoire Isolant) à proximité.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Prohiber les points d'ignition à l'ouverture des réservoirs. Ne pas fumer.</li> <li>- Travail par points chauds : permis de feu.</li> <li>- Ne pas verser d'eau dans l'acide.</li> <li>- Mettre en contact progressivement l'acide dans l'eau (réaction très exothermique).</li> <li>- Éliminer immédiatement les flaques de produit.</li> </ul>

Stockage	Produits incompatibles	Matériaux d'emballage recommandés
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Éviter absolument les arrivées d'eau.</li> <li>- Protéger de la chaleur.</li> <li>- Stocker à l'extérieur.</li> <li>- Tenir les récipients bien fermés dans un endroit frais et bien aéré.</li> <li>- Stocker dans des réservoirs équipés de dessécheurs d'air.</li> <li>- Prévoir une cuvette de rétention et un sol imperméable résistant à la corrosion avec écoulement vers une fosse de neutralisation.</li> <li>- Prévoir la mise à la terre et des matériels électriques étanches.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Alcool propargylique (réaction explosive).</li> <li>- Eau, bases, matières combustibles, oxydants.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Petites quantités : acier ordinaire.</li> <li>- Pour les grandes capacités : acier inoxydable (NSMC ou NS 22S), acier au carbone.</li> <li>- Matériaux d'emballage à proscrire : métaux légers et alliages en présence d'humidité, y compris pour les parties de l'installation en contact avec le produit.</li> </ul>

Octobre 2006

## ANNEXE 4 : CLASSIFICATION DES SUBSTANCES LIQUIDES NOCIVES

### Les produits dangereux (OMI, 2002)

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 (A, B, C, D) selon une hiérarchie allant des produits les plus dangereux (MARPOL A) aux produits les moins dangereux (MARPOL D).

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).

**Catégorie A** - 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 ou nuisent sérieusement à l'agrément des sites ou aux autres utilisations légitimes de la mer et justifient en conséquence la mise en œuvre de mesures rigoureuses de lutte contre la pollution.

**Catégorie B** - 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 à l'agrément des sites ou aux autres utilisations légitimes de la mer et justifient en conséquence la mise en œuvre de mesures particulières de lutte contre la pollution.

**Catégorie C** - Substances liquides nocives qui, si elles sont rejetées à la mer lors des opérations de nettoyage des citernes ou de déballastage, présentent un faible risque pour les ressources marines ou pour la santé de l'homme ou nuisent quelque peu à l'agrément des sites ou aux autres utilisations légitimes de la mer et appellent en conséquence des conditions d'exploitation particulières.

**Catégorie D** - Substances liquides nocives qui, si elles sont rejetées à la mer lors des opérations de nettoyage des citernes ou de déballastage, présentent un risque discernable pour les ressources marines ou pour la santé de l'homme ou nuisent très légèrement à l'agrément des sites ou aux autres utilisations légitimes de la mer et appellent en conséquence certaines précautions en ce qui concerne les conditions d'exploitation.

## ANNEXE 4 BIS : NOUVELLE CLASSIFICATION DES SUBSTANCES LIQUIDES NOCIVES

### 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 entrera en vigueur le 1<sup>er</sup> 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.