

LIQUIDES COMBURANTS

Fiche de Classification des dangers physiques selon le SGH – 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

La méthode d'évaluation des liquides comburants ne change pas avec le passage de la réglementation préexistante au règlement CLP.

Le règlement CLP permet de différencier les substances et les mélanges liquides comburants en fonction du niveau de danger, en introduisant trois catégories, sans modifier le seuil de non-classification.

Aussi, la classification des liquides comburants est aussi sévère avec le règlement CLP qu'avec le système de classification européen issu de l'arrêté du 20 avril 1994 modifié.

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

Validation externe : *Netherlands Organization for Applied Scientific Research (TNO), Delft, Pays Bas*

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 liquides comburants selon les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE modifiées

En référence à l'article 2.2.2 de l'annexe VI de l'arrêté du 20 avril 1994 modifié¹, les substances comburantes à l'état liquide sont classées comme substances et préparations comburantes en fonction des résultats obtenus au moyen de la méthode d'essai A.21 décrite dans le règlement (CE) n°440/2008 de la Commission du 30 mai 2008².

Lorsque le mélange de la prise d'essai et du combustible de référence – la cellulose – s'enflamme spontanément ou que le temps de montée en pression du mélange de la prise d'essai et de la cellulose est inférieur ou égal au temps de montée en pression d'un mélange d'acide nitrique en solution à 65% et de cellulose en proportions 1/1 en masse (cf. III Résumé et comparaison des méthodes d'épreuves), ces substances et préparations liquides sont considérées comme comburantes et affectées du symbole de danger « O », de l'indication de danger « Comburant » et des phrases de risques R8 : « favorise l'inflammation des matières combustibles » et/ou R9 : « peut exploser en mélange avec des matières combustibles ».



O - Comburant

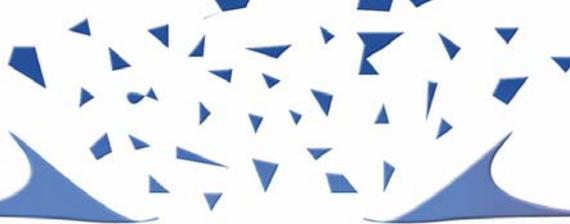
La phrase de risque R8 est affectée lorsqu'il s'agit d'autres substances et préparations comburantes (que les peroxydes organiques), y compris les peroxydes inorganiques, qui peuvent enflammer ou augmenter le risque d'inflammabilité lorsqu'elles sont en contact avec des matières combustibles.

La phrase de risque R9 est affectée lorsqu'il s'agit d'autres substances et préparations, y compris les peroxydes inorganiques, devenant explosibles lorsqu'elles sont mélangées avec des matériaux combustibles, par exemple certains chlorates.

Note : Pour le cas des peroxydes organiques, il y a lieu de se reporter à la fiche dédiée.

¹ L'arrêté du 20 avril 1994 modifié 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. Cette épreuve A.21 est récente dans le système de classification de l'Union européenne : le référentiel précédent – La classification, l'emballage et l'étiquetage des substances dangereuses dans l'Union européenne – Partie 2 – Méthodes d'essai, 1997 – ne le mentionnait pas



La phrase de risque « R7 : peut provoquer un incendie » est affectée lorsqu'il s'agit de peroxydes organiques qui ont des caractéristiques inflammables, même lorsqu'ils ne sont pas en contact avec d'autres matériaux combustibles. Pour mémoire, la classification est réalisée sans résultats d'essais sur la base de leur structure chimique et de leur teneur en oxygène actif (les méthodes citées dans le règlement (CE) n°440/2008 de la Commission du 30 mai 2008 concernant les propriétés comburantes ne peuvent s'appliquer aux peroxydes organiques).

Notes :

- L'article 11 de l'arrêté du 9 novembre 2004³ prévoit notamment que la détermination des propriétés comburantes d'une préparation n'est pas nécessaire si :
 - aucun de ses composants ne présente de telles propriétés et si, sur la base des informations dont dispose le fabricant, il soit peu probable que la préparation présente des risques de cette nature,
 - en cas de modification de composition d'une préparation de composition connue, des justifications spécifiques permettent de considérer qu'une nouvelle évaluation des dangers n'aboutira pas à un changement de classification.
- L'article 14 du même arrêté précise que les dangers découlant des propriétés physico-chimiques d'un produit phytopharmaceutique (défini à l'article L. 253-1 du code rural) sont évalués par la détermination des propriétés physico-chimiques de la préparation nécessaires pour une classification appropriée conformément aux critères de l'annexe VI de l'arrêté du 20 avril 1994⁴. Ces propriétés sont déterminées au moyen des méthodes décrites à l'annexe V, partie A, de l'arrêté du 20 avril 1994, sauf si d'autres méthodes reconnues internationalement sont acceptables aux termes de l'arrêté du 6 septembre 1994⁵.

II. Classification des liquides comburants selon le règlement CLP

II.1 Définition

Par « liquide comburant », on entend une substance ou un mélange liquide qui, sans être nécessairement combustible, peut, en général en cédant de l'oxygène, provoquer ou favoriser la combustion d'autres matières.

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 2.13 : Liquides comburants.

³ Arrêté du 9 novembre 2004 modifié, définissant les critères de classification et les conditions d'étiquetage et d'emballage des préparations dangereuses et transposant la directive 1999/45/CE du Parlement européen et du Conseil du 31 mai 1999, concernant le rapprochement des législations des législatives, réglementaires et administratives relatives à la classification, à l'emballage et à l'étiquetage des préparations dangereuses

⁴ Arrêté du 20 avril 1994 modifié relatif à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances

⁵ Arrêté du 6 septembre 1994 relatif au contrôle des produits phytopharmaceutiques

II.2 Critères de classification

Les substances ou mélanges sont classés comme des liquides comburants en fonction du résultat de l'épreuve O.2 décrite dans les Recommandations relatives au transport des marchandises dangereuses, Manuel d'épreuves et de critères des Nations unies, troisième partie, sous-section 34.4.2. Le critère de non-classement dans cette classe est un temps de montée en pression inférieur à celui obtenu pour un mélange 1/1 (en masse) d'acide nitrique en solution à 65 % et de cellulose.

Notes :

- L'article 14 du règlement CLP prévoit notamment qu'un mélange n'a pas besoin d'être classé au regard des propriétés comburantes, pour autant que :
 - aucune des substances que contient le mélange ne possède une de ces propriétés et, sur la base des informations à la disposition du fournisseur, il est peu probable que le mélange présente des dangers de ce type,
 - en cas de modification de la composition d'un mélange, des preuves scientifiques indiquent qu'une évaluation des informations sur le mélange n'entraînera pas un changement de classification.
- L'article 8 du règlement CLP indique que lorsque de nouveaux essais portant sur les dangers physiques sont réalisés aux fins du règlement CLP, ceux-ci doivent être effectués, au 1^{er} janvier 2014 au plus tard, conformément à un système de qualité pertinent reconnu ou par des laboratoires qui satisfont à une norme pertinente reconnue.

II.3 Procédure de classification et d'étiquetage

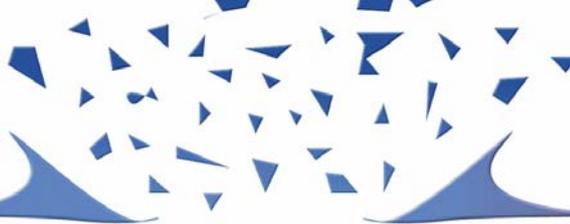
Les liquides comburants sont classés dans l'une des trois catégories (catégories 1, 2 et 3) de cette classe selon les résultats obtenus avec la méthode O.2 (cf. III Résumé et comparaison des méthodes d'épreuves).

Les critères de classification des trois catégories définies dans le règlement CLP sont identiques à ceux retenus par la méthode O.2 pour la classification relative au transport des marchandises dangereuses des produits de la division 5.1 dans les groupes d'emballage I, II ou III.

Présélection

Le règlement CLP précise que la procédure de classification ne s'applique pas :

- A une substance ou un mélange organique :
 - a) si la substance ou le mélange ne contient pas d'oxygène, de fluor ou de chlore, ou
 - b) si la substance ou le mélange contient de l'oxygène, du fluor ou du chlore, mais que ces éléments ne sont chimiquement liés qu'au carbone ou à l'hydrogène.
- Aux substances et mélanges inorganiques s'ils ne contiennent pas d'atomes d'oxygène ou de composé halogène.



Les éléments d'étiquetage des liquides comburants sont résumés dans le tableau de la page suivante.

Tableau 2.13.2

Éléments d'étiquetage pour les liquides comburants

Classification	Catégorie 1	Catégorie 2	Catégorie 3
Pictogrammes SGH			
Classification	Catégorie 1	Catégorie 2	Catégorie 3
Mention d'avertissement	Danger	Danger	Attention
Mention de danger	H271: Peut provoquer un incendie ou une explosion; comburant puissant	H272: Peut aggraver un incendie; comburant	H272: Peut aggraver un incendie; comburant
Conseil de prudence Prévention	P210 P220 P221 P280 P283	P210 P220 P221 P280	P210 P220 P221 P280
Conseil de prudence Intervention	P306 + P360 P371 + P380 + P375 P370 + P378	P370 + P378	P370 + P378
Conseil de prudence Stockage			
Conseil de prudence Élimination	P501	P501	P501

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 2.13 : Liquides comburants.

P210 : Tenir à l'écart de la chaleur/ des étincelles/des flammes nues/des surfaces chaudes. – Ne pas fumer.

P220 : Tenir/stocker à l'écart des vêtements/.../matières combustibles.

P221 : Prendre toutes précautions pour éviter de mélanger avec des matières combustibles...

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

P283 : Porter des vêtements résistant au feu/aux flammes/ignifuges.

P306 + P360 : EN CAS DE CONTACT AVEC LES VETEMENTS: rincer immédiatement et abondamment avec de l'eau les vêtements contaminés et la peau avant d'enlever les vêtements.

P371 + P380 + P375 : En cas d'incendie important et s'il s'agit de grandes quantités : évacuer la zone. Combattre l'incendie à distance à cause du risque d'explosion.

P370 + P378 : En cas d'incendie : utiliser ... pour l'extinction.

P501 : Eliminer le contenu/récipient dans ...



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	 O - Comburant R8 et/ou R9	 Catégorie 1 : Danger H271	 Catégorie 2 : Danger H272	 Catégorie 3 : Attention H272
Critères et méthodes	Règlement (CE) n°440/2008, méthode A.21 <u>Mélange 1/1 en masse avec de la cellulose :</u> Inflammation spontanée, ou Temps moyen de montée en pression ≤ Temps moyen de montée en pression du mélange 1/1 (en masse) d'acide nitrique en solution aqueuse à 65 % et de cellulose	Règlement CLP (idem TMD), ONU O.2 <u>Mélange 1/1 en masse avec de la cellulose :</u> Inflammation spontanée, ou Temps moyen de montée en pression < Temps moyen de montée en pression du mélange 1/1 (en masse) d'acide perchlorique à 50 % et de cellulose	Règlement CLP (idem TMD), ONU O.2 <u>Mélange 1/1 en masse avec de la cellulose :</u> Temps moyen de montée en pression ≤ Temps moyen de montée en pression du mélange 1/1 (en masse) de chlorate de sodium en sol. aqueuse à 40 % et de cellulose, et Critères de la cat. 1 non satisfaits	Règlement CLP (idem TMD), ONU O.2 <u>Mélange 1/1 en masse avec de la cellulose :</u> Temps moyen de montée en pression ≤ Temps moyen de montée en pression du mélange 1/1 (en masse) d'acide nitrique en sol. aqueuse à 65 % et de cellulose, et Critères des cat. 1 et 2 non satisfaits
	Classification sur la base des résultats d'essais	Classification sur la base des résultats d'essais		
Méthodes d'évaluation similaires				



Notes :

- Le règlement CLP prévoit qu'en cas de divergence entre les résultats d'essais et l'expérience acquise dans la manipulation et l'utilisation des substances ou mélanges, montrant qu'ils sont comburants, un jugement est fait sur la base de cette expérience plutôt que sur les résultats d'essais.
- Le texte du règlement CLP précise que si une montée en pression plus forte ou plus faible que prévu est observée, du fait de réactions chimiques qui n'ont pas de rapport avec les propriétés comburantes de la substance ou du mélange, l'essai doit être répété en utilisant une substance inerte comme la dolomite (kieselguhr) par exemple au lieu de la cellulose afin d'obtenir une réaction non ambiguë et de détecter un éventuel résultat faux positif.
- La méthode d'évaluation du caractère comburant d'un liquide décrite dans le système préexistant de classification de l'Union européenne est similaire à celle du règlement CLP dans le sens où l'essai permettant la non-classification est strictement identique. En revanche, le règlement CLP prévoit des tests supplémentaires avec deux autres substances de référence afin de classer la substance ou le mélange dans l'une des trois catégories de cette classe de danger.

IV. Classement selon la réglementation des IC

Référence réglementaire : décret 53-578 du 20 mai 1953

Les liquides comburants sont pris en compte dans la rubrique 1200, qui ne distingue pas l'état physique du produit.

1200	Comburants (fabrication, emploi ou stockage des substances ou préparations), à l'exclusion des substances visées nominativement ou par famille par d'autres rubriques
------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

V. Impact potentiel du changement de classification des substances comburantes à l'état liquide

V.1 Modifications de la définition

Aucune modification n'apparaît dans la définition d'un produit comburant. La définition retenue dans le règlement CLP est identique à celle de l'annexe VI de l'arrêté du 20 avril 1994 modifié. Toutefois, le texte du règlement CLP distingue les comburants liquides des comburants solides et des comburants gazeux. Ceci n'est pas le cas dans le système de classification préexistant.

V.2 Impact de la modification des critères de classification

Le critère de vitesse de réaction induisant la classification de « liquide comburant » est identique dans les deux systèmes de classification. Ceci implique que la classification des liquides comburants est identique dans les deux systèmes de classification. Le nombre de substances et mélanges classés sera à priori inchangé.

En revanche, l'application du règlement CLP permet une discrimination entre les trois catégories de danger ce que ne permet pas le système de classification préexistant.

VI. Exemples

Bien que le critère de classification dans la classe « liquide comburant » reste inchangé, l'application du règlement CLP se traduit par l'apparition de trois catégories de danger. Ceci implique qu'il n'existe pas de correspondance directe de la phrase de risque R8 de la réglementation CE avec l'une ou l'autre des catégories de danger et les mentions de danger H271 et H272. **En revanche, cette correspondance existe entre la phrase de risque R9 et la catégorie 1 et la mention de danger H271.** Il convient de noter que la réciproque n'est pas vraie.

Des informations peuvent être obtenues à partir de la classification des substances selon les Recommandations relatives au Transport des Marchandises Dangereuses : la catégorie dans le règlement CLP peut être déduite du groupe d'emballage défini dans la réglementation TMD.

Le tableau suivant rassemble tous les exemples de substances ou mélanges de la classe des liquides comburants 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.

Substance		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
Nom	N° CAS	Classe de danger et catégorie	Mention de danger	Mention de danger additionnelle	
Solutions de peroxyde d'hydrogène	7722-84-1	C ≥ 70 % Liquide comburant cat. 1 50 % ≤ C < 70 % Liquide comburant cat. 2 Note B	H271 ^(****) ou H272 ^(****)	-	O ; R5-8
Acide perchlorique	7601-90-3	C > 50 % Liquide comburant cat. 1 C ≤ 50 % Liquide comburant cat. 2 Note B	H271 ou H272	-	C > 50 % O ; R5-8
Dichlorure de chromyle	14977-61-8	Liquide comburant cat. 1 Note T	H271	-	O ; R8
Acide nitrique	7697-37-2	C ≥ 65 % Liquide comburant cat. 3 Note B	H272	-	C ≥ 70 % O ; R8

- R5 : Danger d'explosion sous l'effet de la chaleur

- R8 : Favorise l'inflammation des matières combustibles
- H271 : Peut provoquer un incendie ou une explosion ; comburant puissant
- H272 : Peut aggraver un incendie ; comburant

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.
- 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 B signifie que la substance peut être commercialisée sous une forme qui ne présente pas les dangers physiques indiqués par la classification dans l'entrée figurant dans la troisième partie. Si les résultats obtenus selon la ou les méthodes prévues par l'annexe I, partie 2, du règlement CLP révèlent que la forme spécifique de la substance commercialisée ne présente pas ce ou ces dangers physiques, la substance est classée conformément au(x) résultat(s) de l'essai ou des essais effectués. Il y a lieu d'indiquer dans la fiche de données de sécurité les informations pertinentes, y compris une référence au(x) méthode(s) d'essai pertinentes.
- 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

La méthode d'évaluation des liquides comburants ne change pas avec le passage de la réglementation préexistante au règlement CLP.

Le règlement CLP permet de différencier les substances et les mélanges liquides comburants en fonction du niveau de danger, en introduisant trois catégories, sans modifier le seuil de non-classification.

Aussi, la classification des liquides comburants est aussi sévère avec le règlement CLP qu'avec le système de classification européen issu de l'arrêté du 20 avril 1994 modifié.