

# SOLIDES PYROPHORIQUES

## 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'essai pour la classification des « matières solides pyrophoriques » définie par le règlement CLP est quasiment identique à celle décrite dans le système préexistant. Les critères retenus pour cette classification sont en revanche identiques.

Aucune modification de classification des solides pyrophoriques n'est attendue avec l'application du règlement CLP.

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

**Validation externe** (sauf chapitre IV) : INRS (Institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles), Paris

**Date de mise en ligne PRIMARISK** : 01/2010

**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 pyrophoriques selon la directive 67/548/CEE et la directive 1999/45/CE modifiées

En référence au paragraphe 2.2.4 de l'annexe VI de l'arrêté du 20 avril 1994 modifié, relatif à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances dangereuses<sup>1</sup>, les substances et préparations pyrophoriques à l'état solide sont classées comme facilement inflammables lorsqu'elles sont susceptibles de s'échauffer et finalement de s'enflammer au contact de l'air, à la température ambiante, sans apport d'énergie.

Note : la définition des substances et préparations pyrophoriques dans l'arrêté du 20 avril 1994 modifié est identique pour les liquides et les solides.

Il s'agit de solides, qui, en petites quantités, s'enflamment spontanément, peu de temps après être entrés en contact avec l'air à température ambiante (à 20°C environ).

Cette classification est établie sur la base du résultat de la méthode d'essai A.13 décrite dans le règlement (CE) n°440/2008 de la Commission du 30 mai 2008 modifié<sup>2</sup>.

Lorsqu'elles s'enflamment (1 à 2 cm<sup>3</sup> de substance ou préparation pulvérulente) pendant la chute d'environ 1 m sur une surface non combustible ou pendant les 5 minutes qui suivent la chute dans les conditions de l'épreuve, ces substances ou préparations sont classées « facilement inflammables », affectées du symbole de danger « F », de l'indication de danger – « Facilement inflammable » et de la phrase de risque R17 : « Spontanément inflammable à l'air ».



F - Facilement inflammable

Les substances ou préparations dont l'inflammation spontanée n'intervient qu'après une exposition de plusieurs heures ou de plusieurs jours à température ambiante, ou à des températures élevées, ne sont pas couvertes par la méthode d'essai A.13.

<sup>1</sup> L'arrêté du 20 avril 1994 relatif à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances dangereuses 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

Notes :

- Le guide pour l'élaboration des dossiers de notification de substances nouvelles (notification prévue par la directive 67/548/CEE modifiée) permettait la non-réalisation de l'essai sur justification (expérience indiquant que le résultat est attendu comme négatif...).
- L'article 11 de l'arrêté du 9 novembre 2004 modifié<sup>3</sup>, prévoit notamment que la détermination des propriétés facilement inflammables 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 R. 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 modifié<sup>4</sup>. Ces propriétés sont déterminées au moyen des méthodes décrites dans le règlement (CE) n° 440/2008, sauf si d'autres méthodes reconnues internationalement sont acceptables aux termes de l'arrêté du 6 septembre 1994<sup>5</sup>.

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

### II.1 Définition

Par «matière solide pyrophorique», on entend une substance ou un mélange solide qui, même en petites quantités, est susceptible de s'enflammer en moins de cinq minutes lorsqu'elle/il entre au contact de l'air.

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 2.10 : Matières solides pyrophoriques.*

<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

<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.2 Critères de classification

Un solide pyrophorique est classé dans **la catégorie unique** de la classe de danger « matières solides pyrophoriques » d'après les résultats de l'essai N.2 décrit dans les Recommandations relatives au transport des marchandises dangereuses, Manuel d'épreuves et de critères des Nations unies, troisième partie, sous-section 33.3.1.4, conformément au tableau suivant :

Catégorie	Critères
1	La matière solide s'enflamme en moins de 5 minutes lorsqu'elle entre en contact avec l'air.

Note : l'essai porte sur la substance ou le mélange dans sa forme physique, telle que présentée. Si, par exemple, aux fins de la commercialisation ou du transport, une matière doit être présentée sous une forme physique différente de celle sous laquelle elle a été éprouvée et dont on peut considérer qu'elle est susceptible de modifier notablement son comportement lors d'une épreuve de classification, la matière doit aussi être éprouvée sous cette autre forme.

## II.3 Procédure de classification et d'étiquetage

Les solides pyrophoriques sont classés dans la catégorie 1 de la classe des matières solides pyrophoriques selon les résultats obtenus avec la méthode N.2 précédemment citée.

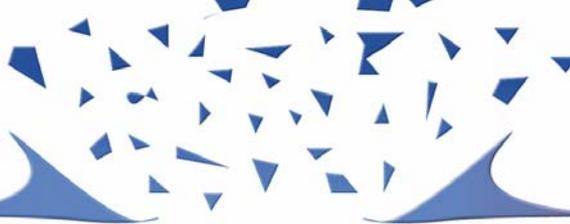
Le critère de classification dans la catégorie 1 définie dans le règlement CLP est identique à celui retenu par la méthode N.2 pour le classement dans le cadre du transport de marchandises dangereuses des produits de la division 4.2 avec le seul groupe d'emballage I.

Notes :

- L'article 14 du règlement CLP prévoit notamment qu'un mélange n'a pas besoin d'être classé au regard des propriétés inflammables, 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.

## **Présélection**

Le règlement CLP prévoit qu'il n'y a pas lieu d'appliquer la procédure de classification pour les matières solides pyrophoriques lorsque l'expérience acquise dans la fabrication ou l'utilisation d'une substance ou d'un mélange montre que celle-ci/celui-ci ne s'enflamme pas spontanément au contact de l'air à température normale, c'est-à-dire que la substance demeure notoirement stable à température ambiante pendant une durée prolongée (plusieurs jours).



Les éléments d'étiquetage des solides pyrophoriques sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau 2.10.2  
Critères applicables aux matières solides pyrophoriques

Classification	Catégorie 1
Pictogramme SGH	
Mention d'avertissement	Danger
Mention de danger	H250 : S'enflamme spontanément au contact de l'air
Conseil de prudence Prévention	P210 P222 P280
Conseil de prudence Intervention	P335 + P334 P370 + P378
Conseil de prudence Stockage	P422
Conseil de prudence Elimination	

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

P222 : Ne pas laisser au contact de l'air

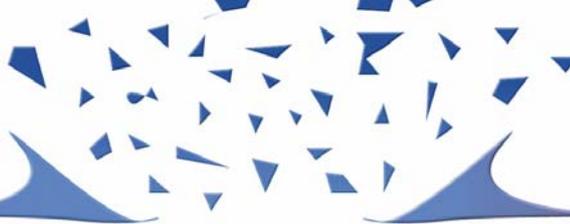
P280 : Porter des gants de protection/des vêtements de protection/un équipement de protection des yeux/du visage

P335 + P334 : Enlever avec précaution les particules déposées sur la peau. Rincer à l'eau fraîche/poser une compresse humide

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

P422 : Stocker le contenu sous ...

*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 2.10 : Matières solides pyrophoriques.*



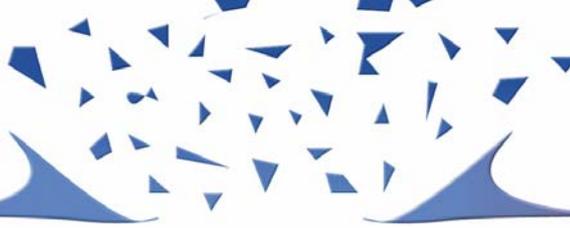
### III. Résumé et comparaison des méthodes d'évaluation

	Arrêté du 20 avril 1994 modifié	Règlement CLP
<b>Symbole et indication de danger, Pictogramme, phrase de risque, catégorie de danger, mention d'avertissement et mention de danger</b>	 F - Facilement inflammable  R17	  Catégorie 1 : Danger H250
<b>Critères et méthodes</b>	<b>Règlement (CE) n°440/2008, méthode A.13</b>  - inflammation de 1 ou 2 cm <sup>3</sup> de la substance/préparation pulvérulente lors d'une chute de 1 m de hauteur sur une surface non combustible ou pendant les 5 min suivant la chute	<b>Règlement CLP (idem TMD), ONU N.2</b>  - inflammation de 1 à 2 ml de la substance/mélange pulvérulent lors d'une chute de 1 m de hauteur sur une surface non combustible ou pendant les 5 min suivant la chute
	<b>Classification sur la base des résultats d'essais ou de l'expérience acquise dans certains cas</b>	

### IV. Classement selon la réglementation des IC

Référence réglementaire : décret 53-578 du 20 mai 1953

Les solides pyrophoriques ne sont pris en compte dans aucune des rubriques de la nomenclature des installations classées.



## V. Impact potentiel du changement de classification des solides pyrophoriques

### V.1 Modifications de la définition

La modification principale dans la définition des solides pyrophoriques introduite par le règlement CLP est l'absence de référence à l'absence d'apport d'énergie pour l'inflammation.

De plus, le règlement CLP introduit une classe de danger pour les liquides pyrophoriques et une autre pour les solides pyrophoriques, alors que seule une définition commune était présente dans l'arrêté du 20 avril 1994 modifié.

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

La méthode d'essai à laquelle il est fait référence dans l'arrêté du 20 avril 1994 modifié et dans le règlement CLP sont quasiment identiques. Des différences sont néanmoins notées concernant les conditions environnementales de réalisation des tests (température). Hormis le cas où les tests ont été réalisés dans des conditions extrêmes de température, les résultats des essais ne devraient pas être affectés par ces différences de méthodologie.

Les critères induisant la classification de « matière solide pyrophorique » sont identiques dans les deux systèmes de classification et une seule catégorie est définie dans le règlement CLP.

Aussi, aucune modification de classification des solides pyrophoriques n'est attendue avec l'application du règlement CLP.

## VI. Exemples

Les critères de classification concernant les solides pyrophoriques étant inchangés, il existe donc une correspondance directe de la classification comme « facilement inflammable » et de la phrase de risque R17 (Spontanément inflammable à l'air) de la réglementation CE avec l'unique catégorie de danger 1 et la mention de danger H250 du règlement CLP sous réserve de connaître l'état physique du produit, comme l'illustrent les exemples du tableau suivant.

*Notre analyse est basée sur le tableau 3.1 de l'annexe VI – Liste des classifications et des 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 modifié – Règl. CLP, Annexe VI, Tab. 3.2
Nom	N° CAS	Classe de danger et catégorie	Mention de danger	Mention de danger additionnelle	Note	
Poudre d'aluminium (pyrophorique)	7429-90-5	Hydroréactif cat.2 Sol. pyr. cat. 1	H261 H250	-	Note T	F ; R15-17
Phosphore blanc	12185-10-3	Sol. pyr. cat. 1	H250	-		F ; R17
Cadmium (pyrophorique)	7440-43-9	Sol. pyr. cat. 1	H250	-		F ; R17
Poudre de zinc-poussière de zinc (pyrophorique)	7440-66-6	Hydroréactif cat.1 Sol. pyr. cat. 1	H260 H250	-	Note T	F ; R15-17

- R15 : Au contact de l'eau, dégage des gaz extrêmement inflammables
- R17 : Spontanément inflammable à l'air
- H250 : S'enflamme spontanément au contact de l'air
- H260 : Dégage au contact de l'eau des gaz inflammables qui peuvent s'enflammer spontanément
- 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.
- La note T indique notamment 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'essai pour la classification des « matières solides pyrophoriques » définie par le règlement CLP est quasiment identique à celle décrite dans le système préexistant. Les critères retenus pour cette classification sont en revanche identiques.

Aucune modification de classification des solides pyrophoriques n'est attendue avec l'application du règlement CLP.