

SUBSTANCES ET MELANGES AUTO-ECHAUFFANTS

Fiche de Classification des dangers physiques selon le SGH – Règlement CLP

Les substances et mélanges auto-échauffants constituent désormais une des 16 classes liées aux dangers physiques du règlement CLP.

Dans cette fiche, nous comparons les méthodes et critères d'évaluation introduits par le règlement CLP avec ceux utilisés jusqu'alors pour les lieux de travail et la consommation, en mettant en évidence l'impact du nouveau système sur la classification.

Des exemples de passage du système de classification préexistant au règlement CLP sont ensuite présentés pour quelques substances chimiques très utilisées ou dont la classification est modifiée.

Synthèse pratique

Le règlement CLP introduit une classe de danger relative aux substances et mélanges « auto-échauffants » inexistante dans le système de classification préexistant.

Il permet de les différencier en fonction du niveau de danger, en introduisant deux catégories.

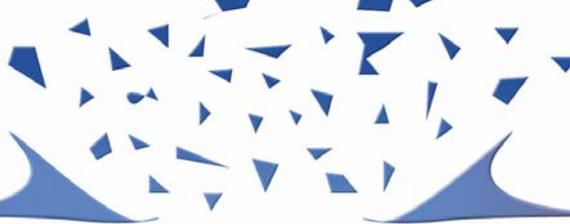
Les substances et mélanges considérées comme auto-échauffantes dans le règlement CLP pouvaient relever de différentes catégories de dangers physiques dans l'arrêté du 20 avril 1994 modifié (explosibles ou inflammables) soit ne pas être classés.

Rédacteurs : Patricia ROTUREAU, Agnès JANES (CARE/SUPP/DRA/INERIS) - EAT DRA 83

Validation externe : Canadian Explosives Research Laboratory, Ottawa, Canada

Date de mise en ligne PRIMARISK : 10/2009

Ressources, données / Substances chimiques / Classification des dangers physiques selon le SGH – Règlement CLP http://www.ineris.fr/primarisk/outils/fiches_sgh/fiches_sgh_list.php



I. Classification des substances auto-échauffantes selon les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE modifiées

L'arrêté du 20 avril 1994¹ ne prévoit pas de catégorie de danger spécifique pour les substances auto-échauffantes.

Pour autant, une méthode d'essai est prévue afin de fournir des données préliminaires sur l'inflammabilité spontanée des substances solides soumises à des températures élevées. Celle-ci permet de mettre en évidence les phénomènes d'auto-échauffement liés soit à une réaction d'oxydation, soit à une décomposition exothermique.

Pour cela, la méthode d'essai A.16, décrite dans le règlement (CE) n°440/2008 de la Commission du 30 mai 2008², permet de déterminer dans des conditions normalisées une température d'inflammation spontanée, dans le cas d'un solide.

Il est précisé que ce résultat ne doit servir qu'à des fins de comparaison, et non pour la classification.

La méthode d'essai consiste à mesurer l'exothermie au sein d'une prise d'essai disposée dans un cube de volume égal à 8 cm³ dont les parois sont grillagées, soumise à une élévation de température de 0,5 °C/min de la température ambiante à 400 °C ou à la température de fusion du produit si celle-ci est inférieure à 400 °C.

II. Classification des substances auto-échauffantes selon le règlement CLP

II.1 Définition

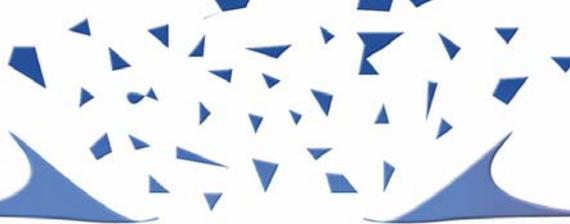
Par « substances ou mélanges auto-échauffants », on entend les substances ou mélanges solides ou liquides, autres que les solides ou liquides pyrophoriques, qui par réaction avec l'air et sans apport d'énergie, sont susceptibles de s'échauffer spontanément.

Ces substances ou mélanges diffèrent des solides ou liquides pyrophoriques en ce qu'ils s'enflamment seulement lorsqu'ils sont présents en grande quantité (plusieurs kg) et après une durée prolongée (plusieurs heures ou jours).

Le phénomène d'auto-échauffement des substances ou mélanges, aboutissant à une combustion spontanée, est dû à une réaction des substances ou mélanges avec l'oxygène de l'air et au fait que la chaleur produite n'est pas dissipée assez rapidement vers le milieu extérieur. La combustion spontanée se produit lorsque le débit de la chaleur produite est supérieur à celui de la chaleur évacuée et que la température d'auto-inflammation est atteinte.

¹ L'arrêté du 20 avril 1994 relatif à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances résulte de la transposition en droit français de la directive 67/548/CEE dite directive « substances ». Quant à la directive 1999/45/CE dite directive « préparations », celle-ci renvoie à la directive 67/548/CEE pour les critères de classification et d'étiquetage

² Règlement (CE) n°440/2008 de la Commission du 30 mai 2008 établissant des méthodes d'essai conformément au règlement (CE) n°1907/2006 du Parlement européen et du Conseil concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH) modifié par le règlement (CE) n° 761/2009 de la Commission du 23 juillet 2009



Référence : Règlement CE n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006, Annexe I : Prescriptions relatives à la classification et à l'étiquetage des substances et mélanges dangereux, Partie 2 : Dangers physiques, Paragraphe 2.11 : Substances et mélanges auto-échauffants.

Il s'agit d'une nouvelle classe dans le règlement CLP qui s'inspire de la réglementation liée au transport de marchandises dangereuses.

II.2 Critères de classification

Les substances ou mélanges sont classés comme substances ou mélanges auto-échauffants en fonction du résultat des essais effectués conformément à la méthode N.4 décrite dans les Recommandations relatives au transport des marchandises dangereuses, Manuel d'épreuves et de critères des Nations unies, troisième partie, sous-section 33.3.1.6.

II.3 Procédure de classification et d'étiquetage

Un auto-échauffant est classé dans l'une des deux catégories (catégories 1 ou 2) de cette classe selon les résultats obtenus avec la méthode N.4.

Les critères de classification des deux catégories 1 et 2 définies dans le règlement CLP sont identiques à ceux retenus par la méthode N.4 pour la classification TMD des produits de la division 4.2 dans les groupes d'emballage II ou III (cf. III Résumé et comparaison des méthodes d'épreuves).

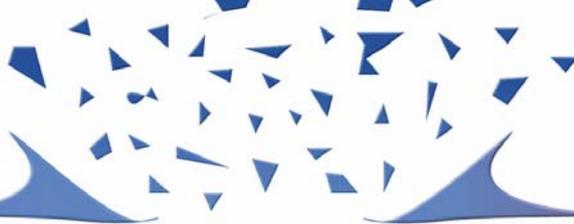
La méthode consiste à soumettre le produit, disposé dans des cubes de 25 ou 100 mm de côté à parois grillagées, à un stockage isotherme durant 24 h à 140, 120 ou 100 °C. Le résultat est positif si une exothermie supérieure ou égale à 60 °C est mesurée ou si une inflammation spontanée est observée.

Bien que cela ne soit pas précisé, cette méthode d'essai ne s'applique dans la pratique qu'aux substances solides.

Possibilité d'exemption

Le règlement CLP prévoit que lorsque la température de combustion spontanée, c'est-à-dire la température pour laquelle une exothermie est observée au sein de la prise d'essai, est supérieure à 50 °C pour un stockage de 27 m³, la substance ou le mélange ne doit pas être classé parmi les substances et mélanges auto-échauffants. Ce critère est basé sur la température d'auto-inflammation du charbon de bois (qui est de 50°C pour un stockage cubique de 27m³).

De même, lorsque la température de combustion spontanée est supérieure à 50 °C pour un stockage de 450 L, la substance ou le mélange testé ne doit pas être classé dans la catégorie 1 des substances et mélanges auto-échauffants.



Nous ajoutons que dans la pratique, ces essais à moyenne et grande échelles sont difficiles à mettre en œuvre. De plus, il n'est pas précisé dans le règlement CLP ni dans le Manuel d'épreuves et de critères des Nations unies, si les parois des volumes d'essai doivent, dans ces cas particuliers, être grillagées pour permettre la diffusion d'oxygène dans la prise d'essai ou si elles peuvent être étanches. Ce point est particulièrement influent sur les résultats qui seraient obtenus. Il est toutefois possible de s'appuyer sur l'extrapolation des données obtenues à petite échelle.

Essais de présélection

Le règlement CLP, à la différence du manuel d'épreuves et de critères pour les essais ONU, prévoit également que les résultats d'autres essais de caractérisation de l'aptitude à l'auto-échauffement peuvent être utilisés, dans la mesure où une marge de sécurité suffisante est appliquée. En particulier, le règlement CLP cite les deux méthodes d'essai suivantes :

- essai Grewer (VDI 2263, partie 1, 1990 : méthodes d'essai pour la détermination des caractéristiques de sécurité des poussières),
- essai de présélection de poudre en vrac (Gibson, N. ; Harper, D.J. ; Rogers, R. ; evaluation of the fire and explosion risks in drying powders, Plant Operations Progress, 4(3), 181-189, 1985).

Les éléments d'étiquetage des auto-échauffants sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau 2.11.2

Éléments d'étiquetage pour les substances et mélanges auto-échauffants

Classification	Catégorie 1	Catégorie 2
Pictogrammes SGH		
Mention d'avertissement	Danger	Attention
Mention de danger	H251: Matière auto-échauffante; peut s'enflammer	H252: Matière auto-échauffante en grandes quantités; peut s'enflammer
Conseil de prudence Prévention	P235 + P410 P280	P235 + P410 P280
Conseil de prudence Intervention		
Conseil de prudence Stockage	P407 P413 P420	P407 P413 P420
Conseil de prudence Élimination		

P235 + P410 : Tenir au frais. Protéger du rayonnement solaire

P280 : Porter des gants de protection/des vêtements de protection/un équipement de protection des yeux/du visage

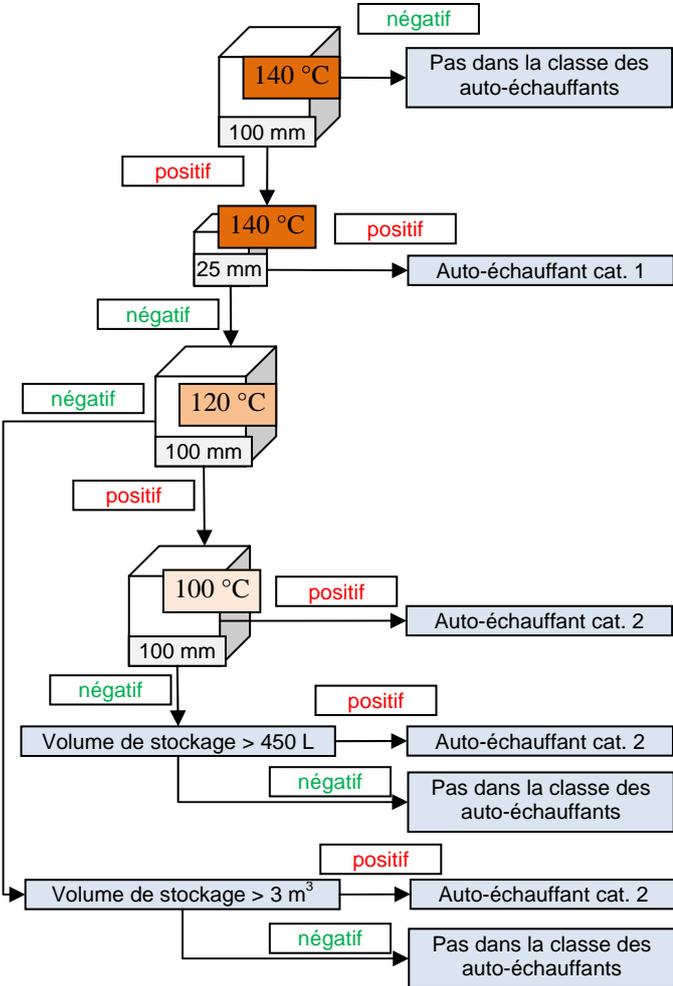
P407 : Maintenir un intervalle d'air entre les piles/palettes

P413 : Stocker les quantités en vrac de plus de ... kg/ ... lb à une température ne dépassant pas ... °C/ ... °F

P420 : Stocker à l'écart des autres matières

Source : Règlement CE n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006, Annexe I : Prescriptions relatives à la classification et à l'étiquetage des substances et mélanges dangereux, Partie 2 : Dangers physiques, Paragraphe 2.11 : Substances et mélanges auto-échauffants

III. Résumé et comparaison des méthodes d'évaluation

	Arrêté du 20 avril 1994 modifié	Règlement CLP	
Pictogrammes, phrase de risque, mentions d'avertissement et mentions de danger	Pas de catégorie de danger correspondant aux auto-échauffants	 Catégorie 1 : Danger H251	 Catégorie 2 : Attention H252
Critères et méthodes	Règlement (CE) n°440/2008, méthode A.16 Mise en évidence de données préliminaires sur l'inflammabilité spontanée des substances solides soumises à des températures élevées	Règlement CLP (idem TMD), ONU N.4  <pre> graph TD A["140 °C / 100 mm"] -- négatif --> A1["Pas dans la classe des auto-échauffants"] A -- positif --> B["140 °C / 25 mm"] B -- positif --> B1["Auto-échauffant cat. 1"] B -- négatif --> C["120 °C / 100 mm"] C -- négatif --> C1["Pas dans la classe des auto-échauffants"] C -- positif --> D["100 °C / 100 mm"] D -- positif --> D1["Auto-échauffant cat. 2"] D -- négatif --> E["Volume de stockage > 450 L"] E -- positif --> E1["Auto-échauffant cat. 2"] E -- négatif --> E2["Pas dans la classe des auto-échauffants"] E -- positif --> F["Volume de stockage > 3 m³"] F -- positif --> F1["Auto-échauffant cat. 2"] F -- négatif --> F2["Pas dans la classe des auto-échauffants"] </pre>	
	Pas de classification associée	Classification sur la base des résultats d'essais	

IV. Classement selon la réglementation des IC

Référence réglementaire : décret 53-578 du 20 mai 1953

Aucune des rubriques de la nomenclature des installations classées ne traite du cas général des substances et préparations auto-échauffantes.

Toutefois, la rubrique 2160 prend en compte le risque d'auto-échauffement dans le cas du stockage des céréales.

2160	Silos et installations de stockage de céréales, grains, produits alimentaires ou tout autre produit organique dégageant des poussières inflammables
------	---

V. Impact potentiel du changement de classification des auto-échauffants

La modification principale concerne l'apparition de la classe des substances et mélanges « auto-échauffants ». Cette classe est divisée en deux catégories avec les 2 mentions de danger H251 – matière auto-échauffante ; peut s'enflammer – et H252 – matière auto-échauffante en grandes quantités ; peut s'enflammer.

Le principe de la méthode d'essai retenue dans le règlement CLP diffère sensiblement de la méthode d'essai préliminaire décrite dans le règlement (CE) n°440/2008.

Les substances et mélanges considérés comme auto-échauffants dans le règlement CLP pouvaient soit relever de différentes catégories de dangers physiques dans l'annexe I de l'arrêté du 20 avril 1994 modifié (explosibles ou inflammables) soit ne pas être classés.

VI. Exemples

Les modifications introduites par le règlement CLP impliquent qu'il n'existe pas de correspondance entre l'une ou l'autre des catégories de danger 1 et 2 et la mention de danger H251 ou H252 d'une part avec le système d'étiquetage préexistant d'autre part.

Le tableau suivant rassemble tous les exemples de substances ou mélanges de la classe des auto-échauffants disponibles dans l'annexe VI du règlement CLP.

Notre analyse est basée sur le tableau 3.1 de l'annexe VI – Liste des classifications et étiquetages harmonisés des substances dangereuses – du Règlement CE n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006.

Substances	N°CAS	Class. selon le règlement CLP, Annexe VI, Tab. 3.1			Class. selon l'arrêté du 20 avril 1994 – Règl. CLP, Annexe VI, Tab. 3.2
		Classe de danger et catégorie	Mention de danger	Mention de danger additionnelle	
Sodium dithionite ; sodium hydrosulphite	7775-14-6	Auto-échauffant cat.1	H251	-	R7
Poudre de zirconium sec (non pyrophorique)	-	Auto-échauffant cat.1 Note T	H251	-	F ; R15
Sodium methanolate ; sodium methoxide (1) Potassium methanolate ; Potassium methoxide (2) Lithium methanolate ; Lithium methoxide (3)	124-41-4 (1) 865-33-8 (2) 865-34-9 (3)	Auto-échauffant cat.1 Note T	H251	-	F ; R11-14
Magnésium, poudre ou tournures	231-104-6	Solide inflammable cat. 1 Hydroréactif cat. 2 Auto-échauffant cat. 1 Note T	H228 H261 H252	-	F ; R11-15
Potassium iron(III) 1,3-N,N,N',N'-tetraacetate hemihydrate	-	Auto-échauffant cat. 2****	H252	-	E ; R2

- R2 : Risque d'explosion par le choc, la friction, le feu ou d'autres sources d'ignition
- R7 : Peut provoquer un incendie
- R11 : Facilement inflammable
- R14 : Réagit violemment au contact de l'eau
- R15 : Au contact de l'eau, dégage des gaz extrêmement inflammables
- H228 : Matière solide inflammable
- H251 : Matière auto-échauffante ; peut s'enflammer
- H252 : Matière auto-échauffante en grandes quantités ; peut s'enflammer
- H261 : Dégage, au contact de l'eau, des gaz inflammables

Notes :

- Cette analyse ne prend en compte que les dangers physico-chimiques, à l'exclusion des dangers pour la santé et/ou pour l'environnement.
- Il semble qu'une erreur se soit glissée dans l'annexe VI du règlement CLP, puisque la mention de danger qui correspond à la classification de la catégorie 2 de la classe des auto-échauffants est H251 et non H252.
- La mention « **** » signifie que la classification correcte selon le critère des dangers physiques n'a pas pu être établie en raison de l'insuffisance de données pour l'application des critères de classification énoncés dans le règlement CLP. L'entrée peut être rangée dans une catégorie différente (y compris supérieure) ou même dans une classe de danger différente de celles qui sont indiquées. La classification correcte est confirmée par des essais. Les entrées comportant des dangers physiques qui doivent être confirmées par des essais sont donc signalées par la référence **** au tableau 3.1.
- La note T indique que la substance peut être commercialisée sous une forme qui ne présente pas les dangers physiques indiqués par la classification harmonisée. Si les résultats obtenus selon la ou les méthodes définies par le règlement CLP révèlent que la forme spécifique de la substance commercialisée ne présente pas ce ou ces dangers physiques, la substance est classée conformément aux résultats des essais effectués.

VII. Synthèse pratique

Le règlement CLP introduit une classe de danger relative aux substances et mélanges « auto-échauffants » inexistante dans le système de classification préexistant.

Il permet de les différencier en fonction du niveau de danger, en introduisant deux catégories.

Les substances et mélanges considérées comme auto-échauffantes dans le règlement CLP pouvaient relever de différentes catégories de dangers physiques dans l'arrêté du 20 avril 1994 modifié (explosibles ou inflammables) soit ne pas être classés.