



Secrétariat

Distr.
GÉNÉRALE

ST/SG/AC.10/C.3/2008/41
11 avril 2008

FRANÇAIS
Original: ANGLAIS

COMITÉ D'EXPERTS DU TRANSPORT DES
MARCHANDISES DANGEREUSES ET DU SYSTÈME
GÉNÉRAL HARMONISÉ DE CLASSIFICATION ET
D'ÉTIQUETAGE DES PRODUITS CHIMIQUES

Sous-Comité d'experts du transport
des marchandises dangereuses

Trente-troisième session
Genève, 30 juin-9 juillet (matin) 2008
Point 2 de l'ordre du jour provisoire

EXPLOSIFS ET QUESTIONS CONNEXES

Amendement à la désignation officielle de transport du numéro ONU 3474 visant
à y ajouter le 1-hydroxybenzotriazole monohydraté

Communication du Conseil international des associations chimiques (ICCA)*

Rappel

1. À sa trente et unième session, le Sous-Comité a examiné une proposition des États-Unis d'Amérique visant à ajouter le 1-hydroxybenzotriazole (1-HOBT) monohydraté au numéro ONU 3474 (document ST/SG/AC.10/C.3/2007/22, voir également les documents informels INF.33 et INF.37). Il est toutefois ressorti des débats que des éléments d'information supplémentaires étaient nécessaires. La décision au sujet de la proposition a donc été reportée.
2. L'un des problèmes clefs était l'effet désensibilisant de l'eau en termes de stabilité thermique pour établir le respect de la disposition spéciale 28.

* Conformément au programme de travail du Sous-Comité pour la période 2007-2008, adopté par le Comité à sa troisième session (voir les documents ST/SG/AC.10/C.3/60, par. 100, et ST/SG/AC.10/34, par. 14).

3. Le Conseil international des associations chimiques (ICCA) a tenu compte des préoccupations et des opinions exprimées à la trente et unième session du Sous-Comité et a décidé d'étudier de plus près les propriétés particulières de la matière. Le détail des épreuves supplémentaires fera l'objet d'un document informel qui sera présenté en temps utile avant la session.

Débat

4. Pour des questions de lisibilité, on utilisera ci-après l'abréviation HOBT pour l'hydroxybenzotriazole anhydre et le nom court «monohydrate» pour hydroxybenzotriazole monohydraté.

5. Le HOBT et son monohydrate possèdent des structures cristallines très différentes. Leur spectre de diffraction des rayons X (un faisceau de rayons X est dévié selon différents angles directement par rapport à la structure de la cellule unitaire cristallographique) le met bien en évidence: voir la figure 1 en annexe.

6. La structure du cristal de monohydrate et de sa cellule unitaire est illustrée dans les représentations graphiques suivantes: voir les figures 2 et 3 en annexe.

7. Les molécules de HOBT sont disposées en colonnes parallèlement à l'axe cristallographique c. Les molécules d'eau se logent dans les petits interstices existant entre les colonnes, chacune d'entre elles formant trois liaisons hydrogènes (deux en tant que donneur et une en tant qu'accepteur). Chaque liaison hydrogène interagit avec une seule molécule de HOBT présente dans une colonne.

8. Comme la molécule d'eau est solidement fixée à l'intérieur du cristal, elle ne peut pas en sortir facilement. Elle est répartie de manière absolument homogène et ne constitue pas de couche ou de phase séparée comme dans de nombreux autres explosifs désensibilisés où les molécules organiques et l'eau forment un système hétérogène constitué de deux microphases.

9. En conditions normales (température et pression atmosphérique ambiantes), le monohydrate est la forme thermodynamique préférée. En présence d'eau liquide, le HOBT anhydre se transforme rapidement en monohydrate. Cependant, la réaction du HOBT dans l'air humide – même à un taux d'humidité relative de 95 % – est très lente et peut prendre longtemps (au moins plusieurs jours). Ce comportement s'explique facilement par la différence entre les structures cristallines du HOBT et de son monohydrate. En présence d'eau liquide, une enveloppe d'hydrates se forme, laquelle facilite le réagencement nécessaire de la structure cristalline.

10. La transformation rapide du HOBT en monohydrate peut être démontrée par des études de diffraction des rayons X: lorsqu'on ajoute de l'eau à du HOBT, on observe une transformation immédiate. Après quinze minutes, on ne détecte plus que le monohydrate, ce qui indique qu'une réaction complète a eu lieu. Voir la figure 4 en annexe.

11. Les analyses calorimétriques différentielles permettent également de faire clairement la distinction entre le HOBT et le monohydrate: le HOBT anhydre se caractérise par un pic de fusion supérieur à 150 °C, immédiatement suivi d'une décomposition. En revanche, le

monohydrate fond au-dessus de 80 °C; les effets endothermiques qui en découlent sont dus à l'évaporation de l'eau; là aussi, une décomposition exotherme s'ensuit passés les 150 °C. Voir la figure 5 en annexe.

12. La stabilité thermique du monohydrate est confirmée par une épreuve de stockage avec accumulation de chaleur (épreuve H.4 de l'ONU) à 80 °C. Après environ deux cent quarante heures à 80 °C, la matière est demeurée inchangée, avec un taux de perte de masse de seulement 0,6 %, ce qui est très peu étant donné les conditions d'épreuve particulièrement difficiles (proches du point de fusion). Voir la figure 6 en annexe.

Conclusion

13. Le HOBT monohydrate est thermiquement stable et ne présente pas de danger particulier à être transporté dans la forme sous laquelle il a été éprouvé. Les épreuves de stockage montrent qu'il conserve son eau dans les conditions de température caractéristiques d'un stockage ou d'un transport sur de longues périodes (le détail des autres épreuves et les formules de renseignements pour le reclassement d'une matière seront soumis à part dans un document informel). Ce comportement correspond à celui observé dans le cadre des études cristallographiques, qui démontrent que l'eau ne peut pas s'échapper facilement du cristal. Le Conseil international des associations chimiques en est amené à conclure que les prescriptions de la disposition spéciale 28 sont respectées. Partant, il semble approprié de classer le 1-hydroxybenzotriazole monohydraté en tant que matière explosible désensibilisée (division 4.1).

Proposition

14. Il est proposé de modifier la désignation officielle de transport du numéro ONU 3474 comme suit:

«1-HYDROXYBENZOTRIAZOLE ANHYDRE, HUMIDIFIÉ avec au moins 20 % (masse) d'eau ou 1-HYDROXYBENZOTRIAZOLE MONOHYDRATÉ».

Annexe

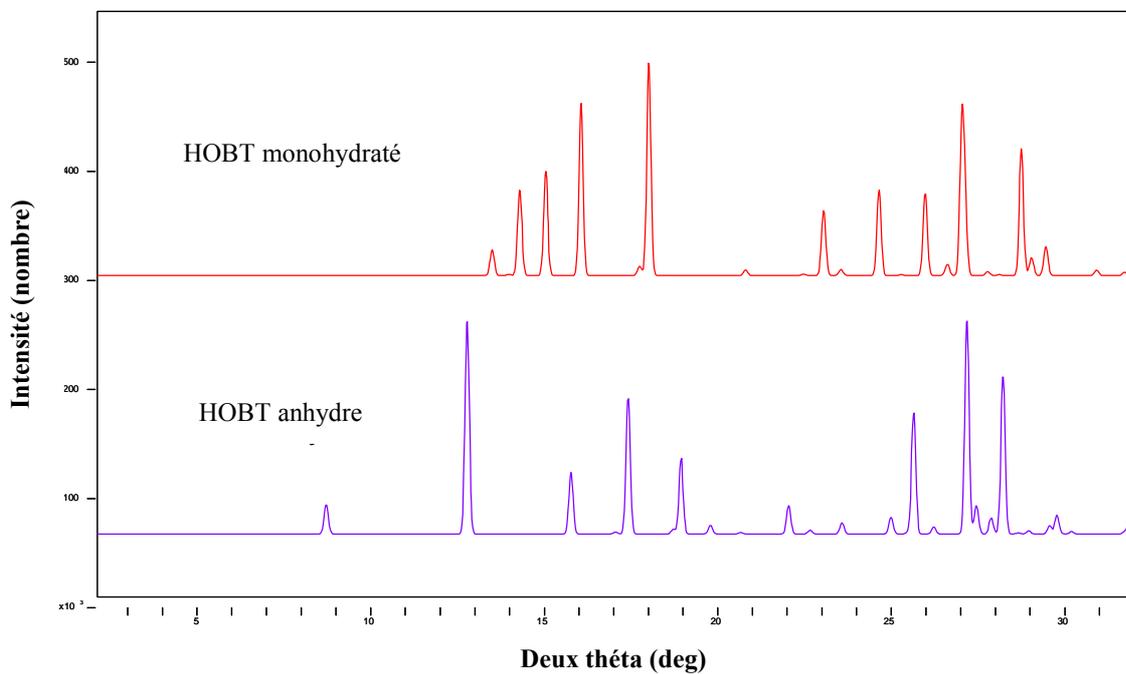


Figure 1: Spectre de diffraction de rayons X du HOBT et de son monohydrate

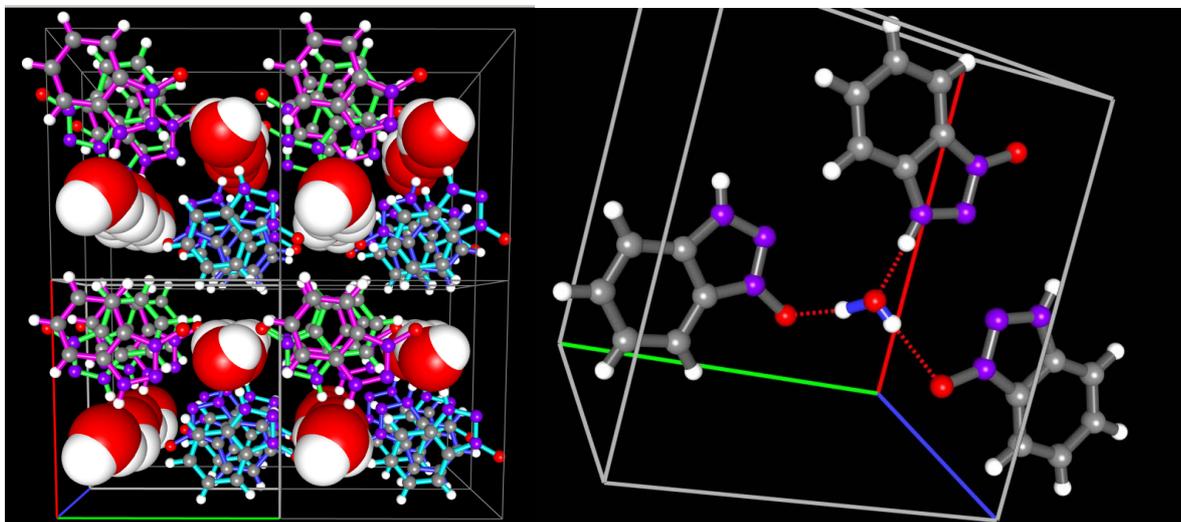


Figure 2: Structure cristalline du HOBT monohydraté

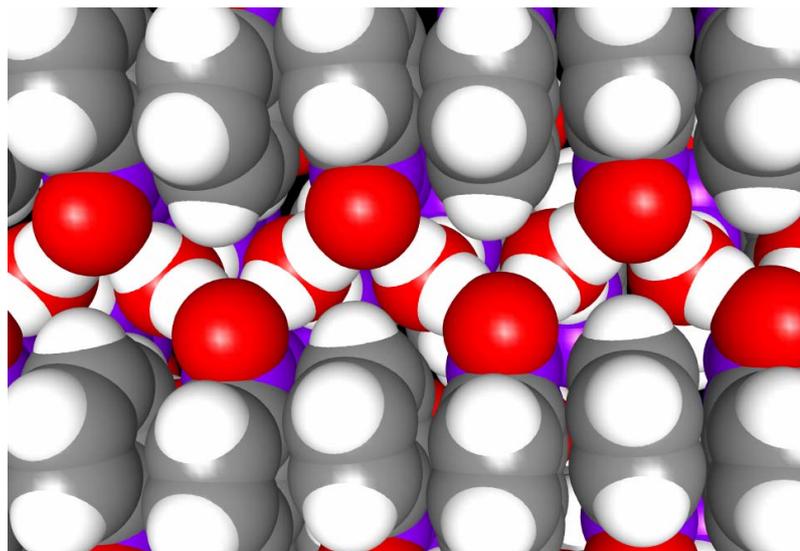


Figure 3: Eau dans les interstices d'un cristal de HOBT monohydraté

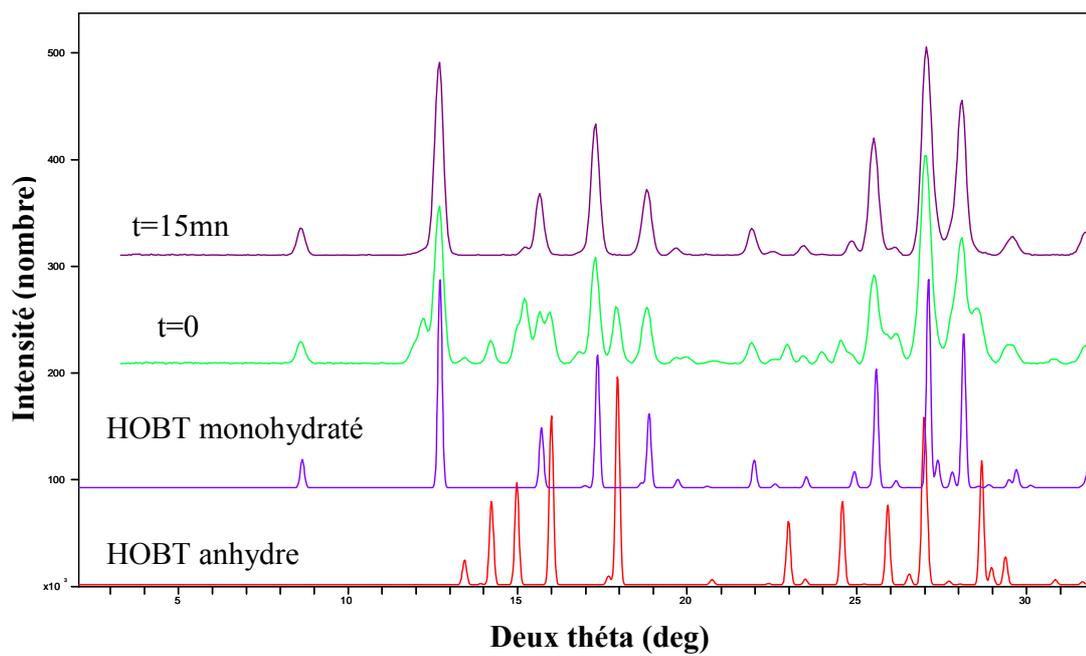


Figure 4: Réaction du HOBT avec l'eau (mesurée par diffraction de rayons X)

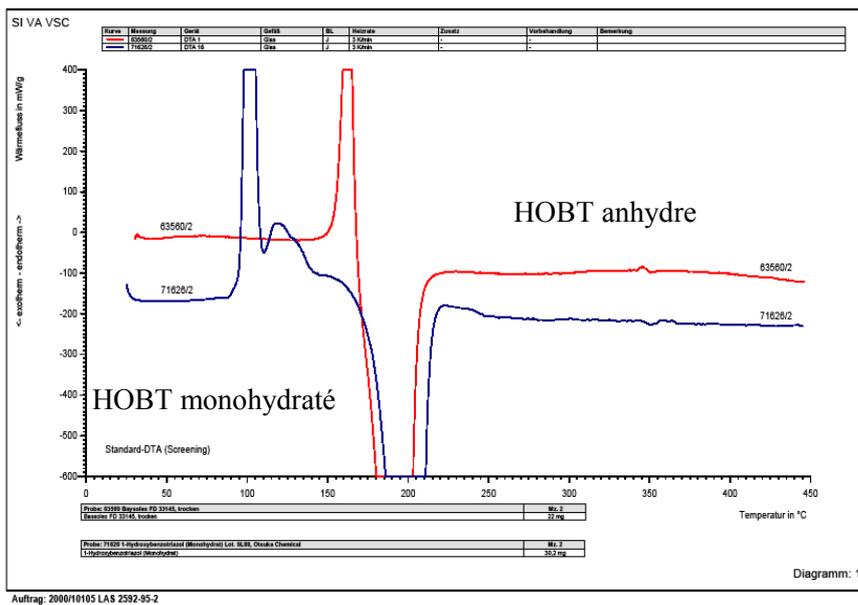


Figure 5: Courbes d'analyses calorimétriques différentielles du HOBT et de son monohydrate

Sicherheitstechnische Labororien BIS-SUA VA 1

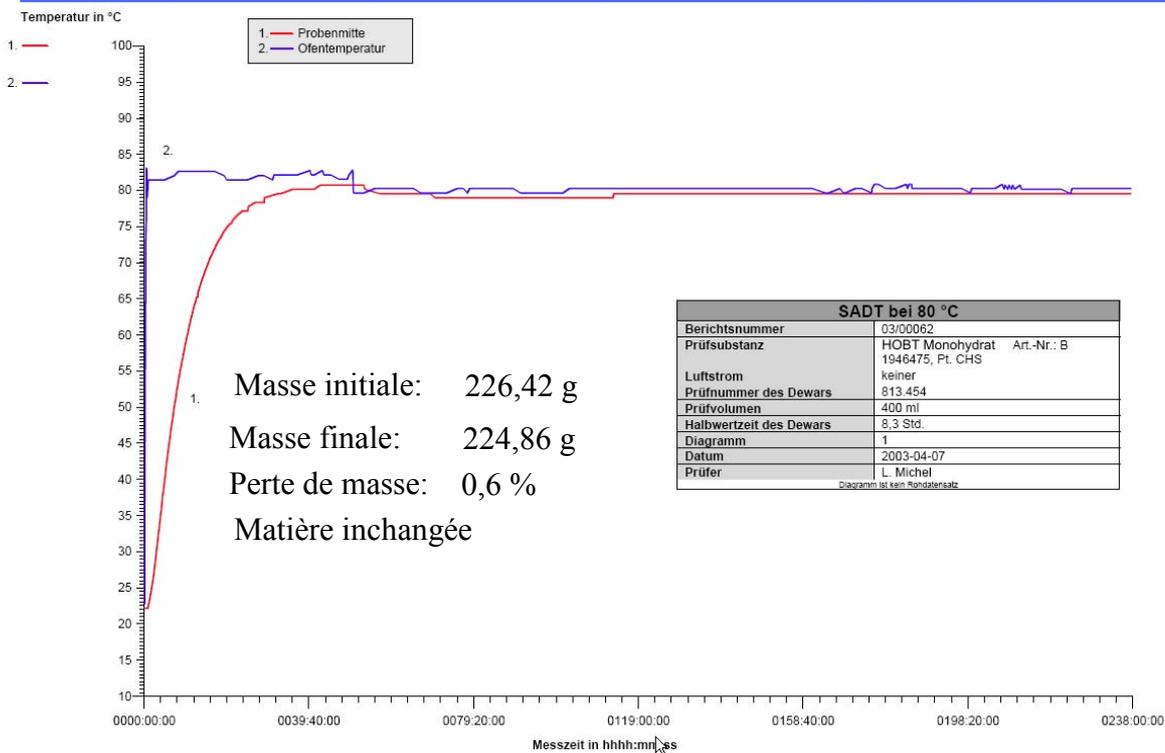


Figure 6: Épreuve de stockage avec accumulation de chaleur (épreuve H.4 de l'ONU) à 80 °C
