



© Gaël Kerbaol/INRS

## Peroxydes

### Risques à l'utilisation et mesures de sécurité

#### UTILISATION DES PEROXYDES : CATALYSEURS ET AGENTS DE BLANCHIMENT

Les peroxydes organiques sont utilisés principalement comme catalyseurs de polymérisation, dans l'industrie des matières plastiques (ex. : peroxyde de cumyle, peroxyde de lauroyle, perbenzoate de butyle tertiaire, peroxyde de benzoyle, peroxydicarbonate d'isopropyle, peroxyde de méthyléthylcétone, peroxyde de cyclohexanone, etc.).

Des peroxydes inorganiques (ex. : peroxyde d'hydrogène appelé aussi eau oxygénée) sont utilisés comme agents de blanchiment pour des textiles divers ou les pâtes à papier, et en laboratoire pour diverses réactions de chimie organique.

#### EXEMPLES D'ACCIDENTS : DÉCOMPOSITION ET INFLAMMATION

■ Dans un local de stockage, un bidon de 5 litres de peroxyde de méthyléthylcétone éclate et les projections sur des housses en plastique provoquent un début d'incendie. La température maximale de stockage recommandée de 38 °C a été dépassée, ce qui a favorisé la réaction de décomposition du peroxyde.

■ Pour une réaction de polymérisation, un monomère a été mélangé dans un récipient à du peroxyde de lauroyle dissous dans un solvant; mais contrairement aux consignes de sécurité, le récipient n'a pas été refroidi. La réaction s'est emballée et a provoqué l'écla-

tement de divers éléments de l'installation : le tampon de chargement, le disque de rupture et la tuyauterie de délestage.

■ Dans un local de stockage, le déplacement d'une palette en bois a provoqué son inflammation. Elle avait été souillée par une fuite de peroxyde d'hydrogène à 35 %.

#### PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES : OXYDATION ET RÉACTIONS EXPLOSIVES

Les peroxydes sont des composés chimiques, organiques ou inorganiques, qui se caractérisent par leurs propriétés oxydantes et comburantes ainsi que par une grande instabilité chimique. Beaucoup de peroxydes

commencent à se décomposer à la température ambiante ou à des températures inférieures à 80 °C.

Certains peroxydes sont stables à la température ambiante et à l'état solide, mais se décomposent rapidement à cette température lorsqu'ils sont en solution. Dans cet état, ils doivent être conservés à une température contrôlée, inférieure à 0 °C.

Une augmentation de température entraîne une accélération de la réaction de décomposition.

Des catalyseurs comme les sels de fer peuvent rendre possible la décomposition d'un peroxyde à une température très inférieure à son seuil de décomposition.

La réaction de décomposition des peroxydes, qui dégage toujours des produits gazeux, peut être rapide et dégénérer en explosion. Les peroxydes sont généralement sensibles aux actions mécaniques, aux chocs et aux frottements. Ils réagissent avec les substances les plus variées (ex. : acides forts, bases fortes, amines, alcools, certains métaux et sels métalliques, produits facilement oxydables, etc.).

Le peroxyde d'hydrogène est commercialisé en solutions aqueuses dont la concentration est exprimée en pourcentage en masse de peroxyde d'hydrogène dans la solution (ex. : solution à 30 %). Les solutions très concentrées, à plus de 70 %, sont utilisées en laboratoire ou dans l'industrie.

La concentration peut également être exprimée en volumes d'oxygène gazeux par volume de solution.

Titre en peroxyde d'hydrogène %	Volume d'oxygène par volume de solution
10	34
20	71
30	110
40	152
50	197
90	413



## RISQUES

### Effets sur l'organisme

La toxicité générale des peroxydes organiques est peu élevée. Certains ont une action corrosive sur la peau, les yeux, les muqueuses, comme les peroxydes dérivant des cétones et les hydroperoxydes, même en solution diluée.

En cas d'inhalation ou d'ingestion accidentelle, ils peuvent avoir des effets dont la nature et la gravité sur l'organisme sont variables en fonction du peroxyde.

### Risque d'explosion ou d'incendie

Les peroxydes ont, à l'état pur, des propriétés explosives. Pour cette raison, ils sont commercialisés sous forme de mélanges avec d'autres substances :

- Mélange avec un solvant ou un produit liquide à point d'ébullition élevé (flegmatisant) qui atténue la sensibilité au choc. Le composé flegmatisant a une action négligeable sur la stabilité chimique du produit.

- Dilution du produit avec une certaine quantité d'eau qui diminue la sensibilité au choc.

- Certains peroxydes organiques solides sont additionnés d'une substance visqueuse (phtalate ou phosphate organique, huile de silicone) pour former une pâte qui, en cas d'incendie, brûle moins vite que le peroxyde pur.

## EMPLOI DES PEROXYDES – MESURES DE SÉCURITÉ

### Protection individuelle

Porter un équipement de protection individuelle adapté (gants, vêtement, lunettes). En cas d'éclaboussures, nettoyer ces équipements immédiatement, pour éliminer le peroxyde. Un vêtement imprégné de peroxyde s'enflamme facilement lorsqu'il est sec.

### Avant le travail : conseils d'utilisation des emballages

- N'apporter sur le lieu de travail que la quantité de peroxyde minimale nécessaire.

- Ne pas exposer les conteneurs de peroxydes à des chocs ou des frottements.

- L'étiquette collée sur le conteneur est une source importante d'information. Il faut donc éviter de l'abîmer en manipulant.

- Transvaser et manipuler les peroxydes en dehors du local de stockage.

Ne jamais effectuer de transfert sous pression.



- Travailler dans un endroit propre, à l'écart de tout produit incompatible ou combustible.
- S'assurer de l'absence de toute source d'ignition (flamme, étincelle, point chaud). Ne pas fumer. Outre la source d'ignition, la cendre de cigarette peut déclencher la décomposition du peroxyde.

## Utilisation des peroxydes en sécurité

■ S'assurer que le matériau constituant le récipient est compatible avec le peroxyde. L'aluminium pur et le polyéthylène conviennent bien. Le cuivre, le laiton, le plomb, peuvent être dangereux au contact de certains peroxydes organiques. Certains aciers et alliages d'aluminium, le zinc et les métaux galvanisés peuvent aussi provoquer la décomposition rapide de certains peroxydes organiques. Il vaut mieux éviter l'acier ordinaire à cause du risque de formation de rouille capable de catalyser la décomposition. L'utilisateur doit s'informer près du fabricant du peroxyde pour le choix de la nature du contenant le plus adapté. Le fabricant doit fournir la fiche de données de sécurité du produit.

■ Utiliser du matériel propre. Toute contamination du peroxyde par des impuretés, des poussières ou substances étrangères quelconques risque de déclencher sa décomposition.

■ Si des cristaux se sont formés dans une solution de peroxyde organique à cause du froid, il ne faut surtout pas les gratter ou les casser, ni chauffer brutalement le récipient pour les faire fondre car les cristaux sont très sensibles aux actions mécaniques et peuvent exploser. Il faut laisser fondre les cristaux en les laissant se réchauffer lentement à température ambiante.

■ Si l'utilisation exige de chauffer le mélange des réactifs, la température de travail doit être strictement contrôlée.

■ Pour diluer les peroxydes organiques, il faut suivre les instructions fournies par le fabricant ou le fournisseur. L'utilisation d'un solvant inadapté ou contaminé par des impuretés peut provoquer une réaction violente. Ex. : le peroxyde de méthyléthylcétone ou le peroxyde de cyclohexanone peuvent exploser lorsqu'ils sont mélangés à l'acétone qui est un solvant très courant.

■ Pour utiliser un peroxyde organique comme catalyseur de polymérisation, il faut l'ajouter au mélange réactionnel et non l'inverse ; ainsi, la concentration du peroxyde dans le mélange reste toujours faible. L'addition doit être effectuée lentement. Il est dangereux de diluer toute la dose de peroxyde nécessaire dans une très petite quantité du monomère avant de l'ajouter à la masse totale de monomère, car ce mélange concentré peut emballer la polymérisation en libérant une grande quantité de chaleur capable de déclencher une inflammation.

■ Le mode d'emploi peut indiquer parfois de rajouter au peroxyde un produit accélérateur ou activateur pour augmenter la vitesse de polymérisation. Des peroxydes qui agissent normalement à des températures comprises entre 60 °C et 120 °C peuvent, grâce à ces accélérateurs, être employés à une température plus basse. Dans ce cas, il ne faut jamais mélanger directement le peroxyde organique avec l'accélérateur car il peut en résulter une réaction explosive. Il convient de mélanger l'accélérateur au mélange de résine, et de bien homogénéiser, avant d'ajouter le peroxyde organique.

## Après le travail : stockage des emballages

■ Les peroxydes qui peuvent initier une réaction de polymérisation à température ambiante, sans addition d'accélérateur, sont souvent des peroxydes instables à température ambiante. Dans le commerce, ils sont appelés « peroxydes basse température ». Ils doivent être transportés et stockés à des températures suffisamment basses, indiquées par le fabricant ou le fournisseur.

■ Ne pas verser le surplus de peroxyde non utilisé dans l'emballage d'origine.

■ Refermer les récipients immédiatement après utilisation pour éviter toute contamination.

■ En fin de journée, ou à la fin d'une manipulation, regrouper tous les conteneurs ou emballages de peroxydes, entamés ou non, dans un même endroit réservé à cet usage.

■ Ne pas réutiliser les emballages vides ayant contenu des peroxydes organiques car ils peuvent encore receler des résidus dangereux. Ils doivent être traités comme des déchets de peroxydes.

## DÉCHETS DE PEROXYDES : NETTOYAGE ET DESTRUCTION

■ Les résidus de peroxydes organiques sont dangereux. Ils peuvent déclencher un incendie.

■ En cas de renversement sur le sol ou sur un plan de travail, diluer les peroxydes solides ou liquides avec une poudre absorbante incombustible. Ne jamais utiliser de sciure de bois ou autres matériaux combustibles. Ne balayer qu'ensuite. On a vu certains peroxydes solides sensibles déflager sous le frottement d'un balai de paille usuel.

■ Ne jamais utiliser des peroxydes organiques renversés ou contaminés.

■ Stocker les résidus de peroxydes en récipients incombustibles et à l'écart de toute substance combustible.

■ Considérer les peroxydes, mélangés accidentellement ou non avec un autre produit, connu ou inconnu, comme contaminés et capables de produire une réaction dangereuse plus ou moins rapidement.

■ Ne jamais jeter de peroxydes dans une canalisation utilisée pour l'évacuation des eaux sanitaires ou pluviales.

■ Élimination des déchets : s'adresser à une société spécialisée pour le traitement et l'élimination des déchets.

Cette société peut donner les recommandations nécessaires pour le stockage temporaire des déchets avant qu'ils soient emportés.

Une personne qualifiée en chimie doit être désignée pour en assurer le contrôle et la surveillance.

## STOCKAGE DES PEROXYDES : SÉPARATION ET PROTECTION CONTRE LA CHALEUR



■ Stocker les peroxydes dans un local séparément des liquides inflammables, des produits combustibles ou oxydables, des acides forts et des bases.

■ Isoler le local des ateliers de travail.

■ Maintenir la température du local à une valeur modérée en respectant la température de conservation indiquée par le fabricant. Équiper le local d'un système d'alarme se déclenchant lorsque la température limite supérieure est atteinte, car une élévation de



## Pour en savoir plus

### Notes documentaires (INRS)

- ND 2162 – Les peroxydes et leur utilisation
- ND 2163 – Identification et manipulation des composés peroxydables

### Fiches toxicologiques (INRS)

- FT 33 – Peroxyde de dibenzoyl
- FT 50 – Peroxyde de méthyléthylcétone commercial
- FT 123 – Peroxyde d'hydrogène et solutions aqueuses

Rédaction : département Risques chimiques et biologiques, INRS, Paris  
 Mise en page : N. Pellieux

température risque d'entraîner une décomposition dangereuse.

- Pour certains peroxydes devant être conservés au froid, prévoir une enceinte réfrigérée dont le matériel électrique est spécialement conçu pour être utilisable en présence de substances inflammables.

- Prévoir des matériaux non combustibles (le bois est à proscrire) pour les murs, le sol et les rayonnages.

- Afin d'éviter toute contamination, conserver les peroxydes organiques dans leur emballage d'origine jusqu'au moment de l'emploi. Vérifier que les réservoirs contenant des solutions concentrées sont munis d'évents pour l'échappement des gaz résultant de la décomposition lente du peroxyde d'hydrogène. Ces événements seront conçus de façon à ce qu'aucune poussière ne puisse pénétrer dans le réservoir.

- Inspecter régulièrement les conteneurs pleins pour vérifier leur bon état.

- Évacuer sans délai du local de stockage un emballage qui fuit et le traiter comme un déchet.

- Signaler l'emplacement du stockage par des panneaux reproduisant le pictogramme « comburant » et des affiches d'interdiction de fumer.

## LUTTE CONTRE L'INCENDIE

Contre un feu de peroxyde organique, l'eau en grande quantité est en général le moyen d'extinction le plus efficace. Le local de stockage doit donc être équipé d'extincteurs à eau, manuels ou automatiques.

*Exception :* contre un incendie provoqué par du peroxyde de sodium il ne faut pas utiliser l'eau qui produit un dégagement d'oxygène, gaz comburant, mais un produit solide inerte en poudre, tel que le carbonate de sodium anhydre ou le sable sec.