



---

**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****Quarante-quatrième session**

Genève, 25 novembre-4 décembre 2013

Point 2 b) de l'ordre du jour provisoire

**Inscription, classement et emballage: incohérences de la classification  
(application des critères/liste des marchandises dangereuses)****Classification sous le No ONU 2213 (Paraformaldéhyde)****Communication du Conseil international des associations chimiques  
(ICCA)<sup>1</sup>****Introduction**

1. Le paraformaldéhyde est une matière solide organique inflammable dépourvue de risque subsidiaire qui doit être classée dans la division 4.1, sous le No ONU 2213, groupe d'emballage III. C'est un polymère du formaldéhyde, dont le degré de polymérisation est généralement compris entre 4 et 100 unités et la teneur en formaldéhyde libre est généralement comprise entre 91 et 97 %. On en transporte de grandes quantités dans le monde entier et la production annuelle mondiale est d'environ 750 000 t.

2. Les membres de Formacare, qui regroupe les producteurs européens de paraformaldéhyde, ont récemment effectué l'épreuve n° 1 d'inflammabilité sur du paraformaldéhyde contenant au maximum 100 ppm d'ions métal alcalins<sup>2</sup>, c'est-à-dire de formiate (HCOO<sup>-</sup>), sous la forme d'impuretés, et ils se sont rendus compte qu'il ne pouvait être classé comme matière solide facilement inflammable.

---

<sup>1</sup> Conformément au programme de travail du Sous-Comité pour 2013-2014 approuvé par le Comité à sa sixième session (voir ST/SG/AC.10/C.3/84, par. 86, et ST/SG/AC.10/40, par. 14).

<sup>2</sup> La concentration de formiate de métal alcalin est exprimée en ppm dans le présent document. Pour déterminer la concentration en métal alcalin, on peut utiliser la méthode d'analyse du plasma obtenu par couplage inductif (ICP).

3. Par conséquent, le paraformaldéhyde contenant au maximum 100 ppm d'ions métal alcalins sous la forme d'impuretés<sup>3</sup> ne devrait pas être classé sous le No ONU 2213, lequel devrait être affecté d'une disposition spéciale dispensant ce type de paraformaldéhyde des prescriptions en vigueur.

## Proposition

4. Se fondant sur les arguments présentés ci-dessus, qui sont étayés par les résultats des essais énumérés ci-dessous, l'ICCA propose que la nouvelle disposition spéciale ci-dessous soit appliquée au No ONU 2213:

SP XXX La présente matière n'est pas soumise au présent Règlement lorsqu'elle ne contient pas plus de 100 ppm d'ions métal alcalins sous la forme d'impuretés.

## Justification

5. Des épreuves d'inflammabilité effectuées récemment conformément à l'épreuve n° 1 (méthode d'essai applicable aux matières solides facilement inflammables – sect. 33.2.1.4 du Manuel d'épreuves et de critères) montrent que les résultats diffèrent selon que des ions métal alcalins sont présents en tant qu'impuretés ou sont absents. Pour le compte de trois producteurs de paraformaldéhyde, les épreuves en question ont été effectuées par les trois laboratoires indépendants ci-dessous:

- Chilworth Global, Southampton, SO16 7NS (Royaume-Uni);
- LAUS GmbH, D-67489 Kirrweiler (Allemagne);
- JCS Technology, North Somerset, BS24 9BA (Royaume-Uni).

On trouvera une description succincte des résultats des essais dans les deux paragraphes ci-dessous ainsi qu'un résumé dans le tableau de l'annexe.

6. Essais effectués avec du paraformaldéhyde contenant moins de 100 ppm d'ions métal alcalins, c'est-à-dire de formiate, sous la forme d'impuretés:

- a) Chilworth Global (2010): Paraformaldéhyde A-1 ayant une teneur en sodium de 7 ppm

Résumé: Pendant l'épreuve préliminaire, l'échantillon de paraformaldéhyde A-1 a commencé par fondre pour se transformer en un liquide clair qui s'est enflammé, laissant apparaître une petite flamme bleue, qui s'est éteinte d'elle-même peu après la suppression du moyen d'inflammation. **Par conséquent, aucune épreuve supplémentaire n'est requise et l'objet soumis à l'essai ne doit pas être classé comme matière solide facilement inflammable relevant de la division 4.1.**

- b) Chilworth Global (2011) a): Paraformaldéhyde A-2 contenant 7 ppm de sodium

Résumé: Pendant l'épreuve préliminaire, l'échantillon d'un autre produit s'est enflammé mais sans propagation. **Par conséquent, aucune épreuve supplémentaire n'est requise et l'objet soumis à l'essai ne doit pas être classé comme matière solide facilement inflammable relevant de la division 4.1**

---

<sup>3</sup> Avec une marge de sécurité de 2. Il est proposé qu'en dessous d'une teneur en ions métal alcalins de 100 ppm le paraformaldéhyde ne soit pas classé sous le No ONU 2213.

- c) Chilworth Global (2011) b): Paraformaldéhyde A-3 contenant 7 ppm de sodium

Résumé: Pendant l'épreuve préliminaire, l'échantillon d'un autre produit s'est effectivement enflammé mais sans propagation de la flamme. **Par conséquent, aucune épreuve supplémentaire n'est requise et l'objet soumis à l'essai ne doit pas être classé comme matière solide facilement inflammable relevant de la division 4.1.**

- d) LAUS GmbH (2010): Des granulés de paraformaldéhyde B-1 contenant moins de 2 ppm de sodium, moins de 5 ppm d'autres ions métal alcalins et respectivement 7 et 9 ppm de deux autres ions métal ont été soumis à une épreuve préliminaire sur 36 éléments métalliques selon la méthode d'analyse ICP. Acide formique (formiate) < 300 ppm

Résumé: Pendant l'épreuve préliminaire, l'échantillon chauffé au moyen du bec bunsen a fondu et s'est transformé en matière liquide, laquelle est entrée en ébullition et a laissé apparaître une flamme. La flamme s'est ensuite éteinte d'elle-même en l'absence d'ébullition. **Par conséquent, aucune épreuve supplémentaire n'est requise et l'objet soumis à l'essai ne doit pas être classé comme matière solide facilement inflammable relevant de la division 4.1.**

- e) LAUS GmbH (2011): Des échantillons de poudre fine de paraformaldéhyde B-2 contenant 5 ppm de sodium, moins de 5 ppm d'autres ions métal alcalins, et respectivement 10 et 13 ppm de deux autres ions métal ont été soumis à une épreuve préliminaire sur 36 éléments métalliques suivant la méthode d'analyse ICP. Acide formique (formiate) < 300 ppm

Résumé: Pendant l'épreuve préliminaire, l'échantillon a été enflammé au moyen d'un bec Teclu. L'échantillon a commencé par fondre puis s'est enflammé en deux endroits au bout de 12 s. La fusion s'est produite sans formation de fumée. Il a fallu 29 mn et 37 s, soit beaucoup plus que 4 mn, à la combustion pour parcourir 200 mm. **L'échantillon de paraformaldéhyde B-2 ne devrait donc pas être classé comme une matière solide facilement inflammable relevant de la division 4.1.**

JCS Technology (2011): Échantillon de paraformaldéhyde C-1 contenant 18 ppm de sodium

Résumé: L'essai effectué sur l'échantillon a permis de conclure que l'échantillon ne devait pas être classé comme une matière solide facilement inflammable relevant de la division 4.1.

7. Des essais ont aussi été effectués avec du paraformaldéhyde contenant plus de 100 ppm d'ions métal alcalins (c'est-à-dire du formiate) sous forme d'impuretés:

- a) JCS Technology (2011) a): Paraformaldéhyde C-2 contenant 725 ppm de sodium

Résumé: **L'échantillon d'essai a été classé comme matière solide facilement inflammable relevant de la division 4.1.** Cette conclusion a été contredite lors d'un second essai effectué par la société Chilworth Global (Royaume-Uni) sur un autre échantillon de paraformaldéhyde C-2 contenant 645 ppm de sodium. Ces résultats sont conformes au graphique de la figure 2, à la teneur de l'échantillon en formaldéhyde (entre 90 et 92 %) et à la plage d'inflammabilité.

- b) JCS Technology (2011) b): Paraformaldéhyde C-3 contenant 608 ppm de sodium

Résumé: L'essai effectué sur l'échantillon a abouti à la conclusion que l'échantillon devait être classé comme matière solide facilement inflammable relevant de la division 4.1. Cette conclusion a par la suite été confirmée par un autre essai effectué par Chilworth Global (Royaume-Uni).

- c) JCS Technology (2011) c): Paraformaldéhyde C-4 contenant 620 ppm de sodium

Résumé: L'essai s'est conclu par le classement de l'échantillon comme matière solide facilement inflammable relevant de la division 4.1.

8. JCS Technology a aussi effectué l'épreuve suivante: un échantillon de paraformaldéhyde C-5 préparé à l'aide d'une amine et additionné de formiate de sodium a été mélangé afin d'obtenir des échantillons de paraformaldéhyde homogènes contenant respectivement 0,2 % w/w, 0,4 % w/w et 1 % w/w de sodium. On a observé que la durée de la propagation se réduisait (c'est-à-dire que la vitesse de la combustion augmentait) au fur et à mesure qu'augmentait la teneur en sodium. On peut en conclure que la présence de sodium a une influence sur l'inflammabilité et donc la classification du paraformaldéhyde.

9. JCS Technology a effectué des essais supplémentaires avec des teneurs en sodium de plus en plus importantes, en reproduisant exactement les conditions, afin d'évaluer l'inflammabilité du paraformaldéhyde. On a observé que la durée de la combustion préliminaire<sup>4</sup> du paraformaldéhyde contenant des ions sodium (Na<sup>+</sup>) diminuait (et que la vitesse de combustion augmentait) au fur et à mesure qu'augmentait la teneur soit en formaldéhyde libre soit en sodium. Une durée de combustion de 120 s a été observée pour les combinaisons suivantes de teneur en formaldéhyde et en sodium:

Formaldéhyde (%)	91	95	97	99
Sodium (ppm)	650	308	245	204

Conformément à la figure 2 de l'annexe, la plus petite concentration en sodium permettant la classification du paraformaldéhyde comme hautement inflammable est de 204 ppm (pour une teneur maximum en formaldéhyde de 99 %). Pour ne pas relever du No ONU 2213, la matière doit avoir une teneur en ions métal alcalins inférieure à 100 ppm. Si on applique une marge de sécurité de 2, on aboutit à une valeur de seuil inférieure à 100 ppm d'ions métal alcalins.

10. Conformément à ces résultats<sup>5</sup> et afin de prévoir une marge raisonnable de sécurité pour les paraformaldéhydes contenant plus de 97 % de formaldéhyde commercialisés, la fixation d'une limite à 100 ppm d'ions métal alcalins devrait éviter la nécessité de classer le paraformaldéhyde comme matière solide inflammable de la division 4.1.

<sup>4</sup> Transport des marchandises dangereuses – Matières solides inflammables de la classe 4 – Méthode d'épreuve n° 1. La classification des matières solides en tant que matières inflammables est obtenue en appliquant une épreuve préliminaire au cours de laquelle les échantillons sont chauffés après quoi, dans l'hypothèse où ils s'enflamment, le temps qu'ils mettent à brûler sur une longueur de 200 mm est mesuré. Cette épreuve est appelée épreuve préliminaire car lorsque la durée de la combustion est supérieure à 120 s, il faut procéder à un nouvel essai afin de classer la matière dans un groupe d'emballage, alors que si cette durée dépasse 120 s la matière est classée comme non inflammable et on ne procède à aucune nouvelle épreuve.

<sup>5</sup> Ces résultats se trouvent en annexe, sous les figures 1 et 2.

11. Meisel<sup>6</sup> et d'autres ont effectué des recherches sur les caractéristiques thermiques des formiates de métal alcalin. La décomposition en monoxyde de carbone et en hydrogène se produit déjà à une température de 300 °C, ce qui explique peut-être la plus forte inflammabilité du paraformaldéhyde contenant des formiates de métal alcalin sous la forme d'impuretés.

## Conclusion

12. Les essais effectués aussi bien avec de la matière fine que de la matière granulée commercialisée par différents fabricants européens montrent que le paraformaldéhyde ne devrait pas être classé comme matière solide facilement inflammable de la division 4.1, lorsque l'échantillon contient moins de 100 ppm d'ions métal alcalins.

13. Ainsi que l'ont montré les essais réalisés, l'inflammabilité du paraformaldéhyde dépend aussi bien de la teneur en ions sodium que de la teneur en formaldéhyde libre. Le paraformaldéhyde ayant une forte teneur en sodium peut se comporter différemment et satisfaire aux critères de classification comme matière solide facilement inflammable relevant de la division 4.1, en fonction de sa teneur en ions sodium et en formaldéhyde.

---

<sup>6</sup> THE THERMAL DECOMPOSITION OF ALKALI METAL FORMATES, T. MEISEL, Z. HALMOS, K. SEYBOLD and E. PUNGOR, Journal of Thermal Analysis, vol. 7 (1975) 73-80.

## Annexe

Tableau: Résumé des résultats des épreuves

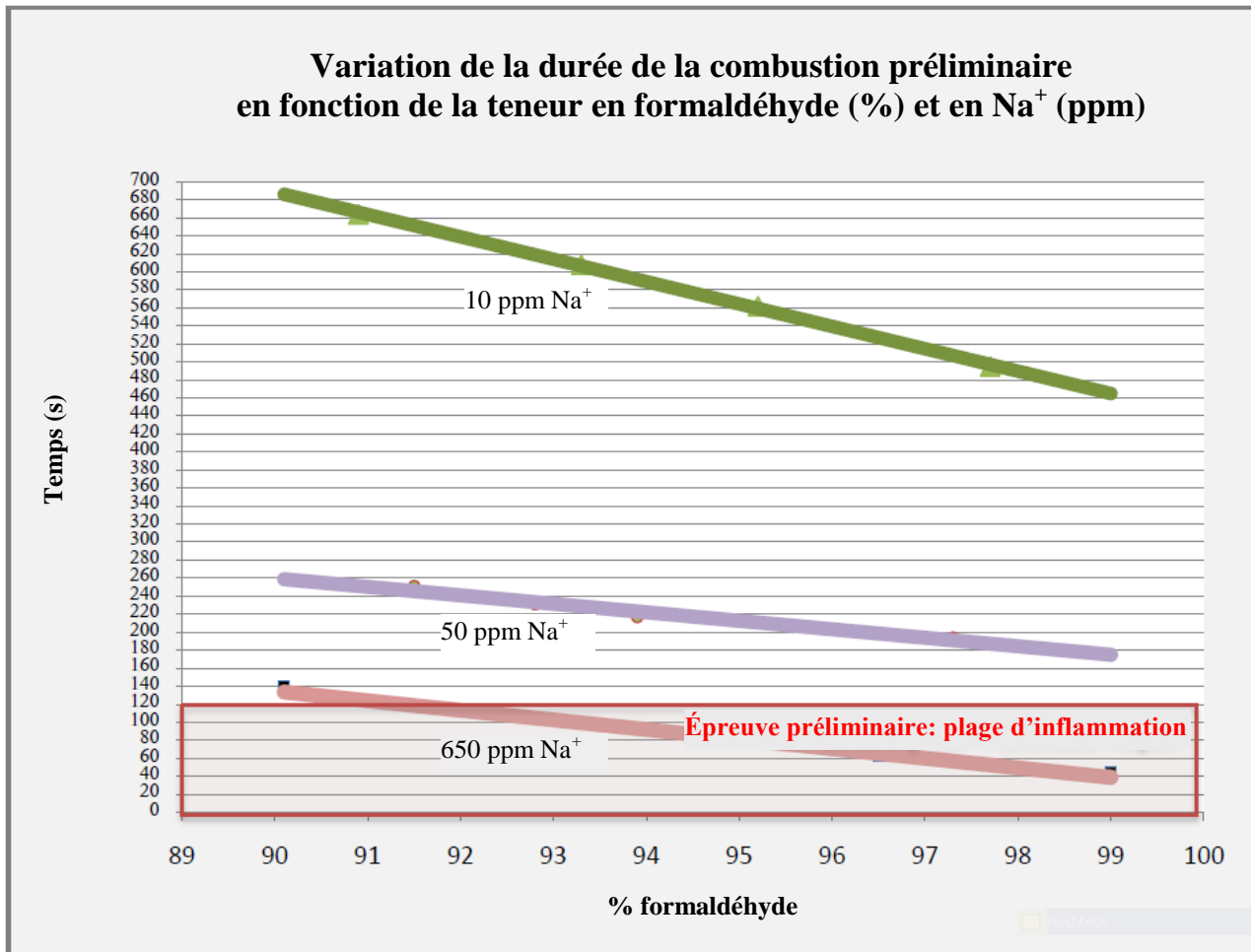
Réf.	Matière <sup>7</sup>	Épreuve préliminaire <sup>8</sup>	Retard dû à la solution humidifiante	Conclusion
6.a	Paraformaldéhyde A-1 (91 %) (7 ppm Na <sup>+</sup> ) Épreuve effectuée par Chilworth Global	Négative (auto-extinction)		NE PAS classer dans la division 4.1
6.b	Paraformaldéhyde A-2 (92 %) (7 ppm Na <sup>+</sup> ) Épreuve effectuée par Chilworth Global	Négative (pas de propagation)		NE PAS classer dans la division 4.1
6.c	Paraformaldéhyde A-3 (96 %) (7 ppm Na <sup>+</sup> ) Épreuve effectuée par Chilworth Global	Négative (pas de propagation)		NE PAS classer dans la division 4.1
6.d	Paraformaldéhyde B-1 (91 %) (< 2 ppm Na <sup>+</sup> ) Épreuve effectuée par Laus GmbH	Négative (extinction de la flamme)		NE PAS classer dans la division 4.1
6.e	Paraformaldéhyde B-2 (96 %) (5 ppm Na <sup>+</sup> ) Épreuve effectuée par Laus GmbH	Négative (la combustion a duré moins de 29 mn)		NE PAS classer dans la division 4.1
6.f	Paraformaldéhyde C-1 (96 %) (18 ppm Na <sup>+</sup> ) Épreuve effectuée par JCS Technology	Négative		NE PAS classer dans la division 4.1
7.a	Paraformaldéhyde C-2 (91 %) (725 ppm Na <sup>+</sup> ) Épreuve effectuée par JCS Technology	Positive	>4 mn	À classer dans la division 4.1, PG III
	Paraformaldéhyde C-2 (91 %) (645 ppm Na <sup>+</sup> ) Épreuve effectuée par Chilworth Global	Négative		
7.b	Paraformaldéhyde C-3 (97 %) (608 ppm Na <sup>+</sup> ) Épreuve effectuée par JCS Technology Confirmée par Chilworth Global	Positive	>4 mn	À classer dans la division 4.1, PG III
7.c	Paraformaldéhyde C-4 (97 %) (620 ppm Na <sup>+</sup> ) Épreuve effectuée par JCS Technology Confirmée par Chilworth Global	Positive	>4 mn (5 essais) <4 mn (1 essai)	À classer dans la division 4.1, PG III

<sup>7</sup> Le chiffre entre parenthèses indique la teneur en formaldéhyde libre en pourcentage.

<sup>8</sup> Épreuve n° 1, par. 33.2.1.4.3.1: inflammation ou propagation de la combustion pendant 2 mn.

## Figures

**Figure 1:** Lorsque la teneur en ions sodium est constante, la durée de la combustion préliminaire diminue (alors que l'inflammation augmente), la teneur en formaldéhyde libre étant exprimée en pourcentage.



**Figure 2:** Rapport entre la teneur maximum en ions sodium et la teneur en formaldéhyde libre exprimée en pourcentage. Plus la teneur en formaldéhyde diminue plus le risque d'inflammabilité diminue, pour une même teneur en sodium.

