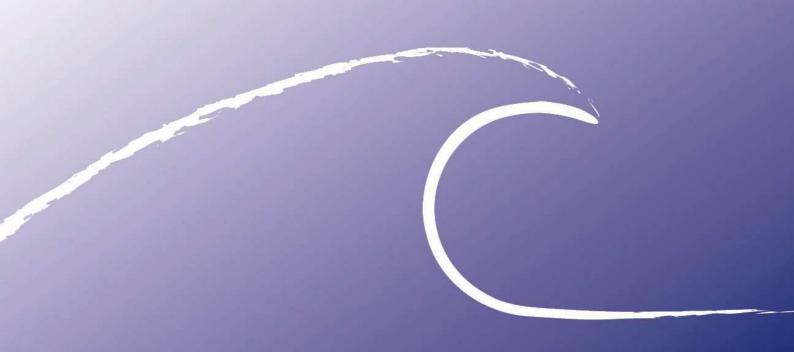


Rapport d'enquête technique

METANOL



Bureau d'enquêtes sur les évènements de mer

Rapport d'enquête technique

EXPLOSION

SURVENUE LE 30 AVRIL 2005 A BORD DU CHIMIQUIER

METANOL

LORS DE SON DECHARGEMENT AU TERMINAL DE LAVERA



Avertissement

Le présent rapport a été établi conformément aux dispositions du titre III de la loi n° 2002-3 du 3 janvier 2002 et du décret n° 2004-85 du 26 janvier 2004 relatifs aux enquêtes techniques après événement de mer, accident ou incident de transport terrestre, ainsi qu'à celles du "Code pour la conduite des enquêtes sur les accidents et incidents de mer" Résolutions n° A.849(20) et A.884(21) de l'Organisation Maritime Internationale (OMI) des 27/11/97 et 25/11/99.

Il exprime les conclusions auxquelles sont parvenus les enquêteurs du *BEA*mer sur les circonstances et les causes de l'événement analysé.

Conformément aux dispositions susvisées, <u>l'analyse de cet événement n'a pas été conduite de façon à établir ou attribuer des fautes à caractère pénal ou encore à évaluer des responsabilités individuelles ou collectives à caractère civil. Son seul objectif a été d'en tirer des enseignements susceptibles de prévenir de futurs sinistres du même type. En conséquence, <u>l'utilisation de ce rapport à d'autres fins que la prévention pourrait conduire à des interprétations erronées</u>.</u>

PLAN DU RAPPORT

1	CIRCUNSTANCES	Page 9
2	NAVIRE	Page 9
	 2.1 Caractéristiques principales 2.2 Citernes de cargaison 2.3 Pompes de cargaison 2.4 Exploitation 2.5 Contrôle par l'Etat du port 	Page 10 Page 10 Page 11 Page 11 Page 12
3	PRODUIT – LE METHANOL	Page 13
	 3.1 Propriétés physiques 3.2 Propriétés chimiques 3.3 Toxicité 3.4 Risques d'incendie 3.5 Utilisations 3.6 Transport 	Page 13 Page 14 Page 14 Page 15 Page 15
4	EQUIPAGE	Page 17
5	CHRONOLOGIE DE L'EVENEMENT	Page 18
6	CONSTATATIONS	Page 21
	6.1 30 avril 2005, après l'explosion6.2 17 mai 2005	Page 21 Page 22
7	DETERMINATION & DISCUSSION	Do 22
	7.1 Facteurs naturels 7.2 Facteurs matériels 7.3 Facteur humain	Page 23 Page 24 Page 24 Page 26
8	CAUSES POSSIBLES DE L'EXPLOSION	Page 26
	8.1 Présence d'une atmosphère explosive (ATEX)8.2 Apport d'une énergie d'allumage	Page 27 Page 27
9	SYNTHESE	Page 30



10	RECOMMANDATIONS		
	10.1	Réduire le risque de formation d'une ATEX dans les citernes	Page 31
	10.2	Réduire les possibilités de sources d'inflammation au niveau des équipements	Page 31
	10.3	Au niveau européen	Page 32
	10.4	Inertage des citernes chargées en produits pétroliers ou chimiques volatils dont le point éclair est inférieur à 60°C	Page 32

ANNEXES

- A. Décision d'enquête
- B. Dossier navire
- C. Produit
- D. Dossier photographique

Liste des abréviations

ATEX : ATmosphère EXplosive

BEAmer : Bureau d'enquêtes sur les évènements de mer

UMS : UNMANNEDSHIP

CROSS : Centre Régional Opérationnel de Surveillance et de Sauvetage

Convention MARPOL : Convention internationale pour la prévention de la pollution des

eaux de mer par les hydrocarbures

LSI : Limite Supérieure d'Inflammabilité

LSE : Limite Supérieure d'Explosivité

OMI : Organisation Maritime Internationale

PAM : Port Autonome de Marseille

P&I Club : Protection and Indemnity

Recueil IBC : Recueil international des règles relatives à la construction et

l'équipement des navires transportant des produits chimiques

dangereux

SOLAS : International Convention for the Safety of Life at Sea

1 CIRCONSTANCES

Le 30 avril 2005, à 01h10 (heure locale), le navire citernes transporteur de produits chimiques *METANOL*, battant pavillon Maltais, en provenance de YUZHNYY (Ukraine), accosté au Terminal pétrolier de Lavéra en liaison avec la Sté LBC pour le déchargement de 3500 t de méthanol a subi une explosion au niveau de la citerne de cargaison n° 12. L'explosion est survenue environ 15 à 20 minutes après le début du déchargement avec les pompes immergées des citernes 11 et 12, arrachant le panneau de la citerne 12 et provoquant un début d'incendie sur le pont autour de l'écoutille. L'incendie qui en a résulté été très vite circonscrit par l'équipage avant même l'intervention des Marins pompiers et n'a fait aucun blessé.

Les opérations de déchargement ont été immédiatement arrêtées. Une inspection du navire a été faite le jour même par le Centre de sécurité des navires de Marseille au titre du contrôle par l'Etat du port conjointement avec deux experts de la société de classification, les autorités portuaires, le représentant du P&I Club et un chimiste du port de Marseille.

Compte tenu des déficiences graves relevées au cours de cette inspection, le navire a été placé en zone de mouillage sur rade du Golfe de Fos et immobilisé au titre du contrôle par l'Etat du port. Après mesures correctives, l'immobilisation du navire a été levée le 12 mai 2005.

Les opérations de déchargement à terre n'étant plus autorisées par le port au poste H où se trouvait le navire, le navire a du procéder à un transbordement de sa cargaison avec des pompes mobiles sur un autre navire au Poste Pétrolier n° 4 dans les installations pétrolières du PAM à Fos. Celles—ci se sont déroulées du 13 au 15 mai 2005 et le *METANOL* a pu appareiller le 18 mai 2005.

2 NAVIRE

Le *METANOL* (ex *TOUMODI*) est un navire citernes transporteur de produits chimiques construit en 1983 au chantier De Groot en Van Vliet (Pays Bas) pour le compte de la Compagnie Ivoirienne de Transports Maritimes.

2.1 Caractéristiques principales

```
➢ N° OMI
                        8211722 ;
 Indicatif
                     : 9 HVL4 ;
Longueur hors tout
                     : 99,85 m;
> Largeur
                     : 16 m;
 Creux
                        9,50 m;
 Tirant d'eau d'été
                       7,85 m;
 Tirant d'eau d'hiver :
                       7,69 m;
Port en lourd maxi
                     : 6525 t;
 Jauge bute
                     : 3744 ;
Propulsion
                        un
                             moteur
                                     diesel
                                             MAK
                                                      MU35
                         de 2650 kW - réversible, entraînant
```

une hélice à pales fixes ;

Un propulseur d'étrave de 255 kW.

2.2 Citernes de cargaison

Le volume total de cargaison est de 5675,492 m³ cargaison réparti dans :

- 12 citernes centrales en acier inox d'un volume total de 4461, 502 m³ à 100%,
- 14 citernes latérales revêtues epoxy d'un volume total de 1213, 99 m³ à 100%.

Le navire comprend aussi 5 ballasts séparés en double fond à bâbord et à tribord en U plus un peak avant et un peak arrière d'un volume total de 1997,48 m³.

Les niveaux des citernes sont mesurés par système radar.

Il n'y a pas d'équipement de production de gaz inerte.



2.3 Pompes de cargaison

Les pompes cargaison des citernes centrales sont des pompes centrifuges multiétages immergées SVANEHOJ, à axe vertical, entraînées par moteurs électriques, installés sous le pont principal dans le shelter deck (conception différente de celle généralement rencontrée à bord des chimiquiers). Pompe et moteur sont couplés à l'extérieur de la citerne.

L'arbre de la pompe est installé à l'intérieur de la tubulure de refoulement (il est en contact avec le liquide). Il est maintenu sur toute sa hauteur par des paliers intermédiaires espacés d'environ 1,40m. Ces paliers sont exécutés dans un composite téflon, lubrifiés par le liquide de la cargaison. Leur fonctionnement à sec est déconseillé car il y a risque d'accroître leur usure et celle de l'arbre et de développer des points chauds dans la citerne. L'étanchéité de l'arbre est réalisée au moyen de deux presses-étoupes à tresses.

Toutes les pièces constitutives de la pompe et de la tubulure sont réalisées en acier inox.

Il existe aussi une salle des pompes classique comprenant 3 pompes à arbre horizontal.

Nota:

Dans les nouvelles versions de pompes proposées par le constructeur, les paliers guides en teflon sont remplacés par des modèles en alliage carbone avec bagues d'usure offrant une meilleure stabilité dimensionnelle et résistance à l'usure ainsi que les presses-étoupes à tresses par des modèles à garniture mécanique qui confèrent une meilleure étanchéité.

Un nouveau modèle d'accouplement flexible permet un désalignement plus important entre la pompe et le moteur électrique (jusqu'à 2 mm contre 1/10 mm avec l'ancien). Ces dispositions peuvent être installées en "retrofit" sur les pompes existantes à bord.

2.4 Exploitation

Le navire est la propriété de SITANK SINGAPORE PTE Ltd. Il fait partie d'une flotte de 7 autres navires citernes transporteurs de produits chimiques, gérée par la compagnie espagnole NAVIERA QUIMICA. Il bat le pavillon maltais depuis le 1^{er} septembre 2004 et immatriculé à La Valette. Depuis sa construction, il a été successivement sous pavillon ivoirien,



espagnol et portugais international (du 30/03/1998 au 01/09/2004. Il est exploité essentiellement au cabotage entre le Maroc, l'Espagne et l'Europe du Nord.

Depuis novembre 1995, il est classé au Lloyd's Register of Shipping avec la notation suivante :

100 A1 SS 03/00 chemical tanker (cr) tanks SG 1.85, CR (s.sti), wing tanks SG1.025 in association with a list of defined cargoes - ESP - LMC - UMS.

De janvier 1984 à novembre 1995, il a été classé au Bureau Veritas.

Au jour de l'accident tous les certificats internationaux du navire étaient valides dont le certificat international d'aptitude au transport de produits chimiques dangereux en vrac.

Le certificat de gestion de la sécurité délivré par le Lloyd's Register of Shipping le 08/07/2004 est valable jusqu'au 08/05/2009.

La visite spéciale a été faite à Varna en mars 2005.

Le navire a aussi fait l'objet d'une inspection dans le cadre du vetting CDI du 30 au 31 octobre 2004. Il a été jugé affrétable.

2.5 Contrôle par l'Etat du port

Suite à l'explosion survenue le 30 avril 2005 à Lavéra, le navire a fait l'objet d'une visite de l'Etat du port dans le cadre du Memorandum de Paris (MOU).

15 déficiences ont été relevées concernant en particulier :

- les installations de cargaison (alarmes de niveau 94% des citernes, pompes, tuyautages, capteurs de température de paliers de pompes de cargaison...),
- les équipements de sauvetage,
- la sécurité incendie,
- la machine (détecteur de brouillard d'huile du moteur de propulsion hors service),
- la sécurité de la navigation,



qui ont conduit le navire à une immobilisation de 12 jours par les autorités maritimes françaises.

A noter, qu'au cours des autres visites antérieures effectuées depuis 1999, le navire n'avait fait l'objet d'aucune immobilisation.

3 PRODUIT – LE METHANOL

3.1 Propriétés physiques

Le méthanol ou alcool méthylique est un liquide mobile, incolore et volatil. Il est miscible à l'eau, le mélange se faisant avec dégagement de chaleur et contraction, et à la plupart des solvants organiques (alcools, éthers, cétones...).

Il dissout les graisses et un grand nombre de matières plastiques et de sels minéraux.

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes :

Formule chimique : CH3OH
 Masse molaire : 32,04
 Point de fusion : -97,8° C

Point d'ébullition
 Masse volumique
 Masse volumique
 Masse volumique
 Wapeur (20° C): 792 – 793 Kg/m³
 Vapeur (20° C): 0,16 Kg/m³

Densité de vapeur / air : 1,11

> Tension de vapeur :

- 3,8 kPa à 0° C

12,3 kPa à 20° C

34,4 kPa à 40° C

> Points éclair :

- 12° C en coupelle fermée

- 16° C en coupelle ouverte

Limites d'explosivité en volume % dans l'air :

limite inférieure : 6,7limite supérieure : 36,5

Température d'auto-inflammation : 464° C

Indice d'évaporation (oxyde de diéthyle = 1) : 6,3



3.2 Propriétés chimiques

Dans les conditions normales d'emploi, le méthanol est un produit chimiquement stable.

Réaction violente avec les métaux alcalins (dégagement d'hydrogène).

Il possède les propriétés générales des alcools primaires (réactions d'oxydation, de déshydrogénation et d'estérification).

3.3 Toxicité

Produit toxique par inhalation, contact avec la peau et par ingestion.

A haute température : décomposition thermique en produits toxiques.

3.4 Risques d'incendie

Le méthanol est un liquide facilement inflammable (point éclair : 12° C en coupelle fermée) dont les vapeurs peuvent former des mélanges explosifs avec l'air (dans les limites de 6,7 à 36,5 % en volume).

Les solutions aqueuses peuvent aussi s'enflammer aisément. Les feux de méthanol se caractérisent par des flammes importantes, très peu visibles à la lumière du jour, un faible dégagement de fumées et un rayonnement thermique intense (réaction très exothermique).

Les agents d'extinction préconisés sont les suivants : mousses spéciales pou liquides polaires, poudres, dioxyde de carbone (CO₂). En général l'eau n'est pas recommandée car elle peut favoriser la propagation de l'incendie. On pourra toutefois l'utiliser sous forme pulvérisée pour éteindre un feu peu important ou pour refroidir les récipients exposés au feu et disperser les vapeurs.

3.5 Utilisations

- Matière première pour la fabrication de l'aldéhyde formique et de l'acide acétique ;
- Agent de méthylation en synthèse organique pour la fabrication de nombreux dérivés méthyliques : méthacrylate, téréphtalate, amines, éthers-oxydes, halogénures...;
- Solvant dans l'industrie des peintures, vernis, encres, colorants, adhésifs, films;
- Agent d'extraction en chimie organique (purification des essences, des huiles, des graisses, de produits pharmaceutiques);
- Constituant de carburants spéciaux ;
- Constituant du méthylène- Régie, dénaturant des alcools.

3.6 Transport

Le méthanol fait partie des produits chimiques dangereux transportés en vrac :

N°ONU: 1230,

Classe 3: liquide inflammable.

Actuellement, le méthanol figure dans la liste des produits chimiques auxquels le recueil IBC (Recueil international de règles relatives à la construction et à l'équipement des navires transportant des produits chimiques dangereux en vrac) ne s'applique pas. Classé « Non polluant marin », il entre dans la catégorie de pollution D en application de l'annexe II de la convention Marpol 73/78, substances liquides nocives qui sont pratiquement non toxiques pour la vie aquatique.

A partir du 1^{er} janvier 2007, date d'entrée en vigueur des amendements de 2004 au recueil IBC (résolution MEPC 119.52 adoptée le 15 octobre 2004), le méthanol est inclus dans les produits chimiques auxquels les dispositions du nouveau recueil IBC seront applicables.

Il est classé avec les critères suivants :

- Catégorie de pollution : Y (¹) : (catégorie de pollution dans laquelle est classé le produit en application du nouveau classement en catégories des substances liquides nocives de l'Annexe II de Marpol révisée qui entrera en vigueur au 1^{er} janvier 2007).
- Risques: P: signifie que le produit figure dans le recueil IBC en raison des risques de pollution qu'il présente.
- ➤ Type de navire requis : navire du type 3 (navire-citerne pour produits chimiques destiné au transport de produits qui présentent pour le milieu et la sécurité des risques suffisamment graves nécessitant des mesures de prévention des déversements d'une ampleur modérée pour accroître la capacité de survie du navire après avarie).
- > Type de citerne : 2 G : citerne intégrale et de gravité (citerne de cargaison qui fait partie de la coque du navire et est soumise aux mêmes sollicitations que celles qui s'exercent sur la structure adjacente de la coque et dont la pression de calcul n'est pas supérieure à 0,007 Mpa (pression manométrique) au sommet de la citerne.
- Dégagement des citernes : dégagement contrôlé (ce qui permet à une faible quantité de cargaison à l'état gazeux ou liquide d'être exposé à l'atmosphère).
- Contrôle de l'atmosphère des citernes: aucune prescription particulière.
- Dispositif de jaugeage : R : type à ouverture restreinte.
- Détection des vapeurs : F : vapeurs inflammables.
- Protection contre l'incendie : A : mousse résistant aux alcools (ou mousse à usages multiples).

⁽¹) « substances liquides nocives qui, si elles sont rejetées à la mer lors d'opérations de nettoyage des citernes ou de déballastage, sont réputées présenter u risque pour les ressources marines ou pour la santé humaine ou causer un préjudice aux valeurs d'agrément ou à d'autres utilisations légitimes de la mer et justifient donc une limitation de la qualité et de la quantité des rejets dans le milieu marin ».



En outre, les citernes à cargaison doivent être dotées d'une alarme de niveau haut sonore et visuelle qui se déclenche lorsque le niveau du liquide est sur le point d'atteindre le niveau maximal normal.

4 EQUIPAGE

L'équipage de 17 hommes est composé de ressortissants sud américains (7 péruviens, 1 colombien, 1 guatemaltèque, 5 honduriens) et espagnols.

Le capitaine et les 6 officiers sont péruviens.

Officiers machine: chef mécanicien, second mécanicien, officier mécanicien.

Officiers pont: second capitaine, deux lieutenants

Le nombre d'officiers est supérieur à l'effectif minimum de sécurité qui requiert 4 officiers. Tous les officiers possèdent les brevets requis conformément à STCW 78 – 95.

Le capitaine exerce la fonction de commandant à bord du navire depuis le 15 décembre 2004, après avoir occupé celle de second capitaine à bord du *Metanol* pendant 2 ans. Quant au second capitaine, il avait embarqué le 12 décembre 2004.

La langue de travail de l'équipage est l'Espagnol.

Bien que le navire soit classé UMS (unmannedship), un quart machine est assuré à la mer ainsi que pendant les opérations commerciales et de lavage des citernes.

La durée d'embarquement des officiers est de 6 mois pour une période de 3 mois de congés.

Le 3^{ème} officier mécanicien, le bosco et le garçon de carré ont débarqué après l'accident dans le cadre d'une relève normale d'équipage.

5 CHRONOLOGIE DE L'EVENEMENT

Le 29 avril 2005

- A 17h10, le navire accoste au quai H du terminal LBC de Lavéra.
- De 17h20 à 18h35 : prélèvements d'échantillons de cargaison par le réceptionnaire.
- De 19h00 à 20h10 : contrôle des jaugeages des citernes par le surveyor cargaison.
- Le navire attend les résultats d'analyses du laboratoire avant de commencer le déchargement.

Le 30 avril 2005

- A **00h40**, après accord du terminal, le bras de déchargement est branché au collecteur de déchargement du navire.
- A **00h55**, début du déchargement par les pompes immergées des citernes 11 et 12.
- A 01h10, explosion dans la citerne n° 12, produisant une flamme d'environ 20 m de haut. Le panneau de citerne est arraché par l'explosion avec des projections de méthanol liquide enflammé sur le pont provoquant un début d'incendie. Le déchargement est arrêté. L'alarme est déclenchée à bord du navire et l'équipe incendie est activée. Un début de feu à l'intérieur même de la citerne est très vite éteint au moyen d'extincteurs. Les marins pompiers sont prévenus par la capitainerie. Appareillage du bateau pompe LACYDON.
- A 01h15, le feu est maitrisé et éteint par l'équipage. Arrêt des opérations commerciales sur tous les navires.
- A 01h30, les pompiers sont à bord avec l'officier de port.
- A 01h40, mesure de l'explosivité, égale à 2% de la LIE.
- A **02h00**, le *LACYDON* est à couple.



- A 03h40, le CROSS MED est prévenu par télex.
- A **04h20**, retour du *LACYDON*, décision est prise de débrancher le navire en laissant un binôme de pompiers sur le pont et en contrôlant régulièrement la température et le niveau des citernes 11 et 12.

Le représentant local du P&I Club et l'assureur sont prévenus ainsi que la société de classification.

Des inspecteurs du Centre de sécurité des navires de Marseille se rendent à bord et procèdent à un contrôle au titre de l'Etat du port. Au regard des déficiences constatées, le navire est immobilisé par les autorités maritimes françaises et placé en zone de mouillage.

Le 13 mai 2005

- Le *METANOL* quitte la zone de mouillage pour Fos 4 où il accoste bâbord à quai à **18h40**.
- De 20h46 à 21h06 : inertage des citernes 11 et 12.
- A **21h45**, accostage à couple du *SICHEM MARBELLA* (autre navire appartenant à la même compagnie).

Le 14 mai 2005

A **01h00**, début du transbordement de la totalité de la cargaison de méthanol du *METANOL* à bord du *SICHEM MARBELLA*. Le transfert s'est effectué au moyen de pompes submersibles mobiles, sous inertage par azote pendant toute la durée du transfert et avec des moyens terrestres de protection incendie appropriés.

Des difficultés de pompage sont apparues au niveau des citernes 1, 4, 5 et 7 du *METANOL* (2 ont des tapes pleines au fond ce qui ne permet pas le transfert vers les cuves 11 et 12 tel que c'était initialement prévu – 2 autres ont des vannes qui ne paraissent pas fiables). Il est envisagé d'utiliser des petites pompes dans ces 4 cuves pour les transvaser dans les 11 et 12.

Deux autres cuves (2 et 8) ne peuvent pas non plus être pompées vers les 11 et 12. Il est décidé de pomper toutes les autres cuves et ensuite les pompes submersibles de 250 m³ seront déplacées vers les six cuves restantes retardant d'autant la fin des opérations.

Le 15 mai 2005

- A 19h55: fin du transbordement de méthanol entre le *METANOL* et le *SICHEM MARBELLA*.
- A 22h10 : appareillage du SICHEM MARBELLA de Fos 4.
- A 23h15 : appareillage du METANOL de Fos 4.
- A 23h30 : accostage du SICHEM MARBELLA au poste H bis à Lavéra.

Le 16 mai 2005

A **00h20**, mouillage en zone ouest du *METANOL*.

Le 18 mai 2005

Le navire appareille pour Algésiras.

Observations générales sur le transfert

L'accostage du *SICHEM MARBELLA* le 13 mai 2005 au soir au lieu du 14 mai au matin, a permis d'effectuer l'ensemble du transbordement du méthanol avant l'échéance du 16 mai à 06h00, heure limite pour libérer le poste de Fos 4 qui est en phase de démantèlement.

Même si le transbordement s'est globalement bien passé, il a fallu attendre 7 à 8 heures d'analyses nécessaires avant le transfert effectif du méthanol.

De plus le commandant du *METANOL*, n'a pas signalé les problèmes rencontrés avec les tapes pleines ou les vannes peu fiables, semble-t'il de certaines citernes, ce qui aurait pu retarder encore plus la durée de l'opération.



6 CONSTATATIONS

6.1 30 avril 2005, après l'explosion

Le panneau de la citerne fermé par un seul taquet a été arraché et projeté sur le pont à 7 mètres. Le taquet, lui aussi arraché, a été retrouvé à 5 mètres.

A la suite de l'explosion, l'officier de port de permanence a constaté un échauffement plus important du palier externe de la pompe de la citerne 12 que celui de la pompe de la citerne 11. Il a également observé la présence d'une clé à griffe à proximité de la pompe 12 ainsi que des traces de griffures sur l'arbre de ces deux pompes.

Le second capitaine a confirmé que la clé à griffe était utilisée pour effectuer une rotation de l'arbre avant démarrage de la pompe et non pour ouvrir une vanne située à proximité comme l'affirmait le commandant du navire.

Au cours de la visite de contrôle par l'Etat du port, les constatations suivantes ont été faites :

- l'arbre de la pompe 12 rencontre un point dur limitant sa rotation manuelle. Sur l'avant du navire d'autres pompes sont installées mais d'un modèle différent des deux pompes arrière 11 et 12. Sur la pompe 12, la boulonnerie du presse-étoupe est trouvée desserrée et sa position différente de la pompe 11,
- le navire possède une chambre des pompes, permettant également le déchargement à terre mais n'ayant pas été utilisée depuis plus d'un an selon le commandant car les deux pompes sont utilisées pour la mélasse. L'état de cette chambre des pompes révèle un défaut d'entretien évident alors que le navire sort du chantier de réparation et que l'ensemble de ses titres internationaux vient d'être renouvelé par le Lloyd's Register of Shipping (12/04/2005).

Les principaux défauts observés dans la chambre des pompes sont les suivants :

- fuites sur les tuyautages eau de mer et cargaison ainsi que fuites de cargaison sur les pompes,
- vannes télécommandées sur circuits cargaison inopérantes,
- capteurs de température de paliers déconnectés,
- alarmes et capteurs de détection gaz non entretenus.



Des défauts d'entretien concernant la machine et les moyens de sauvetage ont également été relevés.

L'ensemble de ces déficiences et le défaut évident d'entretien de la chambre des pompes ont constitué un motif d'immobilisation du navire à 18h15 par les autorités maritimes françaises.

6.2 17 mai 2005

Les enquêteurs du *BEA*mer se sont rendus à bord du navire le 17 mai 2005. Le but de cette visite était d'identifier la source d'inflammation à l'origine de l'explosion, notamment de vérifier si l'une des pièces mobiles de la pompe de la citerne n° 12 aurait pu engendrer des points chauds ou des étincelles.

Le navire ayant été dégazé, la citerne 12 a été examinée ainsi que les citernes adjacentes en présence de représentants de la société de classification et des experts de l'armateur. Aucune déformation consécutive à l'explosion n'a été constatée. Toutefois, on remarque de nombreuses reprises des soudures des pieds de cloisons de la citerne et sur la tubulure de refoulement de la pompe de cargaison avec en particulier d'importants cordons de soudure à la partie supérieure qui comprend deux coudes et traverse la plaque de fondation de la lanterne de fixation de la pompe et du moteur électrique. Des cratères de corrosion ont été aussi rechargés par soudure.

La libre rotation des pompes a été vérifiée. Les pompes 0, 1, 2, 3, 4, 6, 8, 9, 10, 11 ont été tournées à la main et trouvées libres. Cependant, l'accouplement de la pompe n° 0 est complètement hors d'usage ; celui de la pompe n° 6 est sérieusement endommagé.

Les pompes 5 et 7 ont été trouvées plus difficile à tourner. Aussi, des essais de pompage ont été effectués sur ces deux pompes pendant environ 30 minutes en utilisant de l'eau de mer et qui ont permis de constater les défauts suivants :

- la pompe n° 5 présente une fuite de liquide à la bride de refoulement et le presseétoupe inférieur est complètement sec (aucune fuite de liquide),
- la pompe n° 7 a une fuite de liquide importante au presse-étoupe inférieur plus une fuite sur la bride intermédiaire en-dessous du presse-étoupe.

Au cours de ces essais, les températures des presse-étoupes inférieur et supérieur ont été relevées ainsi que les intensités des moteurs électriques.



On obtient les valeurs suivantes :

						•	_
u	$\hat{}$	m	n	^	n	. •	-
	u	m	u	┖			J

	Temp p-e inf	Temp p-e sup	Intensité
12h30	18° C	18° C	62A
12h40	64° C	27,5° C	62A
12h50	82° C	27° C	62A
		Pompe n° 7	
	Temp p-e inf	Temp p-e sup	Intensité

Les températures de la pompe n° 7 sont satisfaisantes. Il n'y a pas de signe d'échauffement. L'absence d'augmentation de température au presse-étoupe inférieur s'explique par la fuite importante (la température relevée correspond à celle de l'eau de mer).

18,4° C

28,5° C

34,2° C

62A

62A

62A

La pompe n° 5 présente un échauffement important du presse-étoupe inférieur (jusqu'à 82° C en 20 minutes) probablement du à un serrage des tresses trop important.

Ces défauts ont été ensuite corrigés.

18,5° C

18,5° C

17,5° C

12h30

12h40 12h50

L'intensité égale et constante sur les deux pompes montre qu'il n'y a pas de défaut mécanique.

7 DETERMINATION & DISCUSSION DES FACTEURS DU SINISTRE

La méthode retenue pour cette détermination a été celle utilisée par le *BEA*mer pour l'ensemble de ses enquêtes, conformément à la résolution OMI A.849 (20) modifiée par la résolution A.884 (21).



Les facteurs en cause ont été classés dans les catégories suivantes :

facteurs naturels,

facteurs matériels,

facteur humain.

Dans chacune de ces catégories, les enquêteurs du *BEA*mer ont répertorié les facteurs possibles et tenté de les qualifier par rapport à leur caractère :

• certain, probable ou hypothétique,

déterminant ou aggravant,

• conjoncturel ou structurel,

avec pour objectif d'écarter, après examen, les facteurs sans influence sur le cours des événements et de ne retenir que ceux qui pourraient, avec un degré de probabilité appréciable, avoir pesé sur le déroulement des faits. Ils sont conscients, ce faisant, de ne pas répondre à toutes les questions suscitées par ce sinistre. Leur objectif étant d'éviter le renouvellement de ce type d'accident, ils ont privilégié, sans aucun *a priori,* l'analyse inductive des facteurs qui avaient, par leur caractère structurel, un risque de récurrence notable.

7.1 Facteurs naturels

Les conditions météo au moment de l'accident étaient : Vent ESE – 10nds.

Elles n'ont pas eu d'influence sur la formation d'une ATEX air/méthanol lors du déchargement des citernes.

7.2 Facteurs matériels

7.2.1 Conditions de déchargement à Lavéra

Le navire est arrivé à Lavéra avec à son bord un lot de 4412,605 m³ soit 3520,049 t de méthanol (densité 0,798) chargé dans les 12 citernes centrales.

Tirant d'eau avant : 6,80 m – Tirant d'eau arrière : 7,30 m – Assiette : 0,50 m.

Les ullages relevés lors du contrôle de la cargaison montrent que les 12 citernes étaient remplies à 98% voire plus comme les citernes 9, 11 et 12 où le remplissage atteint 100%.

Le taux élevé de remplissage des citernes permettait d'avoir un volume gazeux très faible et en atmosphère saturée.

7.2.2 Cargaisons précédentes

C'est le premier chargement / déchargement du navire depuis son arrêt technique. Il transporte surtout de l'acide phosphorique purifié ou non purifié, de la soude caustique et de l'acide sulfurique. Ainsi les trois dernières cargaisons étaient composées d'acide phosphorique et deux précédentes de soude caustique et d'acide sulfurique.

7.2.3 Procédures de déchargement

Les procédures relatives aux opérations de chargement et déchargement sont édictées dans le manuel de gestion de la sécurité du navire (code ISM). Le déchargement se fait sous la surveillance du second capitaine (présent dans la salle de contrôle cargaison), du pompiste plus un matelot.

Le déchargement doit respecter la procédure générale déchargement navire de LBC. Cette procédure définit comment sont assurés la préparation, les contrôles et le suivi des opérations administrativement et techniquement :

- reconnaissance des cuves à bord du navire par la Société de Surveillance (jauge et poids),
- échantillonnage du produit contenu dans les cuves du navire par la Société de Surveillance pour contrôle de la qualité produit,
- après la reconnaissance des cuves du navire, en accord avec la Société de Surveillance, LBC Marseille-Fos demande le branchement du bras de déchargement sur le manifold du navire au port autonome de Lavéra,
- attente des résultats des analyses des échantillons,
- C'est le représentant de la Société de Surveillance qui donne l'accord pour débuter le pompage.



Le *METANOL* a rempli la check list de sécurité du port de Lavéra avant le début des opérations.

De l'azote et un flexible sont disponibles en permanence sur les postes à quai pour assurer à la demande du client / navire une couverture complète de gaz inerte au chargement et au déchargement. Le gaz inerte n'a pas été requis par le navire pour cette opération de déchargement. Pour éviter tout arc électrostatique, le bras est relié à la terre.

LBC est une installation classée Seveso 2.

Les procédures de déchargement ont été respectées.

7.3 Facteur humain

L'équipage a réagi dès le début de l'incendie permettant ainsi une maîtrise et une extinction rapides du feu.

8 CAUSES POSSIBLES DE L'EXPLOSION

Il résulte de l'analyse de risques que l'occurrence d'une explosion n'a pu survenir qu'à l'issue de la formation d'une atmosphère explosive (ATEX) et de l'apparition d'une source d'inflammation dans cette atmosphère. En effet, pour qu'une explosion se produise, il faut que les conditions suivantes soient réunies :

- la présence d'un mélange inflammable combustible et comburant ;
- la concentration du mélange dans le domaine d'explosibilité ;
- le confinement ;
- l'apport d'une énergie d'allumage : étincelle électrique ou mécanique pour apporter l'énergie minimale d'inflammation de l'atmosphère explosive, et/ou apport d'un point chaud pour porter le mélange combustible à la température d'autoinflammation. Cette température minimale est elle même fonction de la pression, de la nature et de la composition du mélange (richesse et degré de dilution).

8.1 Présence d'une atmosphère explosive (ATEX)

Un mélange de vapeur combustible et d'air ne peut s'enflammer et brûler à moins que sa composition ne se situe à l'intérieur de l'échelle des concentrations de vapeur et d'air, connue comme échelle d'inflammabilité ou d'explosivité.

La limite inférieure de cette échelle, ou limite inférieure d'inflammabilité / explosivité (LII/LIE), est la concentration de vapeur en dessous de laquelle il n'y a pas suffisamment de combustible gazeux pour entretenir et propager une combustion. Pour le méthanol, elle est égale à 6,7% en volume dans l'air.

La limite supérieure ou limite supérieure d'inflammabilité / explosivité (LSI/LES) est la concentration de vapeur au-dessus de laquelle il n'y a pas suffisamment d'air pour entretenir et propager une combustion. Pour le méthanol, elle est égale à 36,5% en volume dans l'air.

Il faut donc que le mélange soit inflammable et qu'il se trouve dans un domaine inflammable.

Le danger d'inflammation des produits combustibles dépend aussi de leur volatilité ou tendance à produire des vapeurs. Cette volatilité peut être caractérisée par la tension de vapeur à diverses températures. Le méthanol est un liquide volatil. Après le chargement, le volume du ciel gazeux dans la citerne 12, pratiquement pleine à 100%, ne présentait pas de risque d'une ATEX car la concentration en vapeur de méthanol était supérieure à la LSE.

Cependant, avec l'ouverture des panneaux pour la reconnaissance des citernes, la prise d'échantillons du produit, le fonctionnement normal des soupapes pression / dépression au moment du déchargement, une certaine quantité d'air a pu pénétrer à l'intérieur de la citerne pour conduire à la formation d'un mélange air / méthanol inflammable qui peut être considéré comme le facteur déclenchant de l'explosion.

8.2 Apport d'une énergie d'allumage

Lorsque les vapeurs de combustible et d'air sont dans des proportions correspondant à la zone d'inflammabilité / explosivité, un apport d'énergie, même très faible, déclenche le mécanisme de combustion.

Cette énergie peut être apportée par :

- la foudre,
- des composés pyrophoriques,
- une flamme,
- des étincelles,
- une élévation de température.

8.2.1 Par la foudre, des composés pyrophoriques (²)

Dans le cas présent, compte tenu des conditions extérieures et des circonstances de l'accident ces deux éléments ne sont pas retenus comme sources d'inflammation possibles. Il en est de même de la chute d'un objet.

8.2.2 Par une flamme

Aucun travail à chaud n'avait lieu sur le pont. Cette hypothèse n'est donc pas retenue.

8.2.3 Par une étincelle électrique

Il est peu probable, que les matériels électriques en particulier les moteurs des pompes en service aient pu générer une étincelle et que celle-ci ait pu être en contact avec le ciel gazeux de la citerne compte tenu de leur protection et de leur position.

8.2.4 Par une étincelle d'origine électrostatique

Une étincelle provoquée par une décharge électrostatique est peu probable. Il n'y avait pas de projection de liquide sur les parois de la citerne (qui était pleine). L'ensemble du circuit de déchargement était relié à la masse. Un défaut d'équipotentialité d'un élément de la pompe est également écarté.

⁽²⁾ substances qui s'enflamment spontanément à l'air.



8.2.5 Par une élévation de température générée par des points chauds localisés (le mélange s'enflamme alors spontanément en l'absence de flamme ou d'étincelle) ou une étincelle d'origine mécanique.

Les points chauds peuvent être d'origine mécanique, provoqués par le frottement ou le grippage d'organes en mouvement. Ce frottement peut résulter de défauts mécaniques ou de l'introduction de corps étrangers dans les pompes de cargaison. Cette hypothèse paraît d'ailleurs être confirmée par l'examen de l'arbre d'entraînement de la pompe n° 12.

Les contrôles effectués après l'explosion ont révélé l'existence d'un point dur lors de la rotation manuelle de la pompe et un échauffement du presse étoupe supérieur.

Les intensités des moteurs électriques relevées au moment du déchargement par le bord ont montré une intensité de la pompe 12 supérieure de 10A à celle de la pompe 11 (65A contre 55A) ; ce qui traduit un couple résistant plus élevé.

Des essais effectués avec de l'eau de mer le 16 mai 2005 ont confirmé une valeur d'intensité de la pompe 12 de 5A plus élevée que celle de la pompe 11 ainsi que le même point dur déjà constaté et l'échauffement du presse étoupe supérieur dont la température monte à 147° C au bout de quelques minutes même avec la garniture à tresses enlevée, alors que celle du presse-étoupe inférieur reste stable à 20° C.

L'examen de l'arbre intermédiaire d'entraînement montre que celui-ci touche la chemise du presse-étoupe supérieur , ce qui pourrait être la cause de l'échauffement (voir photo où des marques de frottement sont visibles).

Le presse-étoupe supérieur, de par sa position au-dessus du ciel de la citerne, est exposé aux vapeurs de méthanol et, par conséquent, se trouve au sein d'une atmosphère inflammable. Le presse-étoupe inférieur est soumis à des projections de liquide et se trouve dans une zone saturée.

L'existence d'un point chaud localisé du au frottement de pièces mécaniques dans un mélange air/méthanol inflammable pourrait être le **facteur déterminant de l'explosion**.

Ce défaut pourrait être imputable à un mauvais centrage de l'arbre intermédiaire. Quatre pompes de cargaison ont été visitées par le bord à l'occasion du dernier arrêt technique du navire (du 21 mars au 13 avril 2005) au cours duquel les arbres intermédiaires des pompes 11 et 12 ont été remplacés. Il est probable que l'arbre intermédiaire ait été mal centré au



remontage. A cela, il faut ajouter les contraintes engendrées par les nombreuse soudures sur la tubulure de refoulement près du passage la plaque de fondation de la lanterne de fixation de la pompe et du moteur électrique. Ces contraintes ont pu conduire à des déformations de la partie où est montée la chemise du presse-étoupe supérieur créant ainsi un contact avec l'arbre.

9 SYNTHESE

L'explosion qui s'est produite dans la citerne n° 12, résulte de la formation d'une atmosphère explosive air / vapeurs de méthanol et d'une source d'inflammation d'origine mécanique liée à un dysfonctionnement mécanique de la pompe de cargaison.

Les procédures ont été respectées et la fatigue n'est pas non plus en cause dans cet accident.

L'explosion s'est produite alors que la citerne était pleine à plus de 90% d'où un volume de gaz assez faible ce qui a limité le sinistre (feu rapidement maîtrisé, dommages au navire peu importants, aucun blessé).

Si l'explosion avait eu lieu plus tard au cours du déchargement, le volume de vapeurs étant beaucoup plus important , elle aurait été certainement plus violente, affectant d'autres citernes et entraînant de graves dégâts au navire avec des risques de victimes parmi les membres de l'équipage.

Si l'accident trouve sa cause déterminante dans une défaillance matérielle résultant très probablement d'un défaut de remontage de la pompe après réparation, il n'en demeure pas moins que le facteur déclenchant est la formation d'un mélange inflammable dans le ciel de la citerne.

Cet événement pose donc à nouveau la question de l'inertage pour les produits volatils dont le point éclair est inférieur à 60° C.

Dans le cas présent, le gaz inerte était disponible au terminal à la demande du bord. Mais il n'est pas imposé par le port de Marseille car il ne figure pas dans les procédures.

Ce n'est pas le premier accident de ce type impliquant du méthanol. Le 15 novembre 2004, le chimiquier *VICUNA* explose au Brésil au cours de déchargement de



méthanol faisant 2 victimes. Le navire a coulé dans le port. Cinq accidents de chimiquiers ont été recensés en 2004.

10 RECOMMANDATIONS

Elles visent essentiellement à réviser certaines pratiques opérationnelles et à adapter la réglementation technique en vigueur pour tenir compte de l'évolution de la construction des navires-citernes, de leur exploitation et des risques engendrés par le transport de certains produits chimiques.

Elles reprennent en partie celles énoncées par le *BEA*mer à la suite de l'enquête technique sur l'explosion du pétrolier *CHASSIRON* survenue le 13 juin 2003 au large de Bayonne.

10.1 Réduire le risque de formation d'une atmosphère explosive dans les citernes

Ce risque est important avec des produits pétroliers ou chimiques volatils dont le point éclair est inférieur à 60° C.

Il convient d'éviter les entrées d'air en cours de déchargement. Les opérations de chargement, de déchargement devraient se faire citernes fermées, les entrées d'air dans les citernes étant limitées au fonctionnement normal des soupapes à pression/dépression. Les procédures relatives aux opérations de reconnaissance des citernes et de prise d'échantillons devraient limiter au maximum les entrées d'air.

10.2 Réduire les possibilités de sources d'inflammation au niveau des équipements

Il convient de s'assurer en permanence de la continuité électrique et de l'équipotentialité des installations.

Les installations mécaniques, en particulier les pompes de cargaison, doivent faire l'objet de contrôles renforcés. Leurs réparations et essais doivent être effectués sous contrôle de la société de classification. Des capteurs de température doivent être installés de façon à prévenir tout échauffement de pièces mobiles.

10.3 Au niveau européen

Au niveau européen, l'extension du champ d'application de la Directive 94/9/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 mars 1994 « concernant le rapprochement des législations des Etats membres pour les appareils et les systèmes de protection destinés à être utilisés en atmosphères explosibles », qui actuellement ne s'applique pas aux navires de mer et aux unités mobiles off shore, pour les pompes de cargaison.

10.4 Inertage des citernes chargées en produits pétroliers ou chimiques volatils dont le point éclair est inférieur à 60°C

Cette recommandation a déjà été formulée par le *BEA*mer dans son rapport d'enquête sur l'explosion du pétrolier *CHASSIRON*.

La mise sous gaz inerte des citernes des navires-citernes dont le port en lourd est inférieur à 20000 tonnes, y compris les navires-citernes pour produits chimiques, doit être envisagée compte tenu des accidents récents.

La règle 5.5 du chapitre II-2 de la Convention SOLAS devrait être amendée en conséquence. Il en est de même pour le chapitre 17 du nouveau recueil IBC dans lequel figure le méthanol uniquement en fonction des risques de pollution qu'il présente en vertu de la règle II/6.3 de MARPOL et pour lequel la mise sous atmosphère inerte des citernes n'est pas exigée.

Liste des annexes

- A. Décision d'enquête
- **B.** Dossier navire
- C. Produit
- D. Dossier photographique

Annexe A

Décision d'enquête



Burea d'enquêtes sur les événements de mer Paris, le 2 4 OCT. 2005 N/réf. : BEAMER/IGSAM/MTETM

000191



DÉCISION

Le directeur du Bureau d'enquêtes sur les événements de mer ;

- Vu la loi n°2002-3 du 3 janvier 2002 relative aux enquêtes techniques après événements de mer;
- Vu le décret n° 2004-85 du 26 janvier 2004 relatif aux enquêtes techniques après événement de mer, accident ou incident de transport terrestre ;
- Vu l'arrêté ministériel du 17 février 2004 portant nomination du Directeur du Bureau d'enquêtes sur les événements de mer ;
- Vu l'arrêté ministériel du 24 février 2004 portant délégation de signature au Directeur du Bureau d'enquêtes sur les événements de mer ;
- Vu le compte rendu d'évènement de mer établi par le Centre de Sécurité des Navires de Marseille le 03 mai 2005 ;

Considérant que l'Etat du pavillon a ouvert une enquête ;

DECIDE

Article 1: En vue d'en rechercher les causes et d'en tirer les enseignements qu'elle comporte pour la sécurité maritime, l'explosion survenue le 30 avril 2005 à bord du chimiquier « *METANOL* » lors de son déchargement au terminal de Lavera, fera l'objet d'une enquête technique dans les conditions prévues par le titre III de la loi sus-visée.

Article 2 : La forme du rapport final sera déterminée ultérieurement en fonction des éléments produits par l'Etat du pavillon.

Ministère des Transports, de l'Equipement, du Tourisme et de la Mer

BEAmer

Tour Pascal B 92055 LA DEFENSE CEDEX téléphone : 33 (0) 1 40 81 38 24 télécopie : 33 (0) 1 40 81 38 42 Bea-Mer@equipement.gouv.fr L'administrateur en chef

L'administrateur en chef de 1^{ère} classe des affaires maritimes Jean-Marc Schindler



Annexe B

Dossier navire

METANOL

CARGO TANKS CAPACITY

Stainless Steel

the same of the sa			
Centers CT	100% m3	98% m3	Ullage 98%
CT 0	84.364	82.583	-0.02
CT 1	370.661	363.247	0.06
CT 2	371.179	363.755	0.07
CT 3	433.854	425.177	0.06
CT 4	432.684	424.030	0.10
CT 5	202.799	198.743	0.06
CT 6	203.014	198.953	0.10
CT 7	202.982	198.922	0.05
CT 8	202.508	198.457	0.07
CT 9	433.147	424.484	0.12
CT 10	433.407	424.739	0.10
CT 11	545.557	534.646	0.12
CT 12	545.346	534.440	0.13
Total CCT	4461.502	4372.176	

Epoxy coated

T VAC OF	10000	0004 0 1	0	1 111
Wings CT	100% m3	98% m3	Sounding	Ullage
CT 13	116.45	114.12	3.91	0.15
CT 14	116.22	113.90	3.90	0.15
CT 15	99.65	97.66	3.48	0.18
CT 16	99.66	97.67	3.46	0.19
CT 17	88.22	86.46	2.17	0.10
CT 18	88.91	87.13	2.18	0.09
CT 19	81.00	79.38	2.21	0.05
CT 20	81.06	79.44	2.21	0.05
CT 21	87.90	86.14	2.21	0.05
CT 22	87.74	85.99	2.21	0.05
CT 23	71.54	70.11	2.19	0.07
CT 24	71.57	70.14	2.20	0.06
CT 25	62.14	60.90	2.20	0.07
CT 26	61.93	60.69	2.19	0.08
Total WCT	1213.99	1189.73		

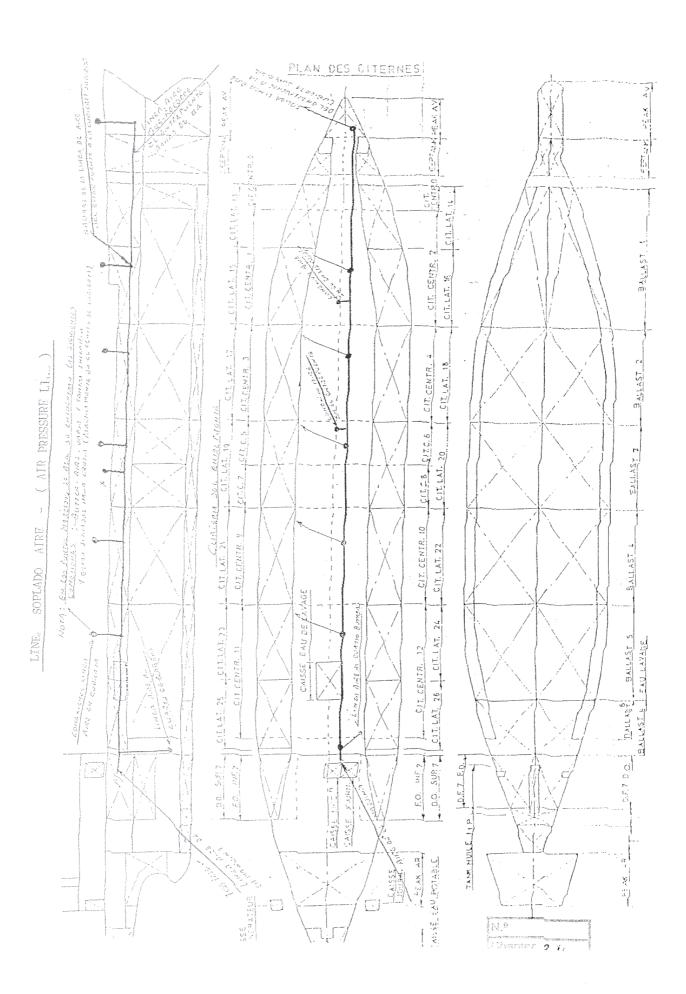
Total Cargo:	5675.492	5561.906

SEGREGATED BALLAST TANKS CAP.:

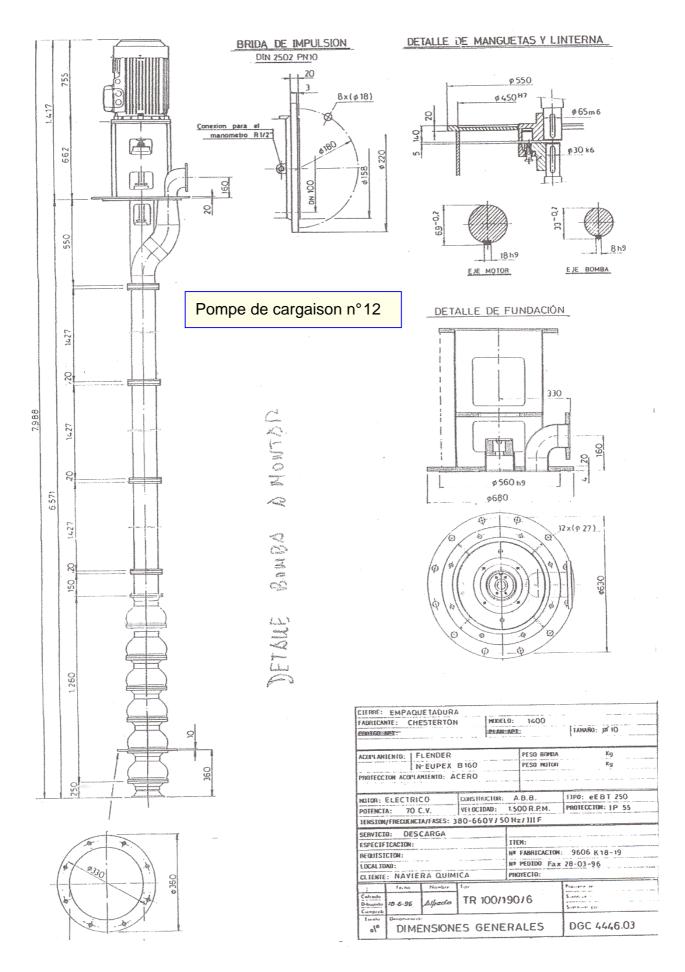
SBT	m3	Tonnes (1,025)
Fore Peak	69.02	70.75
Nbr 1P/S	526.94	540.11
Nbr 2P/S	332.68	341.00
Nbr 3P/S	313.64	321.48
Nbr 4P/S	335.82	344.22
Nbr 5P/S	342.64	351.21
After Peak	76.74	78.66
Total Ballast	1997.48	2047.42

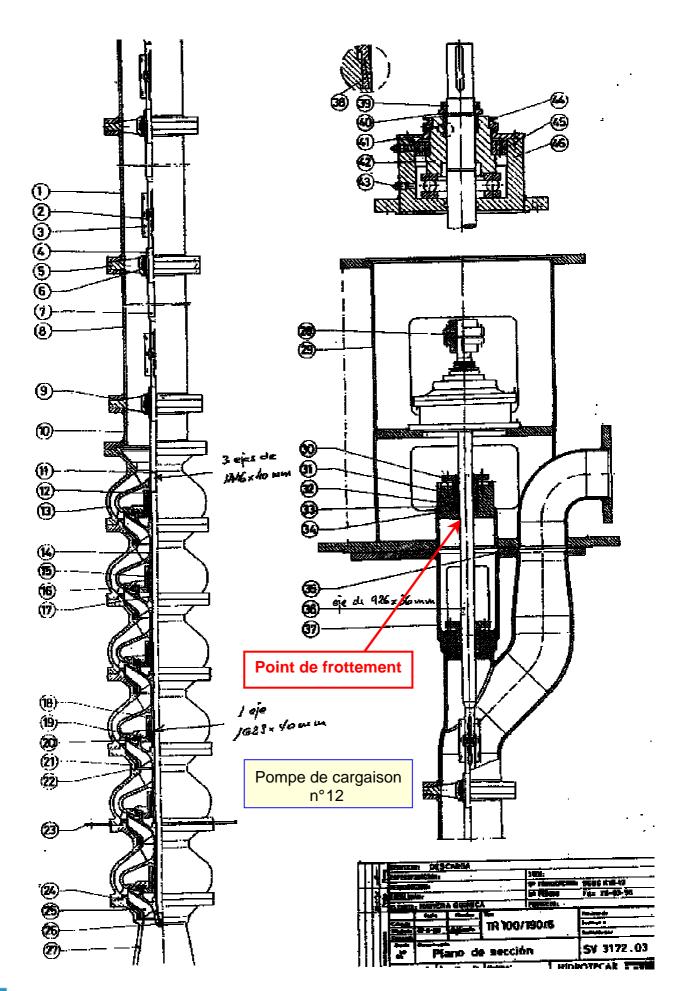


				14		16		8			20		22		24		26			\	
		5660	0	2			4			9		ω		10		40	1	BOMBAS			
LAVERA			1 X	-			ന			Ω		7		Ō		=		CAMARA DE BOMBAS			
				13		15		17			19		21		23		25				FORE AF7 TRIM
PUERTO: PORT			Tons,	Weight	65,540	291,907	291,274	339,855	339,238	158,958	158,164	158,924	158,778	345,640	341,685	435,320	434,767	3520,049			6,80 7,30 0,50
NAVIERA QUIMICA S.A. METANOL MARBELLA	Date: 29/04/05 Hora: 20:10 -	Estadillo de Carga/Descarga	M3	Volumen	82,248	365,511	365,357	425,798	425,371	199,271	198,137	199,113	198,976	433,147	428,290	546,040	545,346	4412,605			
			Factor Corr.	Por 1 C	0,00093	0,00093	0,00093	0,00093	0,00093	0,00093	0,00093	0,00093	0,00093	0,00093	0,00093	0,00093	0,00093	TOTAL:			CALADO PROA CALADO POPA DIF. CALADOS
			Density	Sp. Gravity	0,79686	0,79863	1,79723	0,79816	1,79751	0,79770	0,79825	0,79816	0,79798	0,79798	0,79779	0,79723	0,79723				
			Producto	Cargo	METANOL													1/14		upatour!	Capitan Master
			Temp.		13,7	11,8	13,3	12,3	13,0	12,8	12,2	12,3	12,5	12,5	12,7	13,3	13,3	2) A	0 4
			SONDA + CORR = SONDA		00'0	£0'0	0,05	0,05	80'0	0,04	0,12	0,04	0,05	0,01	0,05	00'0	0,02				gador
					5,01	4,58	4,58	3,29	3,29	3,29	3,29	3,15	3,29	3,29	3,29	3,29	3,29			1	
					5,01	4,61	4,63	3,34	3,37	3,33	3,41	3,19	3,34	3,30	3,34	3,29	3,31				Receptor of Cargador
NAVIERA QU MARBELLA		Estadillo	Tanks		0	_	2	8	4	5	9	7	8	6	10	7	12		~		Recep











Annexe C

Produit

Méthanol

Fiche établie par les services techniques et médicaux de l'INRS

CH3-OH

Numéros CAS Nº 67-56-1

Numéro CE (EINECS) N° 200-659-6

Numéro INDEX N° 603-001-00-X

Synonyme Alcool méthylique







MÉTHANOL

R 11	Facilement inflammable.
R 23/24/25	Toxique par inhalation,
	par contact avec la peau
	et par ingestion.
R 39/23/24/25	Toxique : danger d'effets
	irréversibles très graves par inhalation,
	par contact avec la peau et par ingestion.
\$7	Conserver le récipient bien fermé.
\$16	Conserver à l'écart de toute flamme
	ou source d'étincelles - Ne pas fumer.
\$ 36/37	Porter un vêtement de protection
	et des gants appropriés.
S 45	En cas d'accident ou de malaise,
	consulter immédiatement un médecin

(si possible lui monter l'étiquette).

200-659-6 - Etiquetage CE.

Caractéristiques

Utilisations [1 à 5]

- Matière première pour la fabrication de l'aldéhyde formique et de l'acide acétique.

- Agent de méthylation en synthèse organique pour la fabrication de nombreux dérivés méthyliques : méthacrylate, téréphtalate, amines, éthers-oxydes, halogénures.

- Solvant dans l'industrie des peintures, vernis, encres, colorants, adhésifs, films.

- Agent d'extraction en chimie organique (purification des essences, des huiles, des graisses, de produits pharmaceutiques).

Constituant de carburants spéciaux.

- Constituant du méthylène-Régie, dénaturant des alcools

Propriétés physiques [1 à 8]

Le méthanol est un liquide mobile, incolore, volatil, d'odeur plutôt agréable quand il est pur. Les données relatives au seuil de détection olfactive sont discordantes, les chiffres de 5 900, 1 500, 100 et 3 ppm ayant été trouvés par les différents expérimentateurs;

Le méthanol est miscible à l'eau, le mélange se faisant avec dégagement de chaleur et contraction, et à la plupart des solvants organiques (alcools, éthers, cétones...).

Il dissout les graisses et un grand nombre de matières plastiques et de sels minéraux ; c'est, à cet égard, un meilleur solvant que l'éthanol.

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes

Masse molaire: 32,04 Point de fusion : - 97,8°C Point d'ébullition : 64,5 °C

à la pression atmosphérique

Densité (D₄²⁰): 0,7915

Densité de vapeur (air = 1) : 1,11

Tensions de vapeur :

3,8 kPa à 0 °C

12,3 kPa à 20 °C

34.4 kPa à 40 °C

Points d'éclair

12°C en coupelle fermée

16°C en coupelle ouverte Limites d'explosivité en volume % dans l'air :

limite inférieure: 6,7

limite supérieure : 36,5

Température d'auto-inflammation : 464 °C Indice d'évaporation (oxyde de diéthyle = 1): 6,3

En France, le méthanol dénaturé par le pro-

cédé général doit contenir 3,5 % de méthylène-Régie (mélange complexe qui donne un goût et une odeur désagréables, obtenu par carbonisation du bois et contenant 65 % de méthanol, des cétones et des impuretés pyrogénées) et 1 % de 2-propanol. Des procédés spéciaux de dénaturation peuvent être autorisés pour des usages particuliers.

Propriétés chimiques [2, 4 à 7, 9]

Dans les conditions normales d'emploi, le méthanol est un produit chimiquement stable. Il possède les propriétés générales des alcools primaires (réactions d'oxydation, de déshydrogénation, de déshydratation et d'estérification). La mobilité de son groupe hydroxyle étant la plus élevée de la série, sa capacité réactionnelle est particulièrement grande.

Une oxydation brutale (par exemple combustion) le transforme en dioxyde de carbone et eau alors qu'une oxydation ménagée conduit à l'aldéhyde formique puis à l'acide

(*) Mise à jour partielle de l'édition 1997*.



FT nº 5 - Édition 2003

formique

Le méthanol peut réagir vivement avec les oxydants puissants tels que les mélanges nitro-chromiques ou sulfo-chromiques, l'acide nitrique, les perchlorates, les peroxydes, les hypochlorites alcalins, le brome, le chlore et, d'urie manière générale, tous les composés organiques ou minéraux riches en oxygène et instables.

La réaction avec les métaux alcalins donne un méthylate avec dégagement d'hydrogène et peut être brutale. La plupart des autres métaux sont insensibles au méthanol, à l'exception du plomb, de l'aluminium et du magnésium.

Récipients de stockage

Le stockage du méthanol s'effectue généralement dans des récipients en acier. L'aluminium et certaines matières plastiques sont à étiter.

Le verre est utilisable pour de petites quantités; dans ce cas, les récipients seront protégés par une enveloppe métallique plus résistante, convenablement ajustée.

Valeurs limites d'exposition professionnelle

Des valeurs limites indicatives de moyenne d'exposition pondérée (8 heures / jour ; 40 h / semaine) et des valeurs limites indicatives d'exposition à court terme (15 minutes au maximum) dans l'air des locaux de travail ont été établies pour le méthanol.

- · France:
- 200 ppm, soit 260 mg/m³ (VME); 1,000 ppm, soit 1,300 mg/m³ (VLE)
- États-Unis (ACGIH):
 200 ppm (TLV-TWA); 250 ppm (TLV-STEL)
- Allemagne (Valeurs MAK):
 200 ppm, soit 270 mg/m³

Méthodes de détection et de détermination dans l'air [10, 11, 28]

- Tubes réactifs à réponse instantanée Dräeger méthanol 50/a ; Gastec méthanol 111,111 L, 111 LL; MSA méthanol PR 839;

- Prélèvement par pompage de l'atmosphère sur tube de gel de silice. Désorption à l'eau. Dosage par chromatographie en phase gazeuse, détection par ionisation de flamme.

Risques

Risques d'incendie | 1 à 4, 7, 8]

Le méthanol est un liquide facilement inflammable (point d'éclair : 12 °C en coupelle fermée) dont les vapeurs peuvent former des métanges explosifs avec l'air (dans les limites de 6,7 à 36,5 % en volume). Les solutions aqueuses peuvent aussi s'enflammer aisément

D'autre part, les oxydants puissants peuvent réagir vivement avec le méthanol.

Les feux de méthanol se caractérisent par des flammes importantes très peu visibles à la lumière du jour, un faible dégagement de fumées et un rayonnement thermique intense.

Les agents d'extinction préconisés sont les suivants : mousses spéciales pour liquides polaires, poudres, dioxyde de carbone. En général, l'eau n'est pas recommandée car elle peut favoriser la propagation de l'incendie. On pourra toutefois l'utilizer sous forme pulvérisée pour éteindre un feu peu important ou pour refroidir les récipients exposés au feu et disperser les vapeurs.

Pathologie - Toxicologie

Toxicité expérimentale

Aigue [12 à 18]

La plupart des animaux de laboratoire sont peu sensibles à l'action du méthanol. Chez la souris, le rat, le cobaye, le lapin, le chat et le chien, les DL50 par voie orale sont comprises entre 6 et 14 g/kg; chez le lapin, la DL50 par voie percutanée est voisine de 16 g/kg; la CL50 par inhalation est de 65 000 ppm pour une exposition de 4 heures chez le chat, de 100 000 ppm pour une exposition de 1,5 heure chez la souris.

Pour toutes ces espèces et quelle que soit la voie d'administration, les symptòmes observés traduisent essentiellement une action au niveau du système nerveux central; somnolence suivie d'une excitation, ataxie, paralysie partielle, narcose, convulsions et troubles respiratoires (tachypnée). En cas d'inhalation, y est associée une irritation des muqueuses des voies aériennes supérieures. La mort peut survenir par défaillance respiratoire. L'exame anatomo-pathologique révèle des codèmes et des lésions dégénératives multiples du tissu myocardique, des parenchymes hépatique et rénal et du système nerveux (fibres optiques et cellules ganglionnaires, système nerveux central)

Mais cette symptomatologie, l'horaire de son développement et les doses toxiques pour ces espèces diffèrent nettement de ce que l'on observe chez l'homme. En revanche, les études réalisées sur singes Rhésus ont montré que cette espèce était, à ces points de vue, beau-coup plus proche de l'homme:

- on observe chez ce singe, en plus des effets narcotiques propres à tous les alcools, deux types d'actions qui caractérisent chez l'homme la toxicité du méthanol : d'une part, des troubles visuels avec anomalies du fond d'œil pouvant entraîner une cécité totale et, d'autre part, le dévelopement d'une acidose métabolique sévère;
- il existe une période de latence asymptomatique de 8 à 12 heures ;
- la sensibilité de cette espèce est plus grande que celle des non-primates: DL50 par voie orale voisine de 2 à 3 g/kg, concentration de 1000 ppm létale pour certains animaux.

Localement, chez le lapin, le méthanol n'est que faiblement irritant pour la peau et pour l'œil. Le produit pur provoque une rougeur de la conjonctive chez tous les animaux, une opacité coméenne modérée et réversible pour 50 % d'entre eux. Une solution aqueuse à 25 % est sans effet.

Subaique et chronique 12, 141

Des rats ont reçu pendant 6 mois 1 % de méthanol dans leur eau de boisson sans qu'apparaisse d'atteinte particulière, clinique ou biologique. L'administration orale quotidienne, pendant un mois, de 10 ou 100 mg/kg détermine, en revanche, chez ces animaux des modifications hépatiques (dégénérescence focale du cytoplasme, gonflement de cellules, modifications d'activité de certaines enzymes microsomates). Des expériences réalisées sur un très petit nombre de chiens ont montré que ces animaux supportaient relativement bien des expositions répétées à des vapeurs de méthanol ; ni modification du comportement, ni altération de la vision, ni perte de poids, ni modification biologique ou histologique après 100 jours d'exposition 3 minutes, 8 fois/jour, à 10 000 ppm comme après 379 jours d'exposition, 8 heures/jour à 450-500 ppm.

Les souris survivent en état de narcose après 6 à 7 jours d'exposition, 3,5 à 4 heures/jour, à 48 000 ppm; dans des conditions voisines (3,5 à 4 heures/jour à 54 000 ppm), elles succombent si cette exposition est répétée 13 à 15 jours.

Génotoxicité [16]

Le méthanol n'est pas mutagene pour les souches classiques de Salmonella typhimurium dans les conditions du test d'Ames, avec ou sans activation métabolique [12]. Il en est de même pour l'urine de souris ayant reçu par voie orale 1 g/kg par jour de produit, 5 jours consécutifs [19].

En revanche, le méthanol induit des mutations ponctuelles sur des cellules de lymphome de souris en culture [20].

In vivo, le méthanol augmente la fréquence des aberrations chromosomiques chez la sauterelle [14] et chez la souris [19, 21]. Chez cet animal, la réponse est dose-dépendante et se retrouve aussi bien par administration orale que par administration intrapéritonéale; elle s'accompagne d'une augmentation de la fréquence des échanges de chromatides sœurs et de celle des micronoyaux dans les cellules de la moolle osseuse.

Effets sur la reproduction [16, 22]

L'exposition de rates gestantes à 20 000 ppm de méthanol, 7 heures par jour, pendant toute la durée de la gestation ou seulement entre le 7° et le 15° jour de la gestation, provoque une légère toxicité maternelle et une forte incidence de malformations congénitales chez les nouveau-nés (côtes sumuméraires ou rudimaires, malformations des systèmes urinaire ou cardio-vasculaire). Dans les mêmes conditions, la dose de 5 000 ppm est sans effet [22].



Toxicocinétique - Métabolisme - Mécanisme d'action [12 à 15, 18, 23 à 25]

Chez l'homme, comme chez l'animal de laboratoire, le méthanol peut être absorbé par ingestion, par inhalation ou par voie percutanée. Des essais sur volontaires ont notamment montré que :

- après une ingestion unique de méthanol, la concentration sanguine du produit est maximale après une heure environ (47 à 76 mg/l pour une dose de 70 à 84 mg/kg);
- lors d'une exposition à des concentrations de 80 à 215 ppm. le taux de rétention pulmonaire est voisin de 55 % quels que soient le temps d'inhalation et l'importance de la ventilation pulmonaire;
- l'absorption percutanée peut conduire à des taux sanguins supérieurs à ceux obtenus pour une exposition à 200 ppm.

Le produit absorbé diffuse rapidement dans l'eau totale de l'organisme, la concentration maximale étant la concentration plasmatique. La demi-vie plasmatique est voisine de 24 heures.

La métabolisation du produit intervient essentiellement dans le foie. La 1" étape qui conduit à l'aldéhyde formique est, chez l'homme et chez le singe, régie principalement par l'alcool-déshydrogénase, enzyme non spécifique qui a une plus grande affinité pour l'éthanol et le butanol : chez ces espèces le système catalase-peroxydase, dont le rôle est prédominant chez la souris. le rat, le cobave, le lapin et le chien, n'intervient que très faiblement. La 2º étape, catalysée par la formaldéhyde-déshydrogénase, mène à l'acide formique. La 3º étape enfin, qui mène au dioxyde de carbone, est contrôlée par la voie métabolique des composés à un atome de carbone (système sous la dépendance d'un dérivé de l'acide folique) ; c'est l'étape limitante de cette biotransformation. Ceci explique l'accumulation des formiates dans l'organisme en cas d'administration massive ou répétée de méthanol.

L'élimination du méthanol et de ses métabolites se fait dans l'air expiré (méthanol et dioxyde de carbone) et dans l'urine (méthanol et formiates). En raison de sa grande réactivité chimique et de son oxydation rapide en acide formique, l'aldéhyde formique n'est jamais mis en évidence. Chez les singes ayant reçu 6 g/kg de méthanol par voie intrapéritonéale, on retrouve dans l'air expiré 49 % du produit administré, sous forme de dioxyde de carbone et 35 % sous forme inchangée, et dans les urines 16 % sous forme de méthanol et d'acide formique.

La concentration urinaire en méthanol, bien corrélée avec la concentration sanguine, est un bon indicateur de l'imprégnation de l'organisme. L'administration d'éthanol qui rédui l'oxydation du méthanol par compétition au niveau de l'alcool-déshydrogénase provoque une augmentation marquée de la méthanolurie.

L'existence chez l'homme et chez le singe d'une phase de latence précédant l'apparition des effets toxiques spécifiques du méthanol suggère que ceux-ci ne sont pas dus au produit lui-même mais à ses métabolites. Le mécanisme de la toxicité oculaire n'est pas encore éclairci : l'aldéhyde formique a souvent

été considéré comme responsable de cette toxicité mais sans qu'on ait une preuve directé et sans que ce métabolite ait pu être détecté au niveau des organes lésés. Le rôle de l'acide formique est en revanche démontré dans l'acidose métabolique dont le développement coıncide avec son accumulation (mais d'autres anions organiques doivent également intervenir) et dans les effets toxiques sur le système nerveux central (augmentés chez les animaux déficients en acide folique qui oxydent mal les formiates, diminués par administration d'acide folique). Son implication est aussi possible dans les effets oculaires car des modifications de l'électrorétinogramme ont pu être produites chez le singe par perfusion intraveineuse d'acide formique (et non d'aldéhyde formique).

Toxicité sur l'homme

Aigue [12 à 15, 18, 25, 26]

Rares par inhalation ou par voie percutanee, les intoxications aigués par le méthanol sont au contraire fréquentes par ingestion, celle-ci pouvant être accidentelle mais étant le plus souvent provoquée par la consommation d'alcool frelaté.

Le délai d'apparition de la symptomatologie est variable, de 10 à 48 heures selon la dose indérée. Le tableau associe :

- · des signes non spécifiques :
- une dépression du système nerveux central, responsable d'un syndrome ébrieux (vertiges, ataxie, céphalées, agitation) puis de troubles de conscience plus ou moins profonds, qui s'accompagnent parfois de convulsions, d'une dépression respiratoire, d'un collapsus cardiovasculaire.
- des signes d'irritation digestive (nausées, vomissements, douleurs digestives parfois):
- des signes propres à l'intoxication par le méthanol;
- une acidose métabolique marquée, avec respiration rapide et ample, type Kussmaul; son intensité est souvent importante, avec un pH artériel inférieur à 7, un taux de bicarbonates effondré et, parfois, une élévation des lactates.
- des troubles visuels qui peuvent s'installer tardivement, au bout de 2 à 4 jours; il s'agit d'une névrite optique rétro-bulbaire; on observe;
- une mydriase bilatérale, avec abolition du réflexe photomoteur; la mydriase était décrite comme signe typique de l'intoxication au méthanol dans les premières observations; il apparait maintenant qu'elle n'est pas constamment retrouvée,
- une baisse progressive de l'acuité visuelle, pouvant aboutir à une cécité complète,
- un rétrécissement concentrique du champ visuel.

Il existe une grande variabilité entre individus en ce qui concerne la résistance au méthanol. Dans les intoxications les plus graves, la mort peut survenir par défaillance respiratoire. Après une intoxication sévère, la récupération peut être totale, mais les séquelles oculaires sont relativement fréquentes (amputation du champ visuel, cécité complète).

L'intoxication par voie respiratoire est la plus fréquente dans l'industrie. La symptomatologie est voisine de celle qui vient d'être décrite, avec les mêmes signes neurologiques, digestifs, visuels et biologiques. On observe également une irritation des muqueuses nasales et oculaires avec, en cas d'exposition massive ou prolongée, trachéite, bronchite, blépharospasme. Des essais sur volontaires ont montré que les concentrations suivantes étaient considérées comme tolérables chez l'homme: 1 000 ppm pour une exposition de 1 heure, 500 ppm pour 8 heures, 200 ppm pour 8 heures, 200 ppm pour 8 heures/jour pendant 5 jours.

La projection de liquide dans l'œil peut entrainer conjonctivite, lésions superficielles de la cornée et chémosis.

Chronique [14, 15, 23 à 25]

Les études épidémiologiques realisées sur des ouvriers exposés à des vapeurs de méthanol de façon chronique ne permettent pas de fixer avec précision les seuils d'action de ce produit. Il semble toutefois que, pour des expositions à long terme :

- des concentrations de 1200 à 1800 ppm puissent entraîner des troubles visuels analogues à ceux des intoxications aiguës (organes cibles : nerf optique et rétine);
- des concentrations de 200 à 300 ppm puissent provoquer des céphalées tenaces et récidivantes;
 - la concentration de 25 ppm soit sans effet.
- L'absorption simultanée de produit par voie cutanée augmente évidemment les risques. Le contact répété ou prolongé avec le liquide peut donner des signes d'imitation cutanée: dermatose, érythème, desquamation.

Reglementation (*)

Hygiène et sécurité du travail

1° Règles générales de prévention des risques chimiques

- Articles R. 231-54 à R. 231-54-8 du Code du travail.

2° Aération et assainissement des locaux

- Articles R. 232-5 à R. 232-5-14 du Code du travail.
- Circulaire du ministère du Travail du 9 mai 1985 (non parue au *J.O.*). >>>



^(*) Il existe une réglementation économique et fiscale du méthanol qu'il est impossible de traiter dans le cadre de cette fiche; à ce sujet, s'adresser à la Direction générale des impôts au ministère chargé de l'Economie et des Finances.

FT nº 5 - Edition 2003

- Arrètés des 8 et 9 octobre 1987 (J.O. du 22 octobre 1987) et du 24 décembre 1993 (J.O. du 29 décembre 1993) relatifs aux contrôles des installations.

3° Prévention des incendies et des explosions

- Articles R. 232-12 à R. 232-12-22 du Code du travail
- Articles R, 232-12-23 à R, 232-12-29 du Code du travail (décret n° 2002-1553 du 24 décembre 2002 - J.O. du 29 décembre 2002)
- Décret 96-1010 modifié du 19 novembre 1996 (J.O. du 24 novembre 1996) relatif aux appareils destinés à être utilisés en atmosphère explosible.

4° Valeurs limites d'exposition professionnelle

- Circulaire du ministère du Travail du 19 juillet 1982 (non parue au J.O.).

5° Maladies de caractère professionnel

- Articles L. 461-6 et D. 461-1 et annexe du Code de la Sécurité sociale : déclaration médicale de ces affections.

6° Maladies professionnelles

- Article L. 461-4 du Code de la Sécurité sociale : déclaration obligatoire d'emploi à la Caisse primaire d'assurance maladie et à l'inspecteur du travail ; tableau n° 84.

7° Classification et étiquetage

- a) du méthanol pur :
- Arrêté du 27 juin 2000 (J.O. du 25 juillet 2000) modifiant l'arrêté du 20 avril 1994 (J.O. du 8 mai 1994) qui prévoit la classification suivante :

Facilement inflammable, R 11 Toxique ; R 23/24/25 - 39/23/24/25

- b) des préparations contenant du méthanol :
- Arrêté du 21 février 1990 modifié (J.O. du 24 mars 1990).

8° Entreprises extérieures

- Arrèté du 19 mars 1993 (J.O. du 27 mars 1993) fixant en application de l'article R. 237-8 du Code du travail la liste des travaux dangereux pour lesquels il est établi par écrit un plan de prévention.

Protection de l'environnement

Installations classées pour la protection de l'environnement, Paris, imprimerie des Journaux Officiels, prochure n° 1001 :

- n³ 1431, liquides inflammables (fabrication industrielle)

- n° 1432, liquides inflammables (stockage en réservoirs manufacturés)
- n° 1433, liquides inflammables (installations de mélange ou d'emploi)
- n° 1434, liquides inflammables (installations de remplissage ou de distribution).

Protection de la population

- Décret du 29 décembre 1988 relatif à certaines substances et préparations vénéneuses (articles R. 5149 à R. 5170 du Code de la Santé publique), décret du 29 décembre 1988 relatif à certaines substances et préparations dangereuses (J.O. du 31 décembre 1988) et circulaire du 2 septembre 1990 (J.O. du 13 octobre 1990) :
- détention dans des conditions déterminées;
- étiquetage (cf. 7°) ;
- cession réglementée.

Transport

Se reporter éventuellement aux règlements suivants :

1° Transport terrestre national et international (route, chemin de fer, voie de navigation intérieure)

- ADR, RID, ADNR : Méthanol N° 0NU : 1230 Classe : 3 Groupe d'emballage : II

2° Transport par air

- IATA

3° Transport par mer

- IMDG.

Recommandations

En raison de l'inflammabilité et de la toxicité du méthanol, des mesures sévères de prévention et de protection s'imposent lors de son stockage et de son utilisation.

I - Au point de vue technique [1 à 5, 7]

Stockage

■ Stocker le méthanol à l'air libre ou dans des locaux spéciaux, frais, munis d'une ventilation, à l'abri de toute source d'ignition ou de chaleur (rayons solaires, flammes, étincelles...) et à l'écart des produits oxydants. Le sol des locaux sera incombustible, imperméable et formera

cuvette de rétention afin qu'en cas de déversement accidentel, le liquide ne puisse se répandre au dehors.

- Le matériel électrique, y compris l'éclairage, sera conforme à la réglementation en vigueur.
- Prévenir toute accumulation d'électricité statique.
- Il sera interdit de fumer.
- Les récipients seront soigneusement fermés et étiquetés. Reproduire l'étiquetage en cas de fractionnement des emballages.

Manipulation

Les prescriptions relatives aux locaux de stockage sont applicables aux locaux où est manipulé le méthanol. En outre :

- Instruire le personnel des risques présentés par le produit, des précautions à observer et des mesures à prendre en cas d'accident.
- Éviter l'inhalation de vapeurs. Effectuer en appareil clos toute opération industrielle qui s'y prête. Prévoir une aspiration des vapeurs à leur source d'émission, ainsi qu'une ventilation générale des locaux. Prévoir également des appareils de protection respiratoire pour certains travaux de courte durée, à caractère exceptionnel, ou pour des interventions d'urgence.
- Contrôler fréquemment et régulièrement la teneur de l'atmosphère en méthanol.
- Éviter le contact du produit avec la peau et les yeux. Mettre à la disposition du personnel des vêtements de protection, des gants (par exemple en polychloroprène, caoutchouc naturel, nitrile ou butyle) et des lunettes de sécurité. Ces effets seront maintenus en bon état et nettoyés après usage.
- Prévoir des douches de sécurité et des fontaines oculaires dans les ateliers où le produit est manipulé de façon constante.
- Ne pas fumer, boire et manger dans les ateliers.
- Entreposer dans les locaux de travail des quantités relativement faibles de produit et, de toute manière, ne dépassant pas celles nécessaires au travail d'une journée.
- Interdire l'emploi d'air ou d'oxygène comprimés pour effectuer le transvasement ou la circulation du produit.
- Ne jamais procéder à des travaux sur ou dans des cuves et réservoirs contenant ou ayant contenu du méthanol sans prendre les précautions d'usage [27].
- Éviter les rejets atmosphériques et aqueux pollués par le méthanol.



- En cas de fuite ou de déversement accidentel, récupérer le produit en l'épongeant avec un matériau absorbant non combustible, puis laver à grande eau la surface ayant été souillée. Si le déversement est important, évacuer le personnel en ne faisant intervenir que des opérateurs entraînés munis d'un équipement de protection.
- Conserver les déchets imprégnés de solvant dans des récipients clos, spécialement prévus à cet effet. Le méthanol peut être régénéré ou détruit par incinération. Dans tous les cas, traiter les déchets dans les conditions autorisées par la réglementation (traitement dans l'entreprise ou dans un centre spécialisé).

II - Au point de vue médical

- À l'embauchage, rechercher plus particulièrement des signes d'atteinte du système nerveux central ou d'affection oculaire. Éviter d'exposer les sujets présentant une atteinte fonctionnelle hépatique sérieuse due notamment à un éthylisme.
- Lors des visites ultérieures, pratiquer un examen clinique afin de mettre en évidence une éventuelle atteinte neurologique, oculaire ou hépatique ainsi que des signes d'irritation cutanée. Cet examen pourra être complété par des tests hépatiques. Certains médicaments pouvant potentialiser les effets neurologiques, d'une part et l'exposition au méthanol, comme à la plupart des solvants organiques, pouvant être à l'origine de troubles neuropsychiques (irritabilité, mémoire...), d'autre part, il en sera tenu compte au cours de ces visites.
- En cas de projection cutanée, laver immédiatement à grande eau. Retirer les vêtements souillés. Si cette mesure n'a pas été entreprise rapidement ou si des signes apparaissent, une hospitalisation est conseillée du fait du risque d'intoxication systémique.
- En cas de projection oculaire, laver immédiatement à l'eau ou au sérum physiologique pendant 15 minutes, puis consulter un spécialiste.
- En cas d'inhalation de fortes concentrations, retirer le sujet de la zone contaminée. S'il est inconscient, le mettre en position latérale de sécurité. Une hospitalisation est conseillée du fait du risque d'intoxication systémique.
- En cas d'ingestion, si le sujet est parfaitement conscient, tenter de faire vomir, administrer du charbon médical activé, puis faire hospitaliser pour une surveillance clinique et biologique ainsi que la mise en route d'un traitement symptomatique et spécifique par un inhibiteur de l'alcool-déshydrogénase.

BIBLIOGRAPHIE

- 1. Méthanol Fiche de données de sécurité. Paris, Rhône-Poulenc Chimie de base, 1987.
- 2. KIRK-OTHMER Encyclopedia of chemical technology, 3' éd., vol. 15. New York, John Wiley and sons, 1981, pp. 398-415.
- 3. Encyclopedia of occupational health and safety, 3° éd., vol 2. Genève, BIT, 1983, pp. 1356-1358.
- 4. Methanol Data sheet I 407. Chicago, National Safety Council, 1984, 6 p.
- 5. Occupational health guideline for methyl alcohol. Cincinnati, NIOSH/OSHA, 1978, 5 p.
- 6. MARSDEN C. Solvents guide, 2º éd. Londres, Cleaver Hume Press Ltd, 1963, pp. 347-355.
- 7. Methanol Information sheet on hazardous materials H 42. Fire Prevention, 1975, 111, pp. 23-
- 8. WEISS G. Hazardous chemicals data book, 2' éd. Park Ridge, Noyes Data Corp., 1986, p. 671.
- 9. GRIGNARD V. Traité de chimie organique, vol. V. Paris, Masson, 1937, pp. 670-674.
- 10. NIOSH Manual of analytical methods, 4e éd. méthode 2000. Cincinnati, Ohio, NIOSH, 1994.
- 11. BIA Arbeitsmappe, Messverfahren für Gefahrstoffe - méthode 78. Bielefeld, Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit 1989
- 12. CLAYTON G. D., CLAYTON F. E. Patty's industrial hygiene and toxicology, 3° éd., vol. IIC. New-York, John Wiley and sons, 1981, pp. 4528-4541.
- 13. WIMER W. W., RUSSEL J. A., KAPLAN H. L. Alcohols toxicology. *Park Ridge. Noyes Data Corp.*, 1983. pp. 8-26.
- 14. Criteria for a recommended standard Occupational exposure to methyl alcohol. *Cincinnati, DHEW (NIOSH), 1976, 136 p.*
- 15. BROWNING E. Toxicity and metabolism of industrial solvents. Amsterdam, Elsevier, 1965, pp. 311-323.
- 16. Registry of toxic effects of chemical substances, édition 1985-86, vol. 3A. *Cincinnati, DHHS (NIOSH), pp. 3060-148 et 149.*

- 17. SAX N.I. Hazardous chemicals information annual No. 1. New York, Van Nostrand Reinhold Information Service, 1986, pp. 615-621.
- 18. GRANT M.W. Toxicology of the eye. Springfield, Charles C. Thomas, 1974, pp. 666-676.
- 19. CHANG L. W. et coll. The évaluation of six different monitors for the exposure to formaldehyde in laboratory animals. *Environmental Mutagenesis*, 1983, 5, p. 381.
- 20. MCGREGOR D. B. et coll. Optimisation of a metabolic activation system for use in the lymphome L 5178 γ tk: tk: mutation system. *Environmental Mutagenesis*, 1985, 7, suppl. 3, p. 10.
- 21. PEREIRA MA et coll. Battery of short-term tests in laboratory animals to corroborate the detection of human population exposures to genotoxic chemicals. Environmental Mutagenesis, 1982, 4, p. 317.
- 22. NELSON B. K. et coll. Teratological assessment of methanol and ethanol at high inhalation levels in rats. Fundamental and Applied Toxicology, 1985, 5, pp. 727-736.
- 23. Documentation of the threshold limit values and biological exposure indices, 5° éd. *Cincinnati, ACGIH, 1986, p. 372.*
- 24. LUNDBERG P. Scientific basis for swedish occupational standards VI. Consensus report for methanol. ApBe \approx O χ n H λ s α , 1985, 32, pp. 115-121.
- 25. CONSO F., MIGNEE C. Monoalcools autres que l'alcool éthylique. Paris, Encyclopédie médico-chirurgicale, Intoxications, 5-1984, 16047, A^S, 10 p.
- 26. BISMUTH C. et coll. Toxicologie clinique, 4' éd. Paris, Flammarion Médecine-Sciences, 1987, pp. 623-624.
- 27. Cuves et réservoirs Recommandation. CNAM R 276. INRS.
- 28. Métrologie des polluants Fiche 16. Paris, INRS, site internet : www.inrs.fr et CD-ROM, 2003.

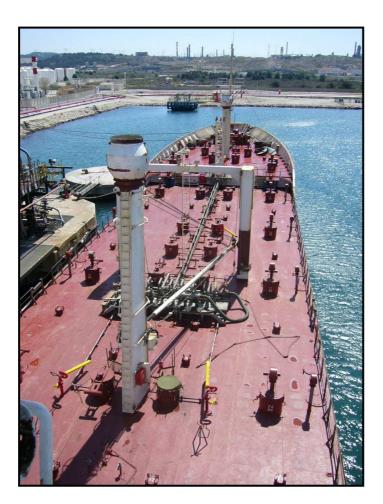


Annexe D

Dossier photographique

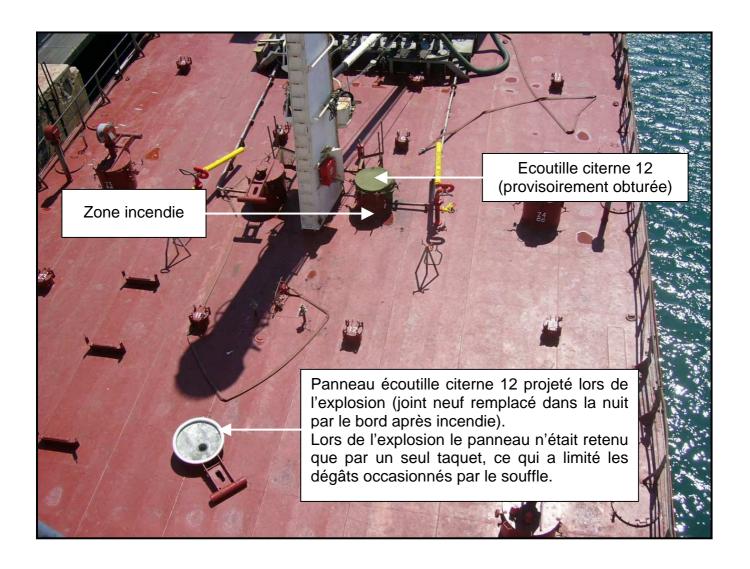


METANOL sur rade de Lavéra

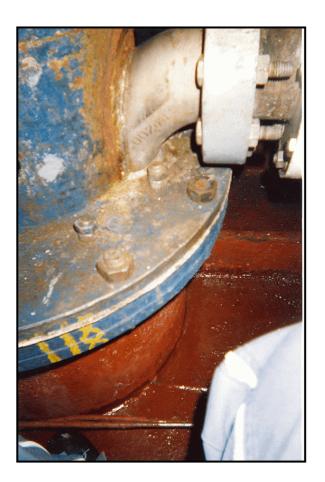


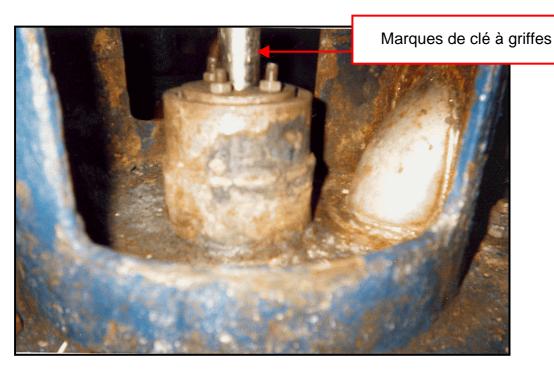
Vue du pont depuis la passerelle









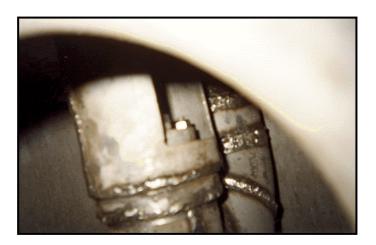


Pompe n° 12. Sortie de la tubulure de refoulement à travers la lanterne et presse-étoupe supérieur.

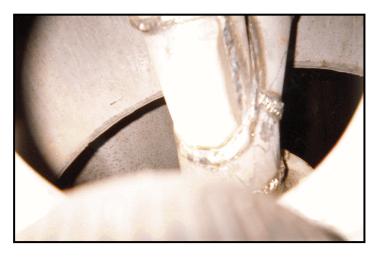


Pompe n°12

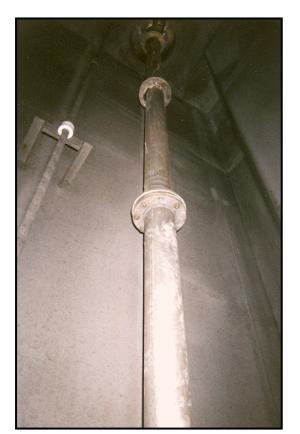




Pompe n°12. Raccorde ment de la tubulure de refoulement à la partie supérieure. On remarquera l'importance des soudures.









Citerne n°12. Tube de refoulement de la pompe.



Installation de la pompe dans la citerne n°12.





Pompe n°12 en cours de visite.





Ministère des Transports, de l'Equipement, du Tourisme et de la Mer

Bureau d'enquêtes sur les évènements de mer

Tour Pascal B 92055 LA DEFENSE CEDEX
T:+33 (0) 140 813 824 / F:+33 (0) 140 813 842
Bea-Mer@equipement.gouv.fr
www.beamer-france.org