

# SOLIDES 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

Les méthodes d'évaluation et critères des solides comburants changent significativement avec le passage de la réglementation CE au règlement CLP. Le seuil de non-classification est également différent et difficilement comparable à celui utilisé jusqu'à présent.

Il est difficile d'anticiper l'impact de ce changement de méthode sur la classification des solides comburants :

- il est possible, pour évaluer cet impact, de conduire une étude comparative sur les données disponibles relatives à la classification des substances solides comburantes selon la réglementation préexistante et la réglementation TMD,
- dans le cas des substances nouvelles et des mélanges, seule une étude expérimentale comparative selon les deux méthodes d'évaluation permettrait d'évaluer l'impact des modifications apportées.

Le règlement CLP permet de différencier les substances et les mélanges solides comburants en fonction du niveau de danger, en introduisant trois catégories.

Le jugement d'expert basé sur l'expérience prévaut sur les résultats d'essais pour la classification des solides comburants.

**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](http://www.ineris.fr/primarisk/outils/fiches_sgh/fiches_sgh_list.php)

## I. Classification des solides 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 modifié<sup>1</sup>, les substances comburantes à l'état solide sont classées comme substances et préparations comburantes en fonction du résultat obtenu au moyen de la méthode d'essai A.17 décrite dans le règlement (CE) n°440/2008 de la Commission du 30 mai 2008<sup>2</sup>.

Cet essai prévoit un essai préliminaire, permettant en cas de réaction intense, de ne pas poursuivre la procédure d'essai. Cet essai préliminaire consiste à préparer un mélange grossier du produit à tester avec de la cellulose ou de la sciure de bois sèche en proportion spécifiée. Ce mélange est disposé en un petit tas conique, sans tassement. Une source d'allumage est mise en contact avec le tas. Si la réaction est intense (intensité et durée de réaction), la substance est considérée comme comburante.

Si cet essai préliminaire n'est pas concluant, l'essai complet est effectué. Il s'agit de réaliser des mélanges de produit à tester et de cellulose en différentes proportions, puis de former des traînées de dimensions spécifiées afin de mesurer la vitesse de combustion après contact avec une source d'allumage. Cette vitesse de combustion est comparée à celle, mesurée dans les mêmes conditions, d'un mélange de nitrate de baryum et de cellulose. Si la vitesse de combustion obtenue avec le produit à tester est supérieure à celle du mélange de référence, la substance ou la préparation soumise à l'essai est considérée comme comburante et affectée 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.

<sup>1</sup> 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

<sup>2</sup> 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

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 référencée DRA-08-94719-14226A.

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 existant 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 2004<sup>3</sup> 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 1994<sup>4</sup>. 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 1994<sup>5</sup>.

<sup>3</sup> 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

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

<sup>5</sup> Arrêté du 6 septembre 1994 relatif au contrôle des produits phytopharmaceutiques

## II. Classification des solides comburants selon le règlement CLP

### II.1 Définition

Par « solide comburant », on entend une substance ou un mélange solide qui, sans être nécessairement combustible elle-même/lui-même, peut, généralement 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 2.14 : Matières solides comburantes.*

### II.2 Critères de classification

Les substances ou mélanges sont classés comme « solides comburants » si la durée moyenne de combustion d'un mélange 4/1 ou 1/1 (en masse) de la substance ou du mélange avec la cellulose, lors d'un ou de plusieurs essais effectués conformément à l'épreuve O.1 décrite dans les Recommandations relatives au transport des marchandises dangereuses, Manuel d'épreuves et de critères des Nations unies, troisième partie, sous-section 34.4.1, est inférieure ou égale à celle d'un mélange 3/7 (en masse) de bromate de potassium 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<sup>er</sup> 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 solides comburants sont classés dans l'une des trois catégories (cat.1, 2 ou 3) de cette classe selon les résultats obtenus avec la méthode O.1 (c. f III Résumé et comparaison des méthodes d'épreuves).

La méthode consiste à déterminer si une matière solide a le pouvoir d'accroître la vitesse ou l'intensité de combustion d'une matière combustible avec laquelle elle est mélangée de manière homogène. La taille des particules a un effet sensible sur le résultat<sup>6</sup>.

Des essais sont respectivement réalisés sur un mélange substance/cellulose fibreuse séchée en deux proportions : 4/1 et 1/1 (en masse). Les caractéristiques de combustion de chaque mélange sont comparées à celles d'un mélange de référence bromate de potassium/cellulose en proportions 3/7 (en masse).

Si la durée de combustion sur une distance spécifiée est inférieure ou égale à celle de ce mélange de référence, la substance ou mélange est considéré comme un solide comburant. Pour déterminer la catégorie adéquate, les durées de combustion doivent être comparées avec celles des mélanges de référence dans les catégories 1 et 2, à savoir bromate de potassium/cellulose de 3/2 et 2/3 (en masse).

Les critères de classification dans les trois catégories définies dans le règlement CLP sont identiques à ceux retenus par la méthode O.1 pour la classification relative au transport des marchandises dangereuses (TMD) des produits de la division 5.1 dans les groupes d'emballage I, II ou III. Il y a donc équivalence entre catégorie du règlement CLP et groupe d'emballage de la réglementation TMD.

### 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 sont résumés dans le tableau de la page suivante.




---

<sup>6</sup> La matière est éprouvée telle qu'elle doit être transportée. Si elle contient plus de 10% en masse de particules <500µm ou si elle est friable, la matière doit être broyée en fine poudre avant les essais afin de tenir compte d'une éventuelle réduction de la granulométrie pendant la manutention et le transport.



Tableau 2.14.2

Éléments d'étiquetage pour les matières solides comburantes

	Catégorie 1	Catégorie 2	Catégorie 3
Pictogrammes SGH			
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			
	Catégorie 1	Catégorie 2	Catégorie 3
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 2.14 : Matières solides comburantes.

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

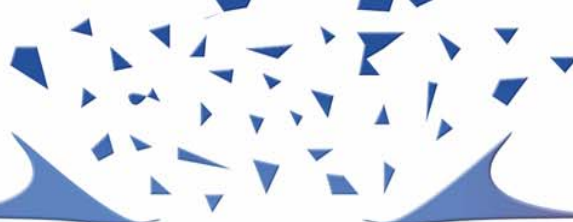
P306 + P360 : EN CAS DE CONTACT AVEC LES VETEMENTS: rincer immédiatement et abondamment avec de l'eau les vêtements contaminés et la peau avant de les enlever

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 : Éliminer le contenu/récipient dans ...



### III. Résumé et comparaison des méthodes d'évaluation

	Arrêté du 20 avril 1994 modifié	Règlement CLP		
<b>Pictogrammes, phrases de risque, mentions d'avertissement et mentions de danger</b>	 O - Comburant  R8 et/ou R9	  Catégorie 1 : Danger H271	  Catégorie 2 : Danger H272	  Catégorie 3 : Attention H272
<b>Critères et méthodes</b>	<b>Règlement (CE) n°440/2008, méthode A.17</b>  - réaction intense au cours de l'essai préliminaire ou - vitesse maximale de combustion des mélanges substance soumise à essai/cellulose (contenant 10 à 90% en poids de substance comburante) $\geq$ à celle du mélange de référence de <b>BaNO<sub>3</sub> / cellulose</b> (à 60 % en poids de BaNO <sub>3</sub> )	<b>Règlement CLP (idem TMD), ONU O1</b>  <u>Mélange 4/1 ou 1/1 (en masse) avec de la cellulose :</u>  -Durée moyenne de combustion $\leq$ à celle du mélange de référence 3/2 (en masse) de <b>KBrO<sub>3</sub> /cellulose</b>	<b>Règlement CLP (idem TMD), ONU O1</b>  <u>Mélange 4/1 ou 1/1 (en masse) avec de la cellulose :</u>  -Durée moyenne de combustion $\leq$ à celle du mélange de référence 2/3 (en masse) de <b>KBrO<sub>3</sub> /cellulose</b> (et critère de la cat.1 non satisfait)	<b>Règlement CLP (idem TMD), ONU O1</b>  <u>Mélange 4/1 ou 1/1 (en masse) avec de la cellulose :</u>  -Durée moyenne de combustion $\leq$ à celle du mélange de référence 3/7 (en masse) de <b>KBrO<sub>3</sub> /cellulose</b> (et critères des cat.1 et 2 non satisfaits)
	<b>Classification sur la base des résultats d'essais</b>	<b>Classification sur la base des résultats d'essais (présélection sur la base de la composition en éléments oxydants)</b>  <b>Méthodes et critères d'évaluation différents</b>		



Notes :

- La méthode d'essai A.17 mesure une vitesse de combustion linéaire (mm/s) sur une trainée de forme triangulaire d'échantillon à éprouver. Cette vitesse est comparée à la vitesse maximale pour une préparation contenant de 10 à 90% en masse de substance comburante avec des incréments de 10%.
- La méthode d'essai retenue dans le règlement CLP mesure une durée de combustion (en s) à partir de l'allumage jusqu'à la fin visible de la combustion et cette durée de combustion est comparée au temps de combustion du mélange de référence.
- Le système de classification préexistant (CE) prévoit la réalisation d'un essai préliminaire (ce que ne prévoit pas le Règlement CLP). Il est inutile de continuer l'essai complet si l'essai préliminaire montre clairement que la substance a des propriétés oxydantes.
- Le règlement CLP précise que certaines substances comburantes présentent également des risques d'explosion dans certaines conditions, comme le stockage en masse. Certains nitrates d'ammonium peuvent présenter un danger d'explosion dans des conditions extrêmes, c'est pourquoi le texte recommande d'utiliser le test de résistance à la détonation (caractérisation de l'explosivité) pour évaluer ce danger.
- Il est également indiqué que l'essai porte sur la substance ou le mélange dans sa forme physique, telle que présentée. Si la substance ou le mélange est présenté sous une forme physique différente durant le transport ou en vue de sa commercialisation, il est nécessaire de soumettre également à l'essai cette nouvelle forme physique si on pense que ceci a une influence sur le comportement de la matière.
- 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.

#### IV. Classement selon la réglementation des IC

Référence réglementaire : décret 53-578 du 20 mai 1953

Les substances/préparations comburantes sont prises en compte dans la rubrique 1200, qui ne distingue pas l'état physique du produit (gaz, liquide ou solide). Il existe également la rubrique 1230, dédiée à une substance nommément désignée (nitrate de potassium).

1200	Comburants (fabrication, emploi ou stockage des substances ou préparations), à l'exclusion des substances visées nominativement ou par famille par d'autres rubriques
1230	Nitrate de potassium : engrais composés à partie de nitrate de potassium (stockage de)

#### V. Impact potentiel du changement de classification des substances/préparations comburantes à l'état solide

##### V.1 Modifications de la définition

Aucune modification n'apparaît dans la définition du caractère comburant des substances à l'état solide. 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 l'état physique des substances comburantes : liquide, solide, gaz. Ceci n'est pas le cas dans le système de classification préexistant.





## V.2 Impact de la modification des critères de classification

Les critères de classification précisés dans les deux systèmes sont différents :

- dans la réglementation CE, la vitesse maximale de combustion des mélanges de substance ou préparation et de cellulose (contenant 10 à 90% en poids de substance comburante) est comparée à celle d'un mélange BaNO<sub>3</sub>/cellulose (60% en poids de BaNO<sub>3</sub>),
- dans le règlement CLP, la durée moyenne de la combustion sur une distance spécifiée d'un mélange substance/cellulose est comparée à celle du mélange de référence 3/7 (en masse) de KBrO<sub>3</sub> /cellulose.

Le KBrO<sub>3</sub> est une substance classée comme solide comburant dans la catégorie 1 alors que le BaNO<sub>3</sub> ne figure pas dans le tableau 3.1 de l'annexe VI du règlement CLP.

Le nitrate de baryum possède des propriétés comburantes identiques à celles du bromate de potassium : dans la liste de marchandises dangereuses de la réglementation relative au transport des marchandises dangereuses, le bromate de potassium (UN1484) et le nitrate de baryum (UN 1446) sont tous les deux classés en division 5.1, groupe d'emballage II.

Il est donc difficile d'évaluer l'impact du changement de substance de référence sur le nombre de substances classées comme solides comburants.

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

## V.3 Impact des changements des méthodes d'évaluation

Les méthodes d'évaluation CE et du règlement CLP des substances comburantes solides divergent en terme d'exigence quant à la préparation de la substance à tester, de la nature de la substance de référence, de la forme du mélange lors du test de combustion et de la source d'allumage utilisée. Une comparaison des méthodes d'évaluation est synthétisée dans le tableau suivant.

	Règlement (CE) n°440/2008, CE A.17	Règlement CLP (idem ONU 01)
Préparation de la prise d'essai	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Granulométrie &lt;125µm (tamiser la substance + broyage de la fraction restante)</li> <li>• substance séchée à 105°C jusqu'à poids constant</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• matière avec granulométrie telle que transportée</li> <li>• si elle contient plus de 10% en masse de particules &lt;500µm ou si elle est friable, la matière doit être broyée en fine poudre, <u>granulométrie souhaitée non connue (500µm en pratique)</u></li> <li>• mélange brassé mécaniquement de manière aussi intime que possible</li> </ul>



	Règlement (CE) n°440/2008, CE A.17	Règlement CLP (idem ONU O1)
<b>Substance combustible</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>cellulose en poudre</li> <li>85% des fibres ont une longueur telle que : <math>20\mu\text{m} &lt; l &lt; 75\mu\text{m}</math></li> <li>séchée à <math>105^{\circ}\text{C}</math> jusqu'à poids constant</li> <li>granulométrie <math>&lt; 125\mu\text{m}</math> (tamis)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>cellulose fibreuse séchée</li> <li>fibres ayant une longueur telle que : <math>50\mu\text{m} &lt; l &lt; 250\mu\text{m}</math> et diamètre moyen de <math>25\mu\text{m}</math></li> <li>séchée à <math>105^{\circ}\text{C}</math> pendant 4 heures au moins puis maintenue dans dessiccateur jusqu'à utilisation</li> </ul>
<b>Substance comburante de référence</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>nitrate de baryum (pureté analytique),</li> <li>granulométrie <math>&lt; 125\mu\text{m}</math> (tamiser la substance + broyage de la fraction restante)</li> <li>substance séchée à <math>105^{\circ}\text{C}</math> jusqu'à poids constant</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>bromate de potassium (qualité technique pure), non broyée</li> <li>granulométrie <math>&gt; 150\mu\text{m}</math> (tamis)</li> <li>séchée à <math>65^{\circ}\text{C}</math> pendant 12 heures au moins puis maintenue dans dessiccateur jusqu'à utilisation : teneur en eau <math>&lt; 0,5\%</math> en masse</li> </ul>
<b>Mode opératoire</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>essai préliminaire (sur tas conique)</li> <li>source d'allumage : brûleur à gaz</li> <li><b>essais de combustion sur tas linéaire</b>, de section triangulaire : moule linéaire de 250 mm de longueur (avec section triangulaire transversale ayant une hauteur de 10 mm et une largeur de 20 mm)</li> <li>mesure du temps de réaction sur une distance de 200 mm après parcours d'une distance de 30 mm</li> <li><u>critère de qualité sur l'exploitation des résultats</u> : les 6 vitesses de combustion mesurées pour le mélange qui a donné <math>V_{\text{max}}</math> ne doit pas s'écarter de plus de 10% de la moyenne arithmétique (sinon, améliorer les méthodes de broyage et de mélange)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>pas d'essai préliminaire</li> <li>source d'inflammation : boucle de fil conducteur d'un métal inerte raccordée à une source électrique avec caractéristiques spécifiques</li> <li><b>essais de combustion sur tas tronconiques</b> de 70 mm de diamètre de base</li> <li>mesure du temps de combustion entre l'instant où le fil d'allumage est mis sous tension et celui où s'achève la réaction principale (inflammation, incandescence ou combustion rougeoyante)</li> <li>5 essais par substance et mélange de référence</li> </ul>

Notes : Les propriétés comburantes (oxydantes) dépendent de la taille des particules : plus elles sont petites, plus le caractère comburant est marqué (en raison d'un contact plus efficace entre la particule et la substance combustible). Or, la taille des particules est différente dans les deux méthodes d'évaluation. L'évaluation de la propriété comburante dépend également fortement de la préparation des mélanges qui est plus détaillée dans la méthode ONU O1.

Ce tableau tend à montrer que les conclusions des essais et donc les classifications de certaines substances risquent d'être différentes. Il est toutefois difficile d'évaluer aujourd'hui quantitativement l'impact de ces différences. Seul un programme expérimental comparatif permettrait de mettre en évidence une première évaluation.



## VI. Exemples

L'application du règlement CLP se traduit par l'apparition de trois catégories de danger. Bien que le critère de classification des « solides comburants » change, de même que la méthode d'évaluation, il y a une correspondance directe entre la phrase de risque R9 (peut exploser en mélange avec des matières combustibles) de la réglementation CE avec la catégorie 1 et la mention de danger H271 du règlement CLP.

Il convient de noter que la réciproque n'est pas vraie. Il n'existe pas non plus 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.

Des informations peuvent être obtenues à partir de la classification des substances selon les Recommandations relatives au transport des marchandises dangereuses (TMD). La catégorie dans le règlement CLP peut en effet être déduite du groupe d'emballage défini dans la réglementation TMD.

Le tableau suivant rassemble des exemples de substances ou mélanges de la classe des solides 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.*

Substances		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	
Bromate de potassium	7758-01-2	Sol.comb.cat.1	H271	-	O ; R9
Chlorate de potassium	3811-04-9	Sol.comb. cat.1	H271	-	O ; R9
Chlorate de sodium	7775-09-9	Sol.comb. cat.1	H271	-	O ; R9
Chlorate de baryum	13477-00-4	Sol.comb. cat.1	H271	-	O ; R9
Perchlorate de sodium	7601-89-0	Sol.comb. cat.1	H271	-	O ; R9
Trioxide de chrome (VI)	1333-82-0	Sol.comb. cat.1	H271	-	O ; R9

Substances		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	
Hypochlorite de calcium	7778-54-3	Sol.comb. cat.2 Note T	H272	-	O ; R8
Dichromate de potassium	7778-50-9	Sol.comb. cat.2	H272	-	O ; R8
Dichromate d'ammonium	7789-09-5	Sol.comb. cat.2**** Note G	H272	-	E ; R2 O ; R8
Permanganate de potassium	7722-64-7	Sol.comb. cat.2	H272	-	O ; R8
Nitrite de sodium	7632-00-0	Sol.comb.cat.3	H272	-	O ; R8

- R2 : Risque d'explosion par le choc, la friction, le feu ou d'autres sources d'ignition
- R8 : Favorise l'inflammation des matières combustibles
- R9 : Peut exploser en mélange avec 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.
- \*\*\*\* 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 présent règlement. 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 signalées par la référence \*\*\*\* au tableau 3.1.

- Note G : Cette substance peut être mise sur le marché sous une forme explosible, auquel cas elle doit être évaluée à l'aide de méthodes d'essai appropriées. La classification et l'étiquetage fournis mentionnent les propriétés explosibles.
- Note T : 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

**Les méthodes d'évaluation et critères des solides comburants changent significativement avec le passage de la réglementation CE au règlement CLP. Le seuil de non-classification est également différent et difficilement comparable à celui utilisé jusqu'à présent.**

Il est difficile d'anticiper l'impact de ce changement de méthode sur la classification des solides comburants :

- il est possible, pour évaluer cet impact, de conduire une étude comparative sur les données disponibles relatives à la classification des substances solides comburantes selon la réglementation préexistante et la réglementation TMD,
- dans le cas des substances nouvelles et des mélanges, seule une étude expérimentale comparative selon les deux méthodes d'évaluation permettrait d'évaluer l'impact des modifications apportées.

Le règlement CLP permet de différencier les substances et les mélanges solides comburants en fonction du niveau de danger, en introduisant trois catégories.

Le jugement d'expert basé sur l'expérience prévaut sur les résultats d'essais pour la classification des solides comburants.