

→ J. Lemarquand, J. Triolet,
Département Risques chimiques
et biologiques, INRS, Paris

Les peroxydes et leur utilisation

PEROXIDES AND THEIR USE

Peroxides are organic or inorganic chemical compounds that are characterised by their oxidising properties as well as a high degree of instability. It is therefore essential to be aware of the potential risks and the precautions to be taken during the storage and handling of these products. The aim of this datasheet is to provide company managers, operators, safety specialists, storage area managers, laboratory staff and all others required to use these products with information on general aspects related to the hazards of peroxides and the precautions to be taken when using them.

This document supplements the specific data given by the suppliers of these substances. As each peroxide has unique properties, users are advised to consult the safety data sheet of the product intended to be used prior to any handling operation ⁽¹⁾.

- peroxide ● stability ● toxicity
- preventive measure ● storage
- handling ● waste disposal

Les peroxydes sont des composés chimiques, organiques ou inorganiques, qui se caractérisent par leurs propriétés oxydantes et comburantes, ainsi que par une grande instabilité. Il est par conséquent indispensable de connaître les risques potentiels et les précautions à prendre lors du stockage et de la manipulation de ces produits. Cet article a pour objet de fournir aux chefs d'entreprise, aux opérateurs, aux chargés de sécurité, aux responsables du stockage, au personnel de laboratoire et plus généralement à toute personne appelée à les utiliser, des informations sur les aspects généraux relatifs aux dangers des peroxydes, et sur les précautions à prendre lors de leur mise en œuvre.

Ce document vient en complément des données spécifiques communiquées par le fournisseur d'une telle substance. Chaque peroxyde présentant des caractéristiques qui lui sont propres, l'utilisateur est notamment invité, avant toute manipulation, à consulter la fiche de données de sécurité (FDS) du produit qu'il compte utiliser ⁽¹⁾.

- peroxyde ● stabilité ● toxicité ● mesure de prévention ● stockage ● manipulation
- déchet

1. Les différents types de peroxydes

1.1. Généralités

Les propriétés des peroxydes sont essentiellement dues à la présence de deux atomes d'oxygène voisins liés entre eux (-O-O-), qui constituent le groupelement « peroxy ». C'est ce groupe chimique qui rend les peroxydes si utiles mais aussi si dangereux. Il est en effet propre à former des radicaux libres pour initier des réactions chimiques contrôlées, mais également très instable et propre à une décomposition rapide et explosive. Cette décomposition pourra se produire avec la libération d'une grande quantité de chaleur et d'énergie. Elle pourra être amorcée par un choc, un apport de chaleur ou une contamination par des matières incompatibles.

Des peroxydes particuliers sont utilisés en tant que tels dans l'industrie pour initier des réactions chimiques radicalaires (polymérisations, oxydations, décolorations, etc.). Ce document traite des risques liés à l'utilisation industrielle de ces produits et propose des mesures de prévention.

D'autre part, des peroxydes peuvent apparaître dans des produits qui en étaient initialement exempts suite à un phénomène particulier d'auto-oxydation, encore appelé peroxydation.

Ils se forment par réaction entre certains types de composés, dits composés peroxydables (éthers, acétals, oléfines, métaux alcalins, organométalliques,...), et l'oxygène moléculaire.

⁽¹⁾ See: ND 2089 [1].

⁽¹⁾ Cf. également : ND 2089 - La fiche de données de sécurité [1].

Lors de l'utilisation ou du stockage de ces composés peroxydables, les peroxydes formés peuvent être à l'origine d'accidents. La prévention de ces risques ne sera pas abordée dans ce document, mais fait l'objet d'un document spécifique (*) [2].

1.2. Les composés peroxydés inorganiques

Cette famille est constituée :

■ de *corps inorganiques* renfermant un groupe peroxy, dont le prototype est le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , encore appelé « eau oxygénée » (*encadré 1*) ;

Remarque

Parmi ces composés, on trouve notamment les peroxydes métalliques de formule M_2O_2 ou MO_2 , caractérisés par une structure présentant l'ion divalent O_2^{2-} , et les peroxyacides dont la formule découle de H-O-O-H par substitution du radical A (de l'acide A-OH) à l'hydrogène (?).

(*) Voir dans ce même numéro : ND 2163 - Identification et manipulation des composés peroxydables.

(?) M symbolise un élément métallique monovalent quelconque, M un élément métallique divalent et A-OH la formule d'un acide.

■ de *composés* renfermant l'ion univalent O_2^- , comme l'hyperoxyde de potassium KO_2 ;

■ de *composés* renfermant l'ion O_3^- , appelés ozonides ;

■ de composés plus particuliers dits *composés d'addition moléculaires*, dans lesquels on trouve une ou plusieurs molécules de H_2O_2 .

Remarque

Dans l'industrie, ces composés sont appelés communément persels, car ce sont généralement des sels qui retiennent des molécules H_2O_2 de cristallisation. Très nombreux, ils sont dissociés en solution aqueuse, et il est parfois difficile de déterminer si on a affaire à un vrai persel hydraté ou au sel correspondant avec H_2O_2 de cristallisation (ex. : $NaAcO_2 \cdot H_2O$ ou $NaAcO \cdot H_2O_2$).

1.3. Les composés peroxydés organiques

Les peroxydes organiques sont très nombreux et se répartissent entre différentes familles selon leur structure chimique (*tableau I*).

2. Domaines d'utilisation des peroxydes

Des peroxydes inorganiques, comme le peroxyde d'hydrogène, sont utilisés comme agents de blanchiment pour les fibres naturelles, que ce soit les fibres textiles comme le coton, ou les fibres de cellulose dans l'industrie papetière. Ils sont également utilisés en laboratoire pour diverses réactions chimiques.

L'industrie des plastiques et du caoutchouc représente le principal consommateur de peroxydes organiques (ex. : peroxyde de cumyle, peroxyde de lauroyle, perbenzoate de *t*-butyle, peroxyde de benzoyle, peroxodicarbonate d'isopropyle, peroxyde de méthyléthylcétone, peroxyde de cyclohexanone, etc.). Ces produits sont en effet utilisés comme initiateurs, promoteurs ou catalyseurs dans des procédés de polymérisation radicalaire, ainsi que comme agents réticulants, vulcanisants, ou de durcissement. Ces différentes expressions sont couramment utilisées en pratique comme noms commer-

ENCADRÉ 1

L'EAU OXYGÉNÉE

Synonyme :

Peroxyde d'hydrogène (en solution aqueuse).

Formule :

H-O-O-H

Masse molaire :

34,02 g/mol

Numéro CAS :

N° 7722-84-1

Numéro CEE :

N° 008-003-00-9 (solutions aqueuses)

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

Liquide incolore, soluble dans l'eau et l'oxyde de diéthyle, décomposé par de nombreux solvants organiques. Il est commercialisé en solutions aqueuses dont la concentration est exprimée en pourcentage en masse de peroxyde d'hydrogène dans la solution ou en volume d'oxygène gazeux susceptible d'être dégagé par volume de solution. La correspondance est indiquée dans le tableau ci-dessous :

Titre en H_2O_2 en %	Volume d'oxygène par volume de solution
10	34
20	71
30	110
40	152
50	197
90	413

Ex. : l'eau oxygénée officinale est dite « à 10 volumes », c'est-à-dire qu'elle contient environ 3 % en poids de peroxyde d'hydrogène.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

H_2O_2 est un oxydant fort et il se décompose sous l'action de la lumière, de la chaleur ou d'une impureté... Suivant leur titre, les solutions aqueuses de peroxyde d'hydrogène pourront être classées comburantes et ce risque sera d'autant plus grand que la solution sera plus concentrée.

PROPRIÉTÉS TOXICOLOGIQUES

Suivant leur titre, les solutions aqueuses de peroxyde d'hydrogène peuvent avoir des propriétés irritantes, voire corrosives pour les plus concentrées.

PROPRIÉTÉS ÉCOTOXICOLOGIQUES

Composé classé non dangereux pour l'environnement aquatique :

- $PNEC_{\text{aquatique}}$: 10 $\mu\text{g/l}$,
 - $PNEC_{\text{microorganismes}}$: 4,66 mg/l
 - $PNEC_{\text{sol}}$: 1,19 $\mu\text{g/kg}$ poids sec
- (PNEC = Predicted No Effect Concentration).

APPLICATIONS

Agent de blanchiment pour les fibres, agent de traitement des eaux, antiseptique, intermédiaire de synthèse, propulseur pour avions et fusées...

ciaux pour désigner des peroxydes purs ou incorporés dans des préparations, ce qui peut porter d'ailleurs à confusion, car des produits appartenant à d'autres familles chimiques peuvent être utilisés aux mêmes fins.

Il faut ajouter à cela des utilisations particulières propres à chaque peroxyde, dont les principales sont les suivantes :

■ *le peroxyde de dibenzoyl* est utilisé dans l'industrie pharmaceutique comme agent thérapeutique contre l'acné, et dans l'industrie alimentaire comme agent de blanchiment pour la farine, les huiles, les cires, le lait destiné à la fabrication de fromages ;

■ *le peroxyde de lauroyl* est utilisé dans l'industrie alimentaire aux mêmes fins ;

■ *le peroxyde d'hydrogène* est employé comme antiseptique, comme comburant dans les systèmes propulseurs d'avions et de fusées, comme agent de traitement des eaux résiduaires domestiques et industrielles, et comme agent de traitement des effluents gazeux. Il constitue un agent de synthèse peroxydant ou oxydant dans la préparation de persels minéraux, de peroxydes organiques comme le peroxyde de dibenzoyl, de plastifiants (à partir d'huiles insaturées ou d'esters gras), et d'oxydes d'amines ;

■ *le peroxyde de sodium* est utilisé dans la fabrication de produits pharmaceutiques, de déodorants, d'antiseptiques, et de savons germicides.

TABLEAU I

LES DIFFÉRENTES FAMILLES DE PEROXYDES ORGANIQUES

- THE DIFFERENT FAMILIES OF ORGANIC PEROXIDES

Types de peroxydes	Formule générale	Exemples connus
Peroxydes de dialkyles	$R-O-O-R'$	Peroxyde de di- <i>t</i> -butyle, Peroxyde de dicumyle, Peroxyde de <i>t</i> -butyle et de cumyle...
Peroxydes de diacyles	$R-\overset{O}{\parallel}C-O-O-\overset{O}{\parallel}C-R$	Peroxyde de dibenzoyl, Peroxyde de dilauryle, Peroxyde de di-(2, 4-dichlorobenzoyl)...
Hydroperoxydes	$R-OOH$	Hydroperoxyde de <i>t</i> -butyle, Hydroperoxyde d' α -cumyle, Hydroperoxyde de 1-phényl-éthyle...
Peroxyacides	$R-\overset{O}{\parallel}C-OOH$	Acide peroxyacétique, Acide <i>p</i> -nitro-peroxybenzoïque...
Peroxyesters	$R-\overset{O}{\parallel}C-O-O-R'$	Peroxyacétate de <i>t</i> -butyle, Peroxypivalate de <i>t</i> -butyle, Peroxybenzoate de <i>t</i> -butyle...
Peroxycétales	$R-O-O-\overset{\text{R}_2}{\underset{\text{R}_1}{\text{C}}}$	1,1-Di-(<i>t</i> -butylperoxy)-3,3,5-triméthylcyclohexane, 1,1-Di-(<i>t</i> -butylperoxy) cyclohexane, 2,2-Di-(cumylperoxy) propane...
Peroxydicarbonates	$RO-\overset{O}{\parallel}C-O-O-\overset{O}{\parallel}C-OR$	Peroxydicarbonate de diisopropyle, Peroxydicarbonate de di- <i>sec</i> -butyle, Peroxydicarbonate de di-(2-butoxyéthyle)...
Peroxydes de cétones	$\overset{\text{R}}{\text{HOO}-\overset{\text{R}'}{\text{C}}}-\text{OOH}$	Peroxyde de méthyléthylcétone, Peroxyde d'acétylacétone, Peroxyde de cyclohexanone...
Peroxydes de sulfonyles	$R-\overset{O}{\parallel}S(=O)-O-OR'$	Peroxyde d'acétylcyclohexane-sulfonyle...
Peroxydes de silyles	$(ROO)_n \text{Si} (R')_{4-n}$	Vinyltri-(<i>t</i> -butylperoxy)silane, cumylperoxytriméthylsilane...

EXEMPLES D'ACCIDENTS

■ Un chauffeur de camion livrait du peroxyde d'hydrogène chez un client. Lors du dépotage à partir d'un conteneur placé sur le plateau du camion, dans un autre conteneur appartenant au client, une réaction exothermique s'est produite, provoquant une explosion avec projection de produit et de vapeurs. En réalité, le conteneur du camion était rempli d'hypochlorite de soude (pH ~ 11-12), encore appelé « eau de Javel », et le conteneur du client contenait un reste de peroxyde d'hydrogène (pH ~ 3,5-4,5). La réaction acido-basique exothermique et surtout le dégagement d'oxygène dû à la décomposition de l'eau oxygénée en mélange avec l'eau de Javel ont entraîné l'ébullition de la solution, la projection d'une partie du mélange et l'émanation de vapeurs agressives qui ont incommodé l'opérateur.

■ Dans la zone de stockage contiguë d'un atelier où s'effectuait le vernissage de lunettes se trouvait une armoire frigorifique contenant des bouteilles de produits chimiques. Un de ces récipients contenait un peroxyde organique instable à température ambiante. Cette armoire frigorifique est tombée en panne et la température s'est élevée, déclenchant l'explosion du produit stocké puis l'incendie de l'atelier.

■ Lors du balayage du sol d'un bâtiment, une certaine quantité de peroxyde de benzoyl ayant été renversée accidentellement s'est enflammée à cause des frictions générées par le balai. Le feu s'est ensuite étendu à l'étage du dessus, qui constituait une zone de stockage du même peroxyde.

3. Propriétés physico-chimiques

3.1. Propriétés physiques

3.1.1. État physique

Les peroxydes sont en général des composés solides ou liquides, dont les caractéristiques dangereuses dépendent de leur structure moléculaire. Pour pallier leur grande instabilité, ils sont souvent commercialisés dilués. Ils sont soit vendus sous forme de solutions aqueuses (c'est le cas du peroxyde d'hydrogène), soit, notamment pour les peroxydes organiques, dilués ou dispersés dans un composé inerte, appelé flegmatisant. La flegmatisation est pratiquée avec du phtalate de diméthyle ou de dibutyle, du phosphate de tritolyle, des huiles silicones, de l'amidon, des sels inorganiques, ou de la craie... Ceci permet alors de les utiliser dans de meilleures conditions de sécurité.

3.1.2. Solubilité

La plupart des peroxydes organiques sont peu solubles dans l'eau, mais sont solubles dans un grand nombre de solvants organiques usuels : éthers, cétones, alcools, hydrocarbures chlorés et aromatiques... La situation peut être différente pour les peroxydes inorganiques : ainsi le peroxyde d'hydrogène est miscible à l'eau, soluble dans l'éther mais il est décomposé par de nombreux solvants organiques.

3.1.3. Inflammabilité

Les peroxydes sont des composés *oxydants et comburants*, c'est-à-dire qu'ils entraînent, par réaction avec un corps combustible, la combustion de ce dernier. Les peroxydes organiques sont instables car ils réunissent, en un même composé, du carbone qui constitue un carburant, et de l'oxygène, le comburant.

Si le peroxyde d'hydrogène n'est pas inflammable, tous les peroxydes organiques doivent en revanche être considérés comme étant inflammables et, pour certains, l'apport extérieur d'oxygène n'est même pas nécessaire pour maintenir la combustion. Ils dégagent en outre des vapeurs inflammables quand ils se décomposent. Il est donc important de noter que le point d'éclair ne reflète généralement pas les propriétés dangereuses ou la stabi-

lité d'un peroxyde, car il n'a de signification que lorsqu'il est inférieur à la température de début de décomposition du peroxyde concerné.

3.2. Propriétés chimiques : oxydation et réactions explosives

3.2.1. Sensibilité à la chaleur

Les peroxydes se décomposent relativement facilement sous l'action de la chaleur. La plupart des peroxydes organiques commerciaux présentent une stabilité raisonnable à la température ambiante (environ 20 °C). Cependant, la moindre montée en température peut rendre la décomposition notable. Cette réaction de décomposition étant très exothermique, si les calories ne sont pas évacuées assez rapidement, des phénomènes d'auto-accélération et d'auto-combustion peuvent se produire, conduisant alors à une explosion. La température la plus basse à laquelle se produit une réaction incontrôlée est appelée « température de décomposition auto-accélérée » ⁽³⁾ (fig. 1).

⁽³⁾ Self Accelerating Decomposition Temperature (SADT) en anglais.

D'autre part, dans ces conditions, les peroxydes libèrent des vapeurs inflammables, et toute source d'ignition entraînera l'explosion des mélanges vapeurs/air ainsi créés.

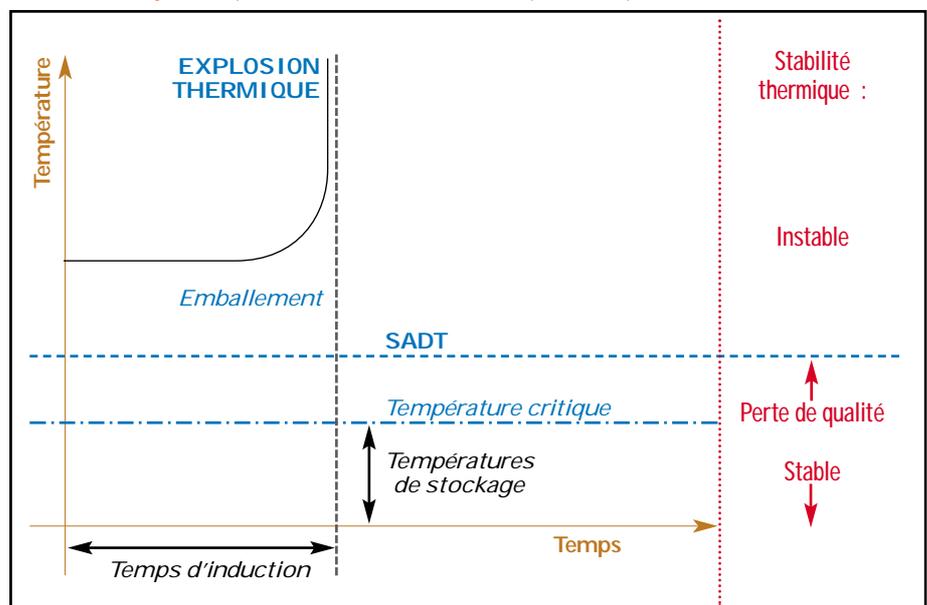
La température pour laquelle la décomposition donne lieu à ces phénomènes d'auto-accélération et d'auto-combustion est différente suivant la nature du peroxyde, mais elle dépend également du volume de peroxyde et du type d'emballage utilisés, c'est pourquoi il est nécessaire de consulter la FDS (fiche de données de sécurité) et la fiche technique avant toute utilisation de ce type de composé. En particulier, certains peroxydes sont stables à la température ambiante à l'état solide mais se décomposent rapidement à cette température lorsqu'ils sont en solution. Il faut alors conserver ces solutions sous température contrôlée, inférieure à 0 °C en général.

3.2.2. Contamination

La stabilité d'un peroxyde est très diminuée lorsqu'il est contaminé par un autre produit chimique. De très faibles quantités de sels métalliques (rouille par exemple) peuvent notamment catalyser et accélérer la décomposition exothermique des peroxydes.

Fig. 1. Stabilité thermique et température de décomposition auto-accélérée des peroxydes

- Thermal stability and temperature of auto-accelerated decomposition of peroxides



Les peroxydes sont des oxydants forts et réagissent violemment avec des acides organiques et minéraux, des bases fortes, des amines, des alcools, des composés soufrés et, en général, tous les produits facilement oxydables.

Sous peine d'une décomposition violente pouvant conduire à une explosion, des précautions devront être prises pour éviter tout contact direct entre des peroxydes et des accélérateurs de polymérisation (à base d'arylamines comme la diméthylaniline, ou de sels de fer, de nickel ou de cobalt...).

Parallèlement, un matériau combustible contaminé par un peroxyde organique peut prendre feu rapidement et énergiquement, le système comburant-combustible ainsi créé conduisant, avec un apport d'énergie minimum, à un incendie rapide et difficile à combattre.

3.2.3. Sensibilité aux actions mécaniques

La décomposition violente d'un peroxyde peut également survenir suite à un frottement, à un choc, l'apport brutal d'énergie conduisant à une élévation de température localisée du produit.

4. Propriétés toxicologiques et écotoxicologiques

4.1. Propriétés toxicologiques

Les peroxydes induisent avant tout des effets irritants ou caustiques sur la peau et sur les muqueuses respiratoires ou oculaires. Des effets particulièrement graves sur l'œil peuvent être observés suite à une projection accidentelle de ces substances. Des cas d'eczémas ont également été décrits avec de nombreux peroxydes, de même que des effets phototoxiques (4). Les risques d'effets irritants apparaissent de façon notable dans les solutions aqueuses de peroxyde d'hydrogène de concentration supérieure à 6 %.

La toxicité générale ou systémique est, quant à elle, assez modérée. Les effets de faibles quantités de peroxydes sont en général limités par l'action d'enzymes naturellement présentes dans l'organisme, les peroxydases, dont le rôle est de lutter contre certains radicaux libres endogènes.

TABLEAU II
VALEURS LIMITES D'EXPOSITION PROFESSIONNELLE ATTRIBUÉES À CERTAINS PEROXYDES
- OCCUPATIONAL EXPOSURE LIMITS ASSIGNED TO CERTAIN PEROXIDES

Peroxyde	N° CAS	VLE (*)	VME (*)	Fiche Toxicologique INRS
Peroxyde d'hydrogène	7722-84-1	-	1 ppm soit 1,5 mg/m ³ (France)	FT n° 123 [12]
Peroxyde de dibenzoyl	94-36-0	-	5 mg/m ³ (France)	FT n° 33 [10]
Peroxyde de méthyléthylcétone	1338-23-4	0,2 ppm soit 1,5 mg/m ³ (France)	-	FT n° 50 [11]
Persulfate d'ammonium	7727-54-0	-	0,1 mg/m ³ (USA)	-
Persulfate de potassium	7727-21-1	-	0,1 mg/m ³ (USA)	-
Persulfate de sodium	7775-27-1	-	0,1 mg/m ³ (USA)	-

(*) Valeur limite d'exposition à court terme (VLE) : C'est une valeur plafond, mesurée sur une durée maximale de 15 minutes, dont le respect permet d'éviter le risque d'effets toxiques immédiats ou à court terme.

Valeur limite de moyenne d'exposition (VME) : C'est une valeur mesurée ou estimée sur la durée d'un poste de travail de 8 heures, destinée à protéger les travailleurs des effets à long terme, et pouvant être dépassée sur de courts laps de temps, sous réserve de ne pas dépasser la VLE quand elle existe.

En cas d'intoxication aiguë avec certains peroxydes, des phénomènes d'hémolyse peuvent néanmoins être observés.

Enfin, expérimentalement, des peroxydes ont montré un effet promoteur sur des tumeurs cutanées induites par une substance cancérigène. Cet effet incite à conseiller d'éviter toute exposition simultanée aux peroxydes et à des substances cancérigènes.

La nature et la gravité des effets sur l'organisme provoqués par un contact, une ingestion ou une inhalation accidentels de peroxydes dépendent, dans tous les cas, de la nature de celui-ci. Il est donc important de se reporter à l'étiquette et à la FDS du produit que l'on manipule.

Le [tableau II](#) répertorie différentes valeurs limites d'exposition professionnelle attribuées à certains peroxydes (5).

(4) Effets phototoxiques : se dit d'effets irritants, allergisants, voire toxiques, qui ne se manifestent que lorsque le sujet est exposé à la lumière.

(5) Voir aussi le document INRS : ND 2098 - Valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France [3].

4.2. Propriétés écotoxicologiques

Les effets écotoxicologiques varient également selon la nature du peroxyde ; c'est pourquoi il est indispensable d'avoir consulté sa FDS avant toute manipulation.

Il faut signaler tout de même que certains peroxydes sont classés dangereux pour l'environnement et sont donc étiquetés en tant que tels. Le [tableau III \(page suivante\)](#) donne la classification pour l'environnement de divers peroxydes.

De façon générale, les peroxydes sont des composés réactifs qui s'hydrolysent en formant des acides et qui présentent une écotoxicité supplémentaire à celle provoquée par simple narcose. La toxicité des peroxydes chez la daphnie et le poisson peut notamment être estimée à partir du coefficient de partage *n*-octanol/eau en utilisant des équations spécifiques.

Il est conseillé d'avertir les autorités locales en cas de contamination des égouts par un déversement accidentel d'un peroxyde.

Enfin, du fait de leur instabilité, une libération dans l'air de peroxydes créera avant tout un risque d'incendie/explosion.

TABLEAU III

LES PEROXYDES CLASSÉS POUR L'ENVIRONNEMENT
- ENVIRONMENTAL CLASSIFICATION OF PEROXIDES

Nom chimique	Numéro CAS	Classification
3,3-bis[(1,1-diméthylpropyl)-peroxy]butyrate d'éthyle	67567-23-1	N, R 51-53
Hydroperoxyde de α,α -diméthylbenzyle	80-15-9	N, R 51-53
Hydroperoxyde de 1,2,3,4-tétrahydro-1-naphtyle	771-29-9	N, R 50-53
Peroxyde de bis(α,α -diméthylbenzyle)	80-43-3	N, R 51-53
Peroxyde de <i>tert</i> -butyle et de α,α -diméthylbenzyle	3457-61-2	N, R 51-53
Monoperoxyoxalate de O,O- <i>tert</i> -butyle et de O-docosyle	116753-76-5	N, R 50-53
Acide 6-(nonylamino)-6-oxoperoxyhexanoïque	104788-63-8	N, R 50
Peroxyde de bis(4-méthylbenzoyle)	895-85-2	N, R 50-53
Acide peracétique ... %	79-21-0	N, R 50

danger, des phrases de risque (phrases R) et des conseils de prudence (phrases S) appropriés. Les phrases R, correspondant aux principaux dangers, et les phrases S, indiquant les précautions à prendre pour la manipulation, le stockage et l'élimination, sont attribuées selon des critères bien définis. Pour les symboles de danger, il existe une hiérarchie : ainsi le symbole E (Explosif) rend facultatif le symbole O (Comburent).

La plupart des peroxydes sont comburent, ils sont donc le plus souvent étiquetés avec le symbole idoine (fig. 2a). Il faut noter que certains peroxydes, comme le peroxyde de benzoyle, sont explosifs (fig. 2b) et étiquetés en tant que tels.

L'étiquetage d'un peroxyde sera complété par le symbole et les phrases de risque correspondants à ses éventuels effets sur la santé (propriétés toxiques, corrosives, irritantes...) et, le cas échéant, par un symbole caractérisant le danger pour l'environnement (figs. 3 et 4).

5. Étiquetage réglementaire

La réglementation sur la classification, l'emballage et l'étiquetage des produits chimiques dangereux ⁽⁶⁾ a pour but la protection des personnes pouvant être amenées à utiliser ces produits, et la protection de l'environnement.

L'étiquetage est la première source d'information sur un produit. L'étiquette doit donc être complète, claire, et concise. Elle doit mettre en évidence les principaux dangers que le produit peut présenter pour l'homme et son environnement.

L'étiquette ne peut en aucun cas se substituer à la FDS et à la fiche technique du produit. Il faut rappeler que tout responsable de la mise sur le marché d'un produit chimique dangereux est tenu de fournir à ses clients la FDS correspondante : celle-ci contient des informations bien détaillées sur le produit.

L'étiquette doit comporter, en plus de l'identité du produit et de son fournisseur, un ou plusieurs symboles et indications de

Fig. 2. Symboles de danger sur les étiquettes de produits classés : a/ comburant ; b/ explosif

- Danger symbols on the labels of classified products: a/ oxidising; b/ explosive



Fig. 3. Étiquette du peroxyde de benzoyle à 75 %

- Label of 75 % benzoyl peroxide

Xi - irritant	E - Explosif
PEROXYDE DE DIBENZOYLE À 75 %	
R 2	- Risques d'explosion par le choc, la friction, le feu ou d'autres sources d'ignition.
R 7	- Peut provoquer un incendie.
R 36	- Irritant pour les yeux.
R 43	- Peut entraîner une sensibilisation par contact avec la peau.
S 3 / 7	- Conserver le récipient bien fermé dans un endroit frais.
S 14	- Conserver à l'écart d'acide sulfurique concentré, des alcools, amines, naphénates métalliques, acides organiques et minéraux, et des produits oxydables.
S 36 / 37 / 39	- Porter un vêtement de protection approprié, des gants et un appareil de protection des yeux / du visage.



Fig. 5. Stockage de conteneurs de peroxydes [13]

- Storage of peroxide containers

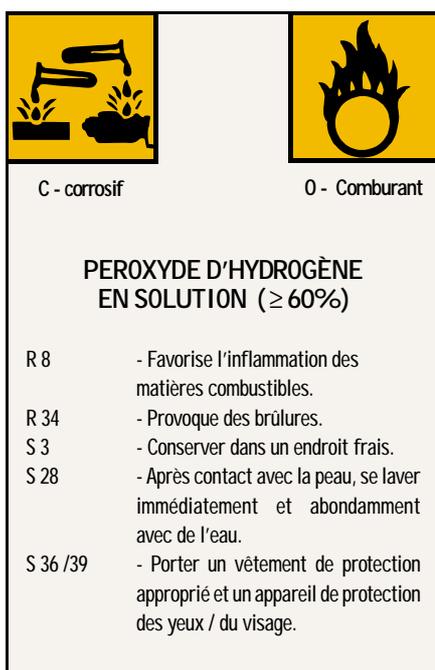


Fig. 4. Étiquette du peroxyde d'hydrogène en solution à 60 % et plus

- Label of hydrogen peroxide in a 60 % or higher solution

6. Mesures de sécurité : stockage, manipulation et élimination

Compte tenu de leurs propriétés, il est nécessaire de prendre un certain nombre de précautions pour le stockage, la manipulation, l'élimination des peroxydes, ainsi que pour le choix de l'emballage. Le personnel appelé à manipuler des peroxydes doit avoir pris connaissance de ces instructions et avoir reçu une formation spécifique concernant ces composés.

6.1. Le stockage des peroxydes (figs. 5 et 6)

6.1.1. Recommandations générales (7, 8)

■ Tout stockage devra se faire à l'abri de sources d'énergies pouvant accélérer la décomposition du peroxyde. On évitera donc d'exposer des peroxydes à la lumière du jour ainsi que la présence de flammes, d'étincelles, ou d'objets très chaud. Cela implique une interdiction de fumer pour les locaux qui sont susceptibles d'accueillir des peroxydes, la mise

Fig. 6. Exemple de bâtiment destiné au stockage de conteneurs de peroxydes [13]

- Example of building intended to store peroxide containers



en place d'un équipement électrique de sécurité, et la mise à la terre d'éventuels appareils susceptibles de créer une accumulation d'électricité statique.

■ La température du lieu de stockage doit respecter la plage recommandée par le fabricant. Cette température est souvent comprise entre 10 et 30 °C mais parfois, une enceinte réfrigérée est nécessaire. Cette dernière devra être équipée d'une alarme signalant toute dérive de température trop importante.

(6) Voir aussi les documents :

ND 1915 - Classification, emballage, étiquetage des substances et préparations chimiques dangereuses - Liste alphabétique et par numéro CAS des substances figurant à l'annexe I de l'arrêté du 20 avril 1994 modifié [4].

ND 1946 - Classification, emballage et étiquetage des substances et préparations chimiques dangereuses - Textes réglementaires et commentaires [5].

ND 1961 - Classification, emballage et étiquetage des substances et préparations chimiques dangereuses - Guide de classification et d'étiquetage [6].

(7) L'emploi et le stockage de peroxydes organiques sont concernés par la rubrique n° 1212 de la nomenclature des installations classées pour la protection de l'environnement. Les peroxydes sont classés dans différentes catégories selon l'arrêté du 27 juin 1996.

(8) Voir aussi les documents INRS :

ND 2105 - Le stockage des produits chimiques au laboratoire [7].

ED 753 - Stockage et transvasement des produits chimiques dangereux [8].

■ Les peroxydes doivent être stockés loin de tout autre produit chimique, notamment de tout liquide inflammable, produit combustible ou oxydable, acide ou base, accélérateur et agent réducteur.

6.1.2. Gestion et disposition des stocks

■ Avant d'accepter un arrivage de peroxydes dans le local de stockage, il est prudent de vérifier l'étiquetage des lots et de s'assurer de l'absence de fuites ou de défauts aux récipients. Un rangement par famille est souhaitable, étant donné que les peroxydes ne sont pas toujours compatibles entre eux.

■ Il faut disposer les stocks de telle manière qu'une bonne ventilation existe entre les rangées d'emballage et entre les murs et les emballages. L'inspection des lots doit être aisée ; les étiquettes et les consignes de sécurité doivent notamment être visibles en toutes circonstances.

■ Il convient de ne sortir de la zone de stockage que la quantité minimale de peroxyde nécessaire à la manipulation, en respectant en plus la politique du « premier arrivé, premier sorti ». Tout transport doit être effectué avec attention, pour éviter tout choc ou toute friction qui pourrait entraîner une décomposition accélérée du peroxyde.

■ Il est déconseillé de conserver plus de 50 kg de peroxyde dans un même récipient, à moins d'avoir consulté son fournisseur.

6.1.3. Conception de la zone de stockage

■ Jusqu'à 100 kg, un petit local isolé suffira, mais il faudra éviter de le localiser au milieu d'un bâtiment ou près des sorties de secours.

■ Au-delà de 100 kg, un ou plusieurs bâtiments spécifiques, éloignés des ateliers, des autres zones de stockage et des axes de circulation, seront nécessaires.

■ Ces bâtiments devront être munis :

- d'un toit en matériaux légers et de portes s'ouvrant vers l'extérieur et permettant l'évacuation d'une surpression,
- d'un plancher et de murs en matériaux incombustibles, le plancher étant légèrement en pente afin de faciliter l'écoulement des eaux de nettoyage ou d'extinction,
- de fenêtres situées à l'ombre et pourvues de vitrages en plastique ignifugé ou bien en verre armé,

- d'un paratonnerre et de bouches d'aération munies de grilles.

■ La zone de stockage doit être équipée de moyens de lutte contre l'incendie adaptés : prévoir une réserve de matériau absorbant inerte à proximité du bâtiment, ainsi que des extincteurs (les plus adaptés sont les extincteurs à poudre sèche), une bouche incendie... À l'intérieur d'un bâtiment de stockage, on installera un dispositif de lutte anti-incendie (type sprinkleur ou dispositif d'arrosage associé à un détecteur de fumée et une alarme). Ce dispositif devra pouvoir être actionné manuellement, et les eaux d'extinction seront évacuées vers une rétention dépotée.

■ Enfin, la zone de stockage devra être signalée par des panneaux comportant le symbole « Comburant », et munie d'affiches d'interdiction de fumer.

6.2. L'emballage des peroxydes

■ Il faut, dans la mesure du possible conserver un peroxyde dans son emballage d'origine et, en cas de transvasement, s'assurer que le matériau du nouvel emballage est compatible avec la nature du peroxyde. L'aluminium pur et le polyéthylène sont des matériaux adaptés, alors que les métaux tels que le cuivre, le laiton, le plomb, le zinc, les métaux galvanisés, ou les aciers et les alliages d'aluminium pourraient s'avérer dangereux. L'acier ordinaire est également à éviter, car la formation de rouille pourrait catalyser la décomposition du peroxyde. Enfin, il faut penser à étiqueter le nouveau conteneur.

■ Un orifice de ventilation correctement dimensionné doit exister sur les récipients d'emballage, afin d'éviter une surpression. Un indicateur de température est également utile.

■ Dans tous les cas, une fois que la quantité de peroxyde nécessaire a été prélevée, il est conseillé de bien refermer l'emballage et de ne pas remettre du peroxyde inutilisé dans le récipient d'origine, sous peine de contaminer l'ensemble de son contenu.

■ Pour plus de sécurité, tout emballage de peroxyde vide doit être évacué du lieu de manipulation. Ces emballages peuvent être regroupés dans un endroit réservé à cet usage. Ils seront ensuite traités comme des déchets de peroxydes.

6.3. La manipulation des peroxydes

■ La température maximum raisonnable pour la manipulation, le transport ou le stockage d'un peroxyde correspond à la température inférieure de 10 °C à la température de décomposition auto-accelérée.

■ Il est exclu d'effectuer des transferts sous pression, sous peine d'un échauffement du peroxyde. Une pompe à piston ou à diaphragme peut être utilisée pour pomper des peroxydes liquides ou des suspensions de peroxydes solides. Toutefois, il faut s'assurer encore de la compatibilité des matériaux et du bon entretien de la pompe (nettoyage avec des solvants inertes comme le phtalate de diméthyle ou l'acétate d'éthyle).

■ Il ne faut jamais utiliser une source de chaleur extérieure pour amener un peroxyde à température de l'atelier, ceci afin d'éviter la formation d'un point chaud.

■ Il arrive que des cristaux se forment dans une solution de peroxyde ou autour du couvercle/bouchon de son récipient. Il faut alors être très prudent lors de l'ouverture de ce dernier, car ces cristaux pratiquement purs sont extrêmement sensibles aux actions mécaniques et peuvent exploser. Il faut éviter de gratter, d'ouvrir brutalement le récipient et, bien entendu, de le chauffer.

■ Le matériel utilisé pour manipuler les peroxydes doit être lui aussi en matériau compatible : on utilisera donc des instruments en acier inoxydable, en polyéthylène ou en polypropylène non pigmentés. Il est vivement conseillé de ne pas utiliser les mêmes instruments pour manipuler les peroxydes et d'autres produits chimiques, notamment les accélérateurs de polymérisation.

■ Si une certaine quantité de peroxyde est répandue malencontreusement en dehors de l'emballage, il faut immédiatement s'atteler à la décontamination de la zone concernée.

■ Le contact avec des produits incompatibles doit absolument être évité. Il faut notamment être prudent avant de mélanger un peroxyde avec des pigments, des colorants ou des solvants. La compatibilité des réactifs doit être vérifiée ; rappelons que le peroxyde de méthyléthylcétone et le peroxyde de cyclohexanone peuvent exploser, une fois mélangés à de l'acétone.

■ Après dilution dans des solvants compatibles (des solvants à base d'esters, comme l'acétate d'éthyle, des phtalates ou téréphtalates de diméthyle, ainsi que des cétones, comme la cyclohexanone), les peroxydes organiques dilués peuvent aussi se révéler moins stables à cause d'impuretés, et l'emploi d'un solvant à point d'éclair bas augmentera le risque d'incendie/explosion.

■ Lors d'une polymérisation, des activateurs peuvent être utilisés pour augmenter la vitesse de réaction. Les peroxydes initieront alors la polymérisation à une température plus basse qu'à l'habitude. Le contact direct entre le peroxyde et l'accélérateur de polymérisation concentré doit être absolument évité. Il convient d'ajouter d'abord l'un à la résine, d'homogénéiser, puis d'ajouter le deuxième. D'une façon générale, il faut ajouter le peroxyde à un mélange réactionnel et non l'inverse, afin de maintenir une concentration faible du peroxyde dans le mélange.

■ L'exposition à des peroxydes doit être limitée prioritairement par la mise en œuvre de dispositifs de protection collective. La protection contre les risques liés à l'inhalation de peroxydes doit reposer sur l'utilisation de dispositifs d'encoffrement, de captage et de ventilation au plus proche des points d'émission, de façon à limiter la concentration de ces substances dans l'air des locaux de travail et à respecter les valeurs limites d'exposition professionnelle, lorsqu'elles existent.

■ Comme lors de toute manipulation de produits chimiques dangereux ⁽⁹⁾, il faut, pour travailler avec des peroxydes, se munir d'équipements de protection individuelle (EPI). Il est nécessaire de porter une blouse, des lunettes de sécurité et des gants de protection adaptés. Les gants en néoprène seront généralement les plus résistants, mais d'autres en caoutchouc naturel, en nitrile ou en butyle pourront convenir selon le type de peroxyde. La fiche de données de sécurité devrait permettre de choisir les EPI adéquats.

⁽⁹⁾ Voir aussi le document INRS : ND 2092 - Manipulations dans les laboratoires de chimie - Risques et prévention [9].

⁽¹⁰⁾ Le lecteur pourra se référer utilement à l'ouvrage « La sécurité en laboratoire de chimie et de biochimie » par Picot et Grenouillet [14], qui décrit plus en détail certaines de ces méthodes.

7. Déversements accidentels et traitement des déchets

7.1. Récupération de résidus peroxydés

Les petites quantités de peroxydes non utilisées, les portions contaminées et les peroxydes renversés accidentellement doivent être traités le plus rapidement possible, car ils sont dangereux. Pour cela, il faut d'abord être capable de les récupérer sans risque.

Pour nettoyer une surface contaminée, on doit utiliser une matière inerte et incombustible qui absorbera le peroxyde liquide : vermiculite, perlite, etc. Pour ce qui est des peroxydes solides, ou en pâte, il faut d'abord les étendre avec de l'eau ou un solvant adapté (acétate d'éthyle par exemple), puis les absorber. Les instruments, éventuellement utilisés pour récupérer ces peroxydes, devront être en polyéthylène ou polypropylène, afin de ne pas créer d'étincelle. Ne pas utiliser de tissus ou matériaux combustibles. Il faut ensuite nettoyer la zone contaminée à grande eau. Les résidus seront stockés dans des récipients incombustibles et non hermétiquement fermés.

Les ustensiles contaminés par des peroxydes doivent être nettoyés rapidement, avec un solvant adapté tel l'acétate d'éthyle et les vêtements souillés doivent être ôtés, immergés dans l'eau, et nettoyés avant d'être réutilisés.

7.2. Traitement des déchets peroxydés

7.2.1. Généralités

Pour éliminer en toute sécurité des déchets peroxydés, la méthode la plus simple et la plus sûre est de faire appel à une société spécialisée dans le traitement des déchets chimiques. Cette société se chargera de récupérer ces résidus et de les détruire (en général par incinération), tout en veillant au respect de la réglementation en vigueur.

Les emballages vides doivent également être traités en suivant la réglementation. Ils seront assimilés à des déchets présentant les mêmes risques que les peroxydes qu'ils contenaient.

Dans certains cas, le traitement des déchets en interne peut être envisagé. Le responsable de l'unité, en collaboration

avec l'ingénieur sécurité et le Comité d'hygiène, de sécurité et des conditions de travail (CHSCT), devra alors effectuer une analyse des risques afin de choisir la méthode d'élimination la mieux adaptée à la situation. Il sera nécessaire de prendre en compte la quantité des déchets à traiter, leur réactivité, les moyens matériels et le personnel compétent disponibles, les obligations réglementaires... Il est également important de rappeler la nécessité de consulter les fiches de données de sécurité et les fiches techniques des différents produits utilisés. Une fois la méthode de traitement définie, une procédure tenant compte des résultats de l'analyse des risques sera élaborée.

7.2.2. Élimination de faibles quantités de peroxydes

Si de très petites quantités de peroxydes sont concernées et présentent un risque immédiat pour l'entourage, leur incinération pourra être effectuée rapidement, sans faire appel à une entreprise extérieure, ceci afin d'éviter un stockage et des manipulations qui augmenteraient alors les risques. Une telle opération ne doit être menée que par des opérateurs familiers des risques liés à l'utilisation des peroxydes, après consultation et accord du CHSCT et de l'ingénieur sécurité, si l'entreprise en dispose. Cette incinération devra être conduite sur une aire isolée des autres bâtiments et en prenant d'extrêmes précautions. Nonobstant les obligations réglementaires, il est conseillé de prévenir les autorités locales lors de telles opérations.

Des méthodes de traitement chimique peuvent également être mises en œuvre pour éliminer ces déchets de peroxydes. Le choix d'une méthode parmi celles proposées dans la suite de ce document devra être mûrement réfléchi : il faudra impérativement s'assurer de son applicabilité et de sa faisabilité dans le cas particulier considéré en tenant compte de la quantité des déchets à traiter, de leur réactivité, des moyens matériels, du personnel compétent disponible, des obligations réglementaires...

Un certain nombre de méthodes de destruction chimique sont citées dans la littérature ⁽¹⁰⁾. Parmi celles-ci :

■ L'eau oxygénée peut être réduite soit par du sulfate de fer [III] en milieu sulfurique, soit par le bisulfite de sodium (50 % d'excès). Seules les solutions d'eau oxygénée de concentration inférieure à 3 % peuvent directement rejoindre les eaux usées pour y être traitées comme à l'ordinaire.

■ En général, les *dérivés de l'eau oxygénée tels que les hydroperoxydes et les peroxydes organiques* peuvent être détruits en milieu alcalin. Ainsi, certains hydroperoxydes sont convertis en milieu alcalin fort à chaud en alcools et parfois en dérivés carbonylés. Les peranhydrides peu solubles dans l'eau, comme le peroxyde de benzoyle, nécessitent plutôt un traitement par une solution d'iodure alcalin en milieu acide.

■ Les *hydroperoxydes* pourront aussi rejoindre la station de traitement des eaux usées, après dilution dans un large excès de soude à 10 % et après contact durant une nuit avec une solution de sulfite de sodium.

■ Les *peracides*, après dilution avec 20 parties d'eau, peuvent être neutralisés par de la soude à 10 %, puis envoyés au traitement des eaux usées.

■ Les *peresters et les peranhydrides* pourront être envoyés, bien dilués, au traite-

ment des eaux usées, après avoir été laissés en contact une nuit avec une solution froide de soude méthanolique à 20 % en excès.

■ D'une manière générale, les *peroxydes de type R-O-O-R* pourront être détruits par des réducteurs puissants souvent à chaud : chlorure d'étain [III], zinc en milieu acide, LiAlH_4 , iodures alcalins en milieu acide... On devra alors vérifier l'absence de peroxyde en fin de réaction avec un test de caractérisation du type test à l'iodure de potassium en milieu acide (11).

■ Cas particulier du *peroxyde de benzoyle* : il doit être traité par une solution d'iodure de potassium (10 % d'excès) dans de l'acide acétique glacial.

8. Lutte contre l'incendie

L'eau est le meilleur moyen d'extinction pour un feu de peroxyde. Toutefois, si le feu est relativement petit, ou si l'incendie est dans sa phase initiale, on pourra utili-

ser des extincteurs à neige carbonique ou à poudre sèche pour en venir à bout.

Une fois le feu éteint, il faut de toute façon asperger la zone avec de l'eau, afin d'éviter un ré-allumage.

Si un feu se déclare à proximité d'une zone de stockage de peroxydes, il faut évacuer au plus vite l'entrepôt et disposer les conteneurs de peroxydes dans un lieu sûr. Si cela n'est pas possible, l'entrepôt doit être arrosé afin d'éviter un réchauffement des stocks, et une propagation du feu.

Le personnel d'intervention en cas d'incendie doit connaître les procédures à suivre et être muni de vêtements de protection et d'appareils respiratoires isolants (ARI).

Les autorités doivent être informées des risques présentés par la présence et l'utilisation de peroxydes.

Cas particulier :

Il faut éviter d'utiliser l'eau contre un incendie dû à du peroxyde de sodium. Il est préférable d'utiliser un produit solide, inerte et en poudre, tel que le carbonate de sodium anhydre ou le sable sec.

(11) Voir dans ce même numéro : ND 2163 - Identification et manipulation des composés peroxydables [2].

BIBLIOGRAPHIE

[1] PILLIÈRE F., TRIOLET J. et coll. - La fiche de données de sécurité. Un document riche d'informations, essentiel pour la prévention du risque chimique. *Cahiers de notes documentaires - Hygiène et Sécurité du Travail*, 1998, 173, ND 2089, pp. 395-404.

[2] LEMARQUAND J., TRIOLET J. - Identification et manipulation des composés peroxydables. *Cahiers de notes documentaires - Hygiène et Sécurité du Travail*, 2002, 186, ND 2163, pp. 17-27.

[3] Valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France. *Cahiers de notes documentaires - Hygiène et Sécurité du Travail*, 1999, 174, ND 2098, pp. 59-77.

[4] Classification, emballage, étiquetage des substances et préparations chimiques dangereuses - Liste alphabétique et par numéro CAS des substances figurant à l'annexe I de l'arrêté du 20 avril 1994 modifié. *Cahiers de notes documentaires - Hygiène et Sécurité du Travail*, ND 1915, mise à jour juillet 2001, 101 p.

[5] Classification, emballage et étiquetage des substances et préparations chimiques dangereuses - Textes réglementaires et commentaires. *Cahiers de notes documentaires - Hygiène et Sécurité du Travail*, ND 1946, mise à jour novembre 1998, 29 p.

[6] Classification, emballage et étiquetage des substances et préparations chimiques dangereuses - Guide de classification et d'étiquetage. *Cahiers de notes documentaires - Hygiène et Sécurité du Travail*, ND 1961, mise à jour novembre 1998, 28 p.

[7] TRIOLET J., PETIT J.M. et coll. - Le stockage des produits chimiques au laboratoire. *Cahiers de notes documentaires - Hygiène et Sécurité du Travail*, 1999, 175, ND 2105, pp. 31-39.

[8] Stockage et transvasement des produits chimiques dangereux. Paris, INRS, ED 753, 1993, 32 p.

[9] TRIOLET J., MAIRESSE M. - Manipulations dans les laboratoires de chimie. Risques et prévention. *Cahiers de notes documentaires - Hygiène et Sécurité du Travail*, 1998, 173, ND 2092, pp. 429-444.

[10] Peroxyde de dibenzoyle. Paris, INRS, 1999, coll. Fiche toxicologique n° 33, 4 p.

[11] Peroxyde de méthyléthylcétone. Paris, INRS, 1997, coll. Fiche toxicologique n° 50, 4 p.

[12] Peroxyde d'hydrogène et solutions aqueuses. Paris, INRS, 1992, coll. Fiche toxicologique n° 123, 6 p.

[13] GUILLERME I., LELEU J. - Peroxydes. Risques à l'utilisation et mesures de sécurité. Paris, INRS, 1993, coll. Fiche pratique de sécurité ED 41, 4 p.

[14] PICOT A., GRENOUILLET P. - La sécurité en laboratoire de chimie et de biochimie. Paris, Lavoisier, coll. Technique et documentation, 1992, 424 p.

Autres documents

PETIT J.M. et coll. - Incendie et lieux de travail (2^e éd.). Paris, INRS, ED 789, 1999, 72 p.

MÉDARD L. - Les explosifs occasionnels. Vol. 1 - Propriétés. Vol. 2 - Monographies, 2^e éd. Paris, Lavoisier, coll. Technique et documentation, 1987, 2 vol., 886 p.

LOWTHER M. - How to work safely with organic peroxides. Hamilton (Ontario), Canadian Center for

Occupational Health and Safety (CCOHS), 1989, n° CCOHS P89-9E, 16 p.

Mc KENZIE J. - Hydrogen peroxide without accidents. *Chemical Engineering (USA)*, 1990, 97, 6, pp. 84-90.

MERRIFIELD R. - Fire and explosion hazards associated with the storage and handling of hydrogen peroxide. Report 19. Londres, Health and Safety Executive (HSE), 1989, 23 p.

OGAWA T., ITAGAKI H., NABESHIMA J. - Prediction of spontaneous ignition behavior of powdery organic peroxide : effect of temperature dependence of thermal conductivity. *Journal of Hazardous Materials*, 1990, 23, pp. 73-87.

Revue *Contact Dermatitis* - rubrique « Short communications » :

- 1991 :24 :367 - B. BONNEKOH, H.F. MERK - Airborne allergic contact dermatitis from benzoyl peroxide as a bleaching agent of candle wax.
- 1992 :26 :52 - L. STEWART, M. H. BECK - Contact sensitivity to methyl ethyl ketone peroxide in a paint sprayer.
- 1996 :34 :191-195 - M. GEBHARDT, J. GEIER - Evaluation of patch test results with denture material series.
- 1997 :39 :203 - M. BHUSHAN, N. M. CRAVEN, M. H. BECK - Contact allergy to methyl ethyl ketone peroxide and cobalt in the manufacture of fibreglass-reinforced plastics.
- 1998 :39 :146 - I. KANERVA, R. JOLANSKI, V. RIHIMÄKI, K. KALIMO - Patch test reactions and occupational dermatoses caused by hydrogen peroxide.
- 1999 :40 :163 - Y. DEJOBERT, P. MARTIN, F. PIETTE, P. THOMAS, H. BERGOEND - Contact dermatitis caused by benzoyl peroxide in podiatrists.

INSTITUT NATIONAL DE RECHERCHE ET DE SÉCURITÉ - 30, rue Olivier-Noyer, 75680 Paris cedex 14

Tiré à part de *Cahiers de notes documentaires - Hygiène et sécurité du travail*, 1^{er} trimestre 2002, n° 186 - ND 2162 - 1200 ex.
N° CPPAP 804/AD/PC/DC du 14-03-85. Directeur de la publication : J.-L. MARIÉ. ISSN 0007-9952 - ISBN 2-7389-1059-9

Imprimerie de Montligeon - 61400 La Chapelle Montligeon