



**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****Soixante-quatrième session**

Genève, 24 juin-3 juillet 2024

Point 2 h) de l'ordre du jour provisoire

Explosifs et questions connexes :**Questions diverses****Procédures de présélection pour l'estimation
de la température de décomposition auto-accélérée
des emballages de 50 kg****Communication du European Chemical Industry Council (Cefic)*****I. Introduction**

1. La température de décomposition auto-accélérée (TDAA), c'est-à-dire la température la plus basse à laquelle une décomposition auto-accélérée peut se produire dans l'emballage tel qu'il est présenté au transport, est l'une des caractéristiques fondamentales des matières autoréactives et des peroxydes organiques. Entre autres critères, une matière est considérée comme étant autoréactive si sa TDAA est inférieure ou égale à 75 °C pour un emballage de 50 kg. La stabilité à la chaleur devrait être déterminée au moyen de l'une des quatre méthodes d'épreuve de la série H décrites à la section 28 du Manuel d'épreuves et de critères.

2. Ces épreuves nécessitent généralement du matériel spécialisé et de grandes quantités de matière, ce qui peut constituer un obstacle pour les entités qui ont peu d'expérience dans le classement des matières dangereuses et lorsque les quantités de matière disponibles sont limitées (comme dans la recherche-développement, par exemple). En raison de cette contrainte, certaines matières risquent d'être transportées à tort en tant que matières non autoréactives ou d'être classées de façon erronée comme matières autoréactives et de faire l'objet d'une réglementation excessive.

3. Les critères de présélection relatifs à plusieurs catégories de danger qui sont énoncés à l'appendice 6 du Manuel d'épreuves et de critères règlent partiellement le problème. Pour les matières autoréactives, en particulier, la section A6.5.1 b) dispose qu'il n'est pas nécessaire de suivre les procédures de classement si « la température de décomposition exothermique (TDAA) estimée est supérieure à 75 °C », ce qui signifie qu'une matière peut ne pas être classée en tant que matière autoréactive sans que des épreuves approfondies soient nécessaires.

* A/78/6 (Sect. 20), tableau 20.5.



4. Malheureusement, à l'exception d'une référence générique à « un procédé calorimétrique approprié », le Manuel d'épreuves et de critères ne donne pas d'indications sur les techniques qu'il convient d'appliquer pour obtenir une estimation fiable de la TDAA.
5. La définition d'une méthode de présélection simple et fiable qui comblerait cette lacune dans le Manuel serait très utile dans le cadre du transport des marchandises dangereuses, car :
 - a) Elle rendrait le classement plus efficace en permettant d'éviter des épreuves inutiles et de consacrer les ressources des laboratoires aux matières qui pourraient raisonnablement présenter un risque d'autoréactivité ; et
 - b) Elle simplifierait l'évaluation initiale des matières autoréactives et la rendrait ainsi plus accessible aux entités qui ont moins d'expérience en matière de classement.
6. À la session de décembre 2023, le Cefic a présenté un document informel dans lequel il exposait des règles de présélection simples permettant de réaliser cette estimation sur la base de mesures standard d'analyse calorimétrique différentielle (ACD) (document INF.42 de la soixante-troisième session du Sous-Comité¹). Après avoir modifié sa proposition en tenant compte des observations utiles formulées par des organisations nationales et non gouvernementales, il soumet dans le présent document une proposition officielle.
7. Le Cefic prie le Sous-Comité d'examiner les propositions qui figurent ci-après et demande qu'elles soient examinées par le Groupe de travail des explosifs.

II. Considérations générales et justification

8. Comme il a été dit dans le document informel de la session de décembre 2023 du Sous-Comité, on peut considérer que la TDAA estimée pour les **liquides** dans un emballage standard de 50 kg est supérieure à 75 °C si :
 - a) La température initiale observée dans le cadre de l'ACD est égale ou supérieure à 175 °C ; ou
 - b) Le flux de chaleur isotherme à 75 °C est égal ou inférieur à 100 mW/kg⁻¹.
9. De la même manière, on peut considérer que la TDAA estimée pour les **solides** dans un emballage standard de 50 kg est supérieure à 75 °C si :
 - c) La température initiale de l'ACD est égale ou supérieure à 200 °C ; ou
 - d) Le flux de chaleur isotherme à 75 °C est égal ou inférieur à 50 mW/kg⁻¹.
10. Ces règles de présélection pour les solides et les liquides sont dérivées des principes fondamentaux de la sécurité thermique dans l'hypothèse d'une cinétique d'ordre zéro pour la réaction de décomposition. Pour des raisons de commodité, ces calculs sont reproduits dans l'annexe du présent document.
11. Pour la dérivation de ces règles de présélection, aucune hypothèse particulière n'a été établie quant aux caractéristiques des matières solides ou liquides en dehors de leur état physique. Ces calculs s'appliquent donc, d'une manière générale, aux matières pour lesquelles on envisage une exemption de classement lorsqu'elles sont transportées dans un emballage de 50 kg.
12. Il est important de noter que ces règles n'exigent pas qu'on ait recours à une méthode ou à un appareil d'ACD particuliers ; elles peuvent être appliquées en association avec n'importe quelle ACD adaptée à l'évaluation de la stabilité d'une matière à la chaleur. Les indications sur la manière de procéder à l'ACD (creuset fermé, vitesse de chauffe lente, mode de détermination de la température initiale) qui figurent à la section 20.3.3.3 du Manuel valent également pour ces règles de présélection. Le Cefic a révisé sa proposition afin qu'il soit clairement fait référence à cette section.

¹ <https://unece.org/sites/default/files/2023-11/UN-SCETDG-63-INF42e.pdf>.

13. Lors d'une comparaison entre les prédictions découlant de ces règles de présélection et des données empiriques gracieusement fournies par des acteurs du secteur et des entités compétentes pour plus de 300 composés (liquides et solides), le cas où un composé ayant une TDAA inférieure à 75 °C (mesurée au moyen de l'une quelconque des méthodes recommandées dans la série d'épreuves H) avait une température initiale supérieure à 150 °C dans le cadre de l'ACD ne s'est jamais présenté. Les températures initiales qui figurent dans les règles de présélection proposées sont encore plus élevées que ce résultat, ce qui valide l'approche et les modèles du Cefic et montre que les hypothèses qui les sous-tendent sont prudentes.

14. À ce jour, le Cefic n'a pas eu connaissance de « faux négatifs » découlant des règles proposées (c'est-à-dire une matière ayant une température initiale supérieure à 175 °C ou à 200 °C dans le cadre de l'ACD et une TDAA inférieure à 75 °C). Si des « faux positifs » ont été mis en évidence dans certains cas – c'est-à-dire qu'une matière avait une TDAA supérieure à 75 °C pour un emballage de 50 kg malgré une température initiale inférieure à 175 ou 200 °C – pour un nombre bien plus élevé de ces échantillons, il a été correctement établi qu'ils avaient une TDAA supérieure à 75 °C sur la base de la température initiale observée dans le cadre de l'ACD. Ces observations montrent que les règles proposées sont suffisamment prudentes pour qu'un niveau élevé de sécurité du transport soit maintenu, mais permettent tout de même d'évaluer correctement l'écrasante majorité des cas non critiques moyennant des efforts minimaux.

15. Les règles de présélection peuvent ne pas fonctionner pour les matières qui présentent un comportement autocatalytique marqué pendant la décomposition. Il est nécessaire de recueillir davantage de données calorimétriques sur ces matières pour déterminer si les règles de l'ACD peuvent être appliquées aux fins d'une exemption de classement en tant que matière autoréactive. Ces données pourraient être obtenues à partir d'essais visant à détecter des changements critiques dans la température initiale en comparant :

- a) L'ACD d'échantillons après contrainte thermique par rapport à de nouveaux échantillons ; ou
- b) Des ACD à différentes vitesses de balayage.

Les critères relatifs à la température initiale ou au flux de chaleur devraient toujours être respectés pour les nouveaux échantillons et les échantillons vieillis pour une durée correspondant à la durée prévue du transport.

16. Au cours de l'élaboration de cette proposition officielle, les auteurs du présent document ont constaté qu'il y existait dans les règles de présélection pour les matières autoréactives, à l'appendice 6 du Manuel, des imprécisions qui devraient être corrigées.

17. La première phrase du A6.5.1 b) exempte les matières de la procédure de classement des matières autoréactives si « [...] la température de décomposition auto-accélérée (TDAA) est supérieure à 75 °C [...] », alors que la phrase suivante porte sur la façon d'estimer la « température initiale ». « Température initiale » est un terme plus général que « TDAA » et n'est pas habituellement utilisé pour décrire le début d'une décomposition auto-accélérée. Le Cefic estime que l'utilisation de ce terme est inexacte et peut prêter à confusion, en particulier dans le contexte de cette proposition concernant l'estimation de la TDAA à partir de la température initiale observée dans le cadre d'une ACD.

18. Le Cefic propose donc, en plus des règles de présélection concernant les liquides et les solides, le remplacement de « température initiale » par « TDAA » dans cette phrase.

III. Propositions

19. Ajouter le nouveau texte suivant après la section A6.5.1 b) du Manuel d'épreuves et de critères :

- « c) La TDAA estimée pour un emballage de 50 kg est supérieure à 75 °C si :
 1. La première réaction exothermique observée (température initiale, seuil de détection maximal à 20 W/kg⁻¹) dans le cadre d'une ACD est égale ou supérieure à 175 °C pour les liquides ou à 200 °C pour les solides ; ou

2. Le flux de chaleur isotherme mesuré à 75 °C est égal ou inférieur à 100 mW/kg⁻¹ pour les liquides ou à 50 mW/kg⁻¹ pour les solides.

Les données calorimétriques devraient être obtenues suivant les indications énoncées à la section 20.3.3.3.

NOTA : Ces règles de présélection peuvent ne pas fonctionner pour les matières qui présentent un comportement autocatalytique marqué pendant la décomposition. Il est nécessaire de recueillir des données supplémentaires pour déterminer si ces règles de présélection simples s'appliquent à ces matières en particulier (en tenant compte, par exemple, de l'effet du vieillissement des échantillons sur la décomposition). On peut obtenir des informations sur le comportement autocatalytique potentiel à partir de nouvelles mesures calorimétriques (comparaison de l'ACD d'échantillons après contrainte thermique par rapport à de nouveaux échantillons ou ACD à différentes vitesses de balayage, par exemple). Les critères relatifs à la température initiale ou au flux de chaleur devraient toujours être respectés pour les nouveaux échantillons et les échantillons vieillis pour une durée correspondant à la durée prévue du transport. ».

20. Dans la deuxième phrase de la section A6.5.1 b) du Manuel, remplacer « température initiale » par « TDAA » (les modifications qu'il est proposé d'apporter au texte existant figurent en caractères gras pour les ajouts et biffés pour les suppressions) :

- « b) [...]. La ~~température initiale~~**TDAA** et l'énergie de décomposition peuvent être déterminées au moyen d'une analyse calorimétrique (voir 20.3.3.3) ».

IV. Conclusion

21. Dans le présent document, le Cefic propose une méthode simplifiée et facile à exécuter visant à déterminer si la TDAA d'un emballage de 50 kg est supérieure à 75 °C. Cette simplification permet de combler une lacune dans les règles de présélection existantes qui figurent à l'appendice 6 du Manuel d'épreuves et de critères et d'apporter des indications supplémentaires grandement nécessaires sur le classement des matières autoréactives.

22. Ces règles de présélection donneront aux organisations qui ne connaissent pas bien la réglementation en matière de transport la possibilité de savoir, grâce à une méthode d'épreuve simple et facile à exécuter, si elles doivent réaliser davantage d'épreuves pour déterminer si une matière est autoréactive, ce qui leur procurera une sécurité supplémentaire. Il devient ainsi plus facile de savoir si une matière doit être soumise à d'autres épreuves ou considérée provisoirement comme une matière autoréactive.

23. De la même manière, l'application des règles de présélection énoncées dans la présente proposition aiderait à déterminer s'il est clair que de nouvelles matières ne seront pas concernées par les dispositions de la division 4.1 sur les matières autoréactives, ce qui simplifierait le transport de ces matières et éviterait que des épreuves soient inutilement réalisées.

24. Ces propositions renforceront donc la sécurité du transport des marchandises dangereuses et concourront aux objectifs du secteur en matière d'environnement.

Annexe I

[Anglais seulement]

Derivation of the proposed screening rules (Semenov Model)

1. One of the fundamental boundary conditions for a self-accelerating thermal decomposition of a substance is the point where the heat generated by the decomposition is greater than the heat loss to the surroundings. A mathematical description of this situation is given by the ratio between the thermal relaxation time (τ_{relax}) and the adiabatic induction time (τ_{chem}) respectively. The critical value for this ratio where the decomposition leads to a thermal runaway varies with the physical state of the substance and the packaging in question. When considering a liquid sample under the Semenov model for heat flow, where the main resistance to heat flow is at the boundary of the package with the surroundings, this value is approximately given by $1/e$.

$$\frac{\tau_{relax}}{\tau_{chem}} = C \approx \frac{1}{e}$$

τ_{relax}	=	Thermal relaxation time (s)
τ_{chem}	=	Adiabatic induction time (s)
C	=	Constant
e	=	Euler's number

2. Conservatively assuming zero-order kinetics for the decomposition reaction, the adiabatic induction time can be calculated from the following equation:

$$\tau_{chem} = \frac{c_p \cdot R \cdot T^2}{E_a \cdot \dot{q}_T}$$

τ_{chem}	=	Adiabatic induction time (s)
c_p	=	Heat capacity ($J \text{ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
R	=	Universal gas constant ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
T	=	Temperature (K)
E_a	=	Activation energy ($J \text{ mol}^{-1}$)
\dot{q}_T	=	Specific heat release rate at temperature T ($W \text{ kg}^{-1}$)

3. Meanwhile, τ_{relax} for the substance in question can be derived by solving Newton's law of cooling for the half-time of cooling.

$$\tau_{relax} = \frac{t_{1/2}}{\ln(2)}$$

τ_{relax}	=	Thermal relaxation time (s)
$t_{1/2}$	=	Half-time of cooling (s)

4. A relationship between τ_{relax} and the heat loss per unit mass (L) for the packaged substance can then be derived by combining this equation with one defining the heat loss from a package (see 28.3.5 of the MTC):

$$\tau_{relax} = \frac{c_p}{L}$$

τ_{relax}	=	Thermal relaxation time (s)
c_p	=	Heat capacity ($J \text{ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
L	=	Heat loss per unit mass ($W \text{ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

5. Finally, combining the three equations from paragraphs 0, 0 and 0 allows for a derivation of the critical heat flow that leads to a thermal explosion as a function of the characteristic heat losses from the given package.

$$\dot{q}_T = \frac{R \cdot T^2}{E_a} \cdot L \cdot \frac{1}{e}$$

\dot{q}_T	=	Specific heat release rate at temperature T ($W \text{ kg}^{-1}$)
R	=	Universal gas constant ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
T	=	Temperature (K)
E_a	=	Activation energy ($J \text{ mol}^{-1}$)
L	=	Heat loss from the packaging ($W \text{ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
e	=	Euler's number

6. Solving this equation with representative activation energies (50-200 kJ mol⁻¹) and the standard heat loss for liquids (60 mW kg⁻¹ K⁻¹) recommended by the MTC for classification purposes (see footnote b in Table 28.4 of the MTC) gives the following critical heat flows at 75 °C (Table 1).

Table 1: Critical heat flow for liquids with an SADT of 75 °C for a standard 50 kg package (Semenov model)

Activation Energy (kJ mol ⁻¹)	50	100	150	200
\dot{q}_{SADT} (mW kg ⁻¹)	444	222	148	111

Minimum heat flow highlighted in red

7. The temperature dependence of heat flow from an exothermic reaction at low levels of conversion (e.g., at the beginning of the decomposition) is given by the following equation.

$$\dot{q}_T = \Delta H_r \cdot k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot C$$

\dot{q}_T = Specific heat release rate at temperature T (W kg⁻¹)
 ΔH_r = Reaction enthalpy (J kg⁻¹)
 k_0 = Arrhenius pre-exponential factor (s⁻¹)
 e = Euler's number
 E_a = Activation energy (J mol⁻¹)
 R = Universal gas constant (8.314 J mol⁻¹ K⁻¹)
 T = Temperature (K)
 C = Constant

8. To derive screening rules for classification of a substance in a 50 kg package, we need to compare the critical heat flow at two different temperatures, specifically, that at the temperature relevant for classification (75 °C, T_{SADT}), and that at the observed onset temperature in a DSC-experiment (T_{DSC}). The ratio of these two heat flows is given by:

$$\frac{\dot{q}_{SADT}}{\dot{q}_{DSC}} = e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_{DSC}} - \frac{1}{T_{SADT}} \right)}$$

\dot{q} = Heat flow (W kg⁻¹)
 e = Euler's number
 E_a = Activation energy (J mol⁻¹)
 R = Universal gas constant (8.314 J mol⁻¹ K⁻¹)
 T = Temperature (K)

9. Solving this equation then for T_{DSC} leads to:

$$T_{DSC} = \frac{1}{\frac{R}{E_a} \cdot \ln \left(\frac{\dot{q}_{SADT}}{\dot{q}_{DSC}} \right) + \frac{1}{T_{SADT}}}$$

T = Temperature (K)
 R = Universal gas constant (8.314 J mol⁻¹ K⁻¹)
 E_a = Activation energy (J mol⁻¹)
 \dot{q} = Heat flow (W kg⁻¹)

10. To obtain the DSC-onset temperatures (Table 2), this equation was solved using:

- The representative activation energies (50-200 kJ mol⁻¹) and corresponding critical heat flows calculated in paragraph 6 above.
- Taking 75 °C (348 K) as the T_{SADT} relevant for classification of a 50 kg package.
- Assuming 20 W kg⁻¹ for \dot{q}_{DSC} as a conservative assumption for the sensitivity of the DSC measurement.

Table 2: Predicted DSC-onset for liquids with an SADT of 75 °C for a standard 50 kg package (Semenov model)

Activation Energy (kJ mol ⁻¹)	50	100	150	200
T _{DSC} (°C)	173	127	111	103

Maximum DSC-onset highlighted in red

11. Similar treatment of solids with the standard heat loss recommended by the MTC for classification purposes ($30 \text{ mW kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$, see footnote b in Table 28.4 of the MTC) leads to the following critical heat flows and estimated DSC-onset temperatures (Table 3).

Table 3: Critical heat flow and corresponding DSC-onset for solids with an SADT of 75 °C for a standard 50 kg package (Semenov model)

Activation Energy (kJ mol^{-1})	50	100	150	200
\dot{q}_{SADT} (mW kg^{-1})	222	111	74	56
T_{DSC} ($^{\circ}\text{C}$)	198	136	117	107

Minimum heat flow and maximum DSC-onset highlighted in red

12. Although the Semenov model is generally only used in assessing liquids, experience has shown that it can also be extended to solids in relatively small packages where a nearly uniform temperature profile can be assumed. A detailed and comprehensive discussion about solids will follow in a separate informal document that will be made available in due time before the July 2024 session.

Annexe II

[Anglais seulement]

Sensitivity analysis for the derived screening rules (Semenov model)

1. The proposed DSC rules for liquids derived under the Semenov model were subjected to sensitivity analyses.
2. Taking the assumed values for heat losses for liquids ($60 \text{ mW kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$), activation energy (100 kJ mol^{-1}) and the DSC-detection limit (20 W kg^{-1}), a DSC-onset temperature of approximately $130 \text{ }^\circ\text{C}$ can be calculated as a starting reference point for this analysis (black dash line). Systematically varying one of these three variables while holding the other two constant then leads to the following sensitivity plot for the screening rules for liquids (Figure 1).

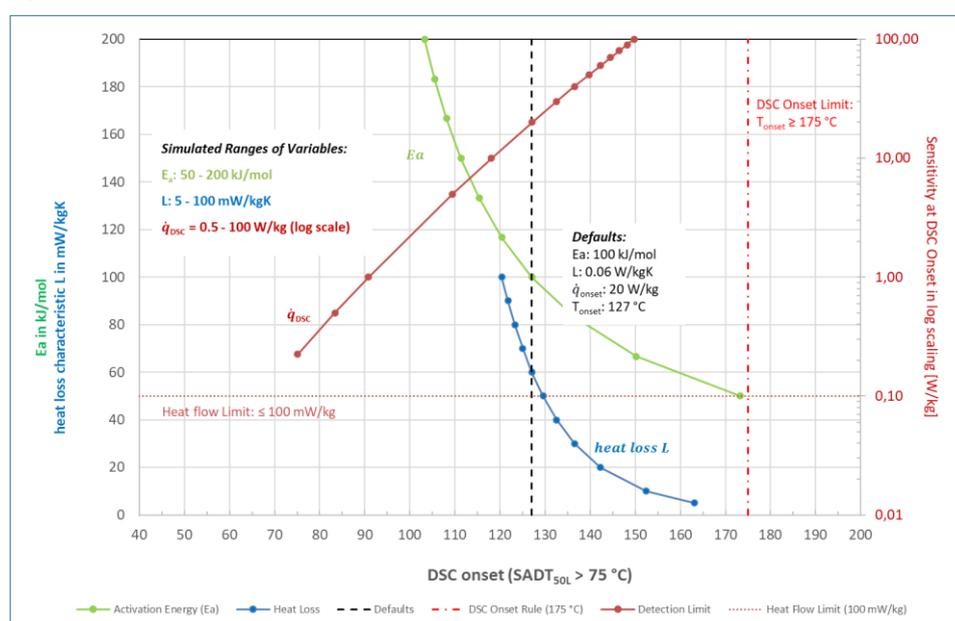


Figure I: Sensitivity plot for the screening rules for liquids (Semenov model)

3. The sensitivity test showed that the screening rules liquids are sufficiently conservative versus variation in DSC-detection limit, and that the $175 \text{ }^\circ\text{C}$ limit would only be breached at unrealistically poor levels of detection (far above 100 W kg^{-1}). On the other hand, very low activation energies (less than 50 kJ/mol) or heat loss values (less than $50 \text{ mW kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$) could lead to false negatives using these screening rules.
4. While such low activation energies are not to be expected for substances presented for transportation, the sensitivity to lower heat losses show that although these screening rules are appropriate for exemption from classification purposes, they should not be applied when assessing self-reactive properties in other situations or settings (e.g., larger package sizes).
5. Similar results were obtained when this sensitivity analysis was performed for the screening rules for solids obtained using the Semenov model.
6. These sensitivity analyses support the use of the proposed DSC-screening rules for excluding liquid or solid substances from classification as self-reactive according to the guidelines for classification described in section 28 and Appendix 6 of the MTC.