

Les peroxydes et leur utilisation

L'Institut national de recherche et de sécurité (INRS)

pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles est une association loi 1901, créée en 1947 sous l'égide de la Caisse nationale d'assurance maladie, administrée par un Conseil paritaire (employeurs et salariés).

De l'acquisition de connaissances jusqu'à leur diffusion, en passant par leur transformation en solutions pratiques, l'Institut met à profit ses ressources pluridisciplinaires pour diffuser une culture de prévention dans les entreprises et proposer des outils adaptés à la diversité des risques professionnels à tous ceux qui, en entreprise, sont chargés de la prévention : chef d'entreprise, services de prévention et de santé au travail, instances représentatives du personnel, salariés...

Toutes les publications de l'INRS sont disponibles en téléchargement sur le site de l'INRS : www.inrs.fr

Les caisses d'assurance retraite et de la santé au travail (Carsat), la caisse régionale d'assurance maladie d'Île-de-France (Cramif) et les caisses générales de sécurité sociale (CGSS) de l'Assurance maladie - Risques professionnels, disposent, pour participer à la diminution des risques professionnels dans leur région, d'un service Prévention composé notamment d'ingénieurs-conseils et de contrôleurs de sécurité. Spécifiquement formés aux disciplines de la prévention des risques professionnels et s'appuyant sur l'expérience quotidienne de l'entreprise, ces professionnels sont en mesure de conseiller et, sous certaines conditions, de soutenir les acteurs de l'entreprise (direction, médecin du travail, instances représentatives du personnel, etc.) dans la mise en œuvre des démarches et outils de prévention les mieux adaptés à chaque situation. Les caisses assurent aussi la diffusion des publications éditées par l'INRS auprès des entreprises.

Toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'INRS, de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause, est illicite. Il en est de même pour la traduction, l'adaptation ou la transformation, l'arrangement ou la reproduction, par un art ou un procédé quelconque (article L. 122-4 du code de la propriété intellectuelle). La violation des droits d'auteur constitue une contrefaçon punie d'un emprisonnement de trois ans et d'une amende de 300 000 € (article L. 335-2 et suivants du code de la propriété intellectuelle).

© INRS, 2024.

Édition : Emmanuelle Chalaux (INRS)

Conception graphique : Julie&Gilles

Mise en pages : Valérie Latchague Causse



Démarche de prévention
Risques

Les peroxydes et leur utilisation

ED 6539 |
octobre 2024

Brochure INRS élaborée par C. Fonteneau

Sommaire

Introduction	3
1 Les différents types de peroxydes et leurs utilisations	4
1.1 Les peroxydes organiques	4
1.2 Les peroxydes inorganiques	6
2 Propriétés physico-chimiques des peroxydes	8
2.1 Les peroxydes organiques	8
2.2 Les peroxydes inorganiques	10
3 Effets des peroxydes sur la santé	12
4 Dangers des peroxydes pour l'environnement	13
5 Réglementation	14
5.1 Règlement CLP et peroxydes	14
5.2 Réglementation ICPE (installations classées pour la protection de l'environnement)	16
5.3 Réglementation transport	16
6 Mesures de prévention	17
6.1 Stockage	17
6.2 Manipulation	19
6.3 Équipements de protection individuelle (EPI)	21
7 Déversements accidentels et traitement des déchets	22
8 Lutte contre l'incendie	23
Bibliographie	24

Introduction

Les peroxydes sont des composés chimiques, organiques ou inorganiques, qui se caractérisent 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. Cette brochure a pour objet de fournir aux employeurs, aux chargés de sécurité, aux responsables du stockage, au personnel de laboratoire, et plus généralement à toute personne appelée à les utiliser, des informations relatives aux dangers des peroxydes et sur les principales précautions à prendre lors de leur mise en œuvre.

Ce document vient en complément des données spécifiques communiquées par le fournisseur d'un peroxyde. Chaque peroxyde présente des caractéristiques qui lui sont propres et l'utilisateur doit, avant toute manipulation, consulter notamment la fiche de données de sécurité (FDS) du produit [1].



1. Les différents types de peroxydes et leurs utilisations

Les propriétés des peroxydes sont essentiellement dues à la présence de deux atomes d'oxygène voisins liés entre eux (-O-O-), qui constituent le groupement « peroxy ». C'est ce groupement 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 est également très instable et propre à une décomposition rapide et explosive. Cette décomposition peut se produire avec la libération d'une grande quantité de chaleur et d'énergie. Elle peut être amorcée par une action mécanique (choc, friction), un apport de chaleur ou une contamination par une matière incompatible.

Des peroxydes particuliers sont utilisés en tant que tels dans l'industrie pour amorcer des réactions chimiques radicalaires (polymérisations, oxydations, décolorations, etc.). Ce document traite des risques liés à l'utilisation 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. 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 n'est pas

abordée dans ce document, mais fait l'objet d'un document spécifique [2].

1.1 Les peroxydes organiques

Les peroxydes organiques sont très nombreux et se répartissent entre différentes familles selon leur structure chimique (*tableau 1 page suivante*). Ils sont caractérisés par la présence d'une ou plusieurs fractions organiques liées aux fonctions peroxydes. Ils peuvent être classés selon leur taux d'oxygène actif qui est fonction du rapport entre le nombre de groupements peroxyde dans la molécule et la masse molaire de la molécule. Plus le taux d'oxygène actif est élevé, plus l'énergie libérée lors de la décomposition sera grande.

L'industrie des plastiques et du caoutchouc représente le principal utilisateur de peroxydes organiques (ex. : peroxyde de dicumyle, peroxyde de dilauroyle, perbenzoate de t-butyle, peroxyde de dibenzoyle, peroxodicarbonate d'isopropyle, peroxyde de méthyléthylcétone, peroxyde de cyclohexanone). Ces produits sont en effet utilisés comme amorceurs ou catalyseurs dans des procédés de polymérisation radicalaire, ainsi que comme agents réticulants, vulcanisants ou de durcissement.

Tableau 1. Les différentes familles de peroxydes organiques

Types de peroxydes	Formule générale	Exemple connus
Peroxydes de dialkyles	$R-O-O-R'$	Peroxyde de di-t-butyle Peroxyde de dicumyle Peroxyde de t-butyle et de cumyle...
Peroxydes de diacyles	$\begin{array}{c} O \quad O \\ \quad \\ R-C-O-O-C-R \end{array}$	Peroxyde de dibenzoyle Peroxyde de dilauroyle Peroxyde de di-(2, 4-dichlorobenzoyle)...
Hydroperoxydes	$R-O-O-H$	Hydroperoxyde de t-butyle Hydroperoxyde de cumène Hydroperoxyde de 1-phényl-éthyle...
Peroxyacides	$\begin{array}{c} O \\ \\ R-C-O-O-H \end{array}$	Acide peracétique Acide p-nitro-peroxybenzoïque...
Peroxyesters	$\begin{array}{c} O \\ \\ R-C-O-O-R' \end{array}$	Peroxyacétate de t-butyle Peroxyvalate de t-butyle Peroxybenzoate de t-butyle...
Peroxycétales	$\begin{array}{c} R-O-O \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \quad C \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ R-O-O \quad R_2 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad R_1 \end{array}$	1,1-Di-(t-butylperoxy)-3,3,5-triméthylcyclohexane 1,1-Di-(t-butylperoxy) cyclohexane 2,2-Di-(cumylperoxy) propane...
Peroxydicarbonates	$\begin{array}{c} O \quad O \\ \quad \\ R-O-C-O-O-C-O-R \end{array}$	Peroxydicarbonate de diisopropyle Peroxydicarbonate de di-sec-butyle Peroxydicarbonate de di-(2-butoxyéthyle)...
Peroxycarbonate	$\begin{array}{c} O \\ \\ R_1-O-C-O-O-R_2 \end{array}$	t-butyle peroxycarbonate d'isopropyle
Peroxydes de cétones	$\begin{array}{c} R \\ \\ H-O-O-C-O-O-H \\ \\ R' \end{array}$	Peroxyde de méthyléthylcétone Peroxyde d'acétylacétone Peroxyde de cyclohexanone...
Peroxydes de sulfonyles	$\begin{array}{c} O \\ \\ R-S-O-O-R' \\ \\ O \end{array}$	Peroxyde d'acétylcyclohexane sulfonyle
Peroxydes de silyles	$(R-O-O)_n Si (R')_{4-n}$	Vinyltri-(t-butylperoxy)silane Cumylperoxytriméthylsilane...

Il faut ajouter à cela des utilisations particulières propres à chaque peroxyde, dont voici deux exemples :

- le peroxyde de dibenzoyle est utilisé dans l'industrie pharmaceutique comme agent thérapeutique contre l'acné. Il est également utilisé dans l'industrie alimentaire comme agent de blanchiment, agent de traitement des farines, conservateur... [3] ;
- l'acide peracétique est utilisé en solution aqueuse pour ses propriétés désinfectantes et comme agent de blanchiment des fibres textiles, de la pâte à papier... [4].



© Rodolphe Escher pour l'INRS - 2016

■ Figure 1. Utilisation de peroxydes dans une peinture

1.2 Les peroxydes inorganiques

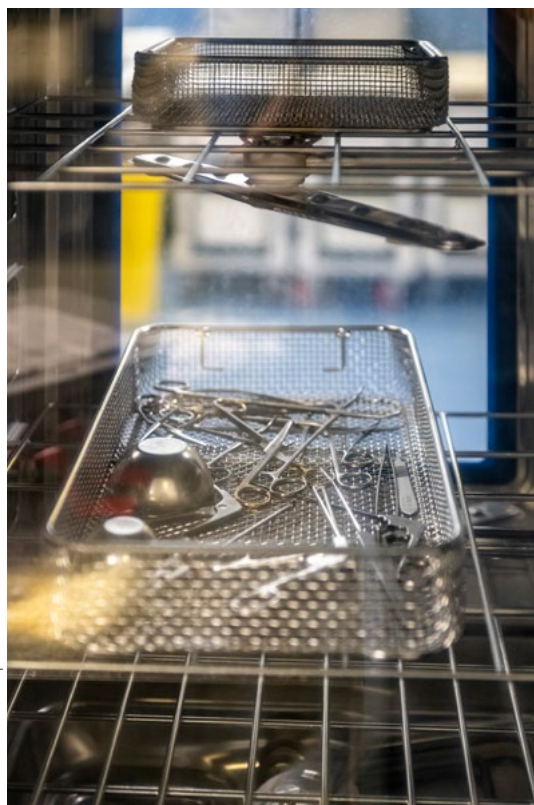
Il existe différents types de peroxydes inorganiques.

- Le plus utilisé et le plus connu est le **peroxyde d'hydrogène H_2O_2** [5], encore appelé « eau oxygénée ». Il est employé :
 - comme agent de synthèse peroxydant ou oxydant dans la préparation de peroxydes ou d'autres composés ;
 - pour la détergence et la désinfection (produits d'entretien à usage domestique, produits détartrants pour le linge, désinfection et stérilisation...) (voir figure 2) ;
 - comme agent de blanchiment (en cosmétique, dans l'industrie textile, pour le papier...);
 - comme agent de traitement des eaux résiduaires domestiques et industrielles et comme agent de traitement des effluents gazeux ;
 - comme comburant dans les systèmes propulseurs d'avions et de fusées.

- Les **composés métalliques peroxydés** :
 - des peroxydes métalliques caractérisés par une structure présentant l'ion divalent O_2^{2-} , de formule M_2O_2 où M est un élément métallique monovalent (exemple : Na_2O_2) ou de formule MO_2 où M est élément métallique divalent (exemple : MgO_2). L'un des plus utilisés est le peroxyde de sodium, pour la fabrication de produits pharmaceutiques, de déodorants, d'antiseptiques ou de savons germicides ;
 - de composés renfermant l'ion univalent O_2^- , comme l'hyperoxyde de potassium KO_2 . Il est employé dans des appareils de protection respiratoire autonomes pour régénérer l'air expiré ;
 - de composés renfermant l'ion O_3^- , appelés ozonides qui sont très instables et se décomposent au contact de l'eau.

- Les **peroxyacides et leurs sels** :

Les peroxyacides sont dérivés d'un oxyacide (acide contenant de l'oxygène) et de l'eau oxygénée. Le groupement OH de l'acide est alors remplacé par un groupement O-OH. Ces composés sont rarement stables. Ils sont parfois connus



© Claude Almodovar pour l'INRS - 2022

■ Figure 2. Utilisation de peroxyde d'hydrogène lors de la stérilisation de matériel médical



© Vincent Nguyen pour l'INRS - 2018

■ Figure 3. Utilisation de peroxydes dans le domaine de la coiffure

uniquement par leur persels (sel métallique dérivant d'un peroxyacide). Quelques exemples :

– l'acide peroxomonosulfurique dit acide de Caro. Il est utilisé comme nettoyant pour éliminer les molécules organiques des substrats (wafers de silicium notamment). Il permet également de détruire les cyanures en les transformant en cyanates (mines d'or, eau contaminée...);

– les persulfates d'ammonium, potassium et sodium [6] fabriqués à partir de l'acide peroxodisulfurique. Ils sont très utilisés dans l'industrie des polymères pour amorcer les réactions de polymérisation, dans

le domaine de la cosmétique et en particulier comme décolorant pour les cheveux (*voir figure 3*). On retrouve également des applications dans la fabrication de circuits imprimés ou pour des réactions d'oxydation dans certains procédés.

• Des **persels divers**, comme :

– les perborates dont le perborate de sodium, utilisé notamment dans les produits de nettoyage et de blanchiment;

– les percarbonates dont le percarbonate de sodium utilisé lui aussi dans les produits de nettoyage.



2. Propriétés physico-chimiques des peroxydes

2.1 Les peroxydes organiques

Les peroxydes organiques se présentent sous forme liquide ou solide. Ils possèdent des propriétés qui varient avec la nature du peroxyde organique, sa concentration dans la préparation, les autres constituants de la préparation et son emballage.

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 aliphatiques ou aromatiques... Quelques composés comme les peroxyacides peuvent présenter un faible pouvoir oxydant.

Pour pallier leur grande instabilité et limiter les risques associés, les peroxydes organiques sont souvent commercialisés dilués :

- soit en solution dans un solvant ayant une température d'ébullition inférieure à 150 °C ;
- soit en mélange avec un liquide de point d'ébullition élevé (supérieur à 150 °C), appelé flegmatissant (comme l'isodécane ou des huiles minérales par exemple) ;
- soit en mélange avec un corps solide pulvérulent chimiquement inerte (carbonate de calcium, silice) ;
- soit en solution aqueuse à différents pourcentages.

L'addition de ces composés permet de diminuer la sensibilité aux chocs du peroxyde et

permet d'augmenter le point d'éclair. Cependant il n'a qu'une influence négligeable sur la stabilité chimique.

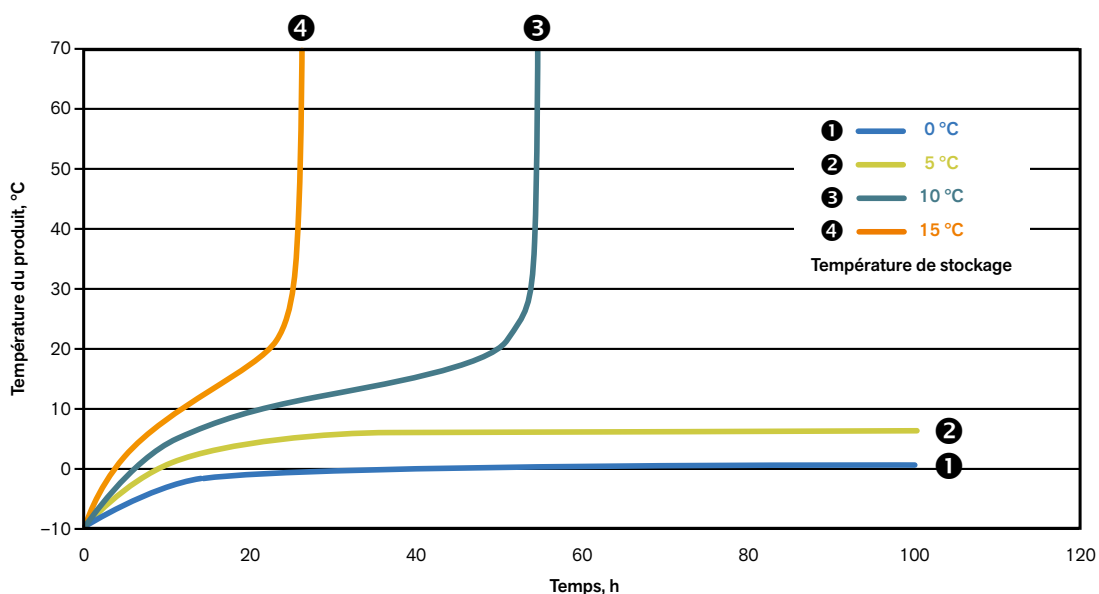
2.1.1 Décomposition

Sensibilité à la chaleur

Les peroxydes organiques se décomposent spontanément sous l'action de la chaleur. Cette décomposition étant exothermique, si la dissipation d'énergie par échange avec l'extérieur n'est pas suffisante, il y a une autoaccélération du phénomène.

La température minimale à partir de laquelle le phénomène de décomposition du produit dans son emballage s'accélère est appelée température de décomposition autoaccélérée (TDAA ou SADT en anglais). Cette température dépend du produit, de sa concentration, du diluant utilisé, et aussi de l'emballage (type, dimensions, isolation). La TDAA est donnée dans la FDS pour l'emballage standard. Dans tous les cas, un produit stocké à une température supérieure à sa TDAA présentera une décomposition autoaccélérée au bout d'un temps relativement court (de quelques heures à quelques dizaines d'heures au maximum) (*voir figure 4 page suivante*).

Une vigilance particulière doit être portée à certains peroxydes qui sont stables à la température ambiante à l'état solide mais se décomposent



■ Figure 4. Exemple de décomposition d'un peroxyde organique avec une TDAA de 10 °C

rapidement à cette température lorsqu'ils sont en solution. Il faut alors conserver ces solutions sous température contrôlée.

■ Sensibilité à la contamination

L'instabilité d'un peroxyde peut être augmentée lorsqu'il est contaminé par un autre produit chimique. Par exemple, de très faibles quantités de sels métalliques (rouille par exemple), d'amines, d'acides ou de bases peuvent catalyser et accélérer la décomposition exothermique des peroxydes. La sensibilité à la contamination peut être très différente selon la nature du peroxyde organique. Les hydroperoxydes sont notamment très sensibles à la contamination.

Dans certains cas, cette contamination est exploitée pour diminuer intentionnellement la température de décomposition lors d'une réaction de polymérisation radicalaire. On parle alors d'accélérateur de polymérisation. Des précautions devront être prises pour éviter tout contact direct entre des peroxydes et des accélérateurs de polymérisation (sels de cobalt, amines aromatiques principalement) en dehors du milieu réactionnel.

■ Sensibilité aux actions mécaniques (choc, friction)

La décomposition violente d'un peroxyde peut également survenir suite à un frottement ou à un

choc, l'apport brutal d'énergie conduisant à une élévation de température localisée du produit.

De façon générale, les peroxydes organiques dans leur emballage de transport sont peu sensibles aux actions mécaniques. Il convient d'être vigilant sur ce point dès lors que le peroxyde est sorti de son emballage.

Il faut également être très prudent lors de la cristallisation des peroxydes en solution. L'évaporation du solvant ou le stockage à une température proche de la température de cristallisation peuvent entraîner la formation de précipités solides pouvant présenter des propriétés explosives en raison de leur sensibilité aux chocs. Il est donc important de vérifier les températures de stockage minimales dans les FDS afin d'éviter toute cristallisation du produit à basse température.

2.1.2 Inflammabilité/explosivité

Les peroxydes organiques sont des produits combustibles même s'ils sont souvent difficiles à enflammer. En effet, les points éclair sont élevés pour la majorité des peroxydes organiques mais ils brûlent vigoureusement une fois enflammés. Leur caractère inflammable peut également augmenter lors de leur décomposition car les vapeurs générées peuvent être inflammables.

Quelques rares peroxydes organiques liquides (peroxyde de di-tert-butyle et peroxyde de

di-tert-amyle notamment) ont un point d'éclair bas lié à une tension de vapeur élevée. De ce fait, ils sont susceptibles de s'enflammer au contact d'une source d'inflammation (flamme, étincelles, surface chaude...). Ils sont en revanche très stables thermiquement avec une TDAA élevée.

Si la réaction de décomposition du peroxyde s'emballé, il peut y avoir une « explosion thermique ». Son intensité varie selon les produits, leur concentration et leur confinement éventuel. Il peut également y avoir une explosion dite secondaire lorsque les vapeurs dégagées lors de la décomposition forment un nuage explosible (comme pour les liquides inflammables).

2.2 Les peroxydes inorganiques

Comme les peroxydes organiques, les peroxydes inorganiques se présentent sous forme liquide ou solide. Pour pallier leur grande instabilité et limiter les risques associés, les peroxydes inorganiques sont souvent commercialisés dilués. Dans le cas du peroxyde d'hydrogène (*voir encadré*), la dilution est faite dans l'eau et des stabilisants (chélatants) peuvent être ajoutés pour neutraliser de petites quantités d'impuretés.

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, miscible à l'eau. Il est en revanche 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 ₂ O 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

H₂O₂ est un oxydant fort et il se décompose sous l'action de la lumière, de la chaleur ou d'une impureté... selon la réaction suivante :



Suivant leur titre, les solutions aqueuses de peroxyde d'hydrogène pourront être classées comburantes (pour des concentrations supérieures à 50 %) et le risque d'incendie sera d'autant plus grand que la solution sera concentrée.

Propriétés toxicologiques

Les solutions concentrées provoquent des lésions graves de la peau et des yeux et une importante irritation des muqueuses digestives et respiratoires. L'exposition répétée se traduit par des anomalies de coloration de la peau et un blanchiment des cheveux. On ne dispose pas de donnée sur d'éventuels effets cancérogènes ou sur la fonction de reproduction.

Propriétés écotoxicologiques

Composé classé non dangereux pour l'environnement aquatique :

- PNEC_{aquatique} : 10 µg/l
- PNEC_{microorganismes} : 4,66 mg/l
- PNEC_{sol} : 1,19 µg/kg poids sec

(PNEC = Predicted No Effect Concentration, ou concentration sans effet prévisible)

2.2.1 Décomposition

On retrouve comme pour les peroxydes organiques les dangers liés à une décomposition accélérée par la chaleur ou par des impuretés. On peut rajouter pour le peroxyde d'hydrogène une décomposition accélérée par un pH basique notamment, par de nombreux solvants organiques ou par des rayonnements UV.

2.2.2 Inflammabilité/explosivité

Contrairement aux peroxydes organiques, les peroxydes inorganiques ne sont pas inflammables mais sont des oxydants puissants et peuvent être comburants, c'est-à-dire qu'ils peuvent entraîner, par réaction avec un corps combustible, la combustion de ce dernier. Les dangers associés aux comburants sont :

- l'accélération de la propagation du feu et l'augmentation de son intensité ;
- l'inflammation spontanée de combustibles (dite auto-inflammation) en l'absence d'une source d'inflammation. La chaleur de l'air ambiant suffit.

■ 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 sodium (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 et la projection d'une partie du mélange, ce qui a 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 a augmenté, 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 dibenzoyl 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.
- Pour une réaction de polymérisation, un monomère a été mélangé dans un récipient à du peroxyde de dilauroyle dissous dans un solvant. Contrairement aux consignes de sécurité, le récipient n'a pas été refroidi. La réaction s'est emballée et a provoqué l'éclatement 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 %.



3. Effets des peroxydes sur la santé

Les peroxydes induisent avant tout des effets irritants ou corrosifs 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 [3, 5, 7] ont également été décrits avec de nombreux peroxydes, de même que des effets phototoxiques¹. Les risques d'effets irritants pour la peau apparaissent de façon notable en cas de contact prolongé avec des solutions aqueuses de peroxyde d'hydrogène de concentration supérieure à 6 %.

La toxicité générale des peroxydes est, quant à elle, globalement 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. Il est à noter cependant que des cas d'intoxications graves voire mortelles ont été rapportés en cas d'ingestion de certains composés (ingestion accidentelle de peroxyde de méthyléthylcétone chez les carrossiers-peintres automobiles) [8].

La cancérogénicité des peroxydes a fait l'objet d'études, mais les résultats obtenus à ce jour ne sont pas concluants. Le Centre international de recherche sur le cancer (Circ) a classé le peroxyde de dibenzoyl, de dilauroyl et d'hydrogène dans le groupe 3 (inclassables quant à leur cancérogénicité pour l'humain). Des peroxydes ont cependant

montré un effet activateur sur des tumeurs cutanées induites par une substance cancérogène [3].

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 ceux-ci. Il est donc important de se reporter à l'étiquette et à la FDS du produit que l'on manipule pour connaître ses dangers. En cas d'exposition accidentelle, le centre antipoison devra être contacté.

■ Persulfates et sensibilisation

Les principaux persulfates utilisés sont ceux de potassium, d'ammonium et de sodium. Les deux premiers sont notamment classés sensibilisants de catégorie 1 pour la peau et pour les voies respiratoires par le règlement CLP [6]. Le persulfate de sodium ne possède pas de classification harmonisée mais a fait l'objet d'autoclassifications nombreuses par les fabricants comme sensibilisant de catégorie 1 pour la peau et pour les voies respiratoires également. Ces persulfates comme cités précédemment sont utilisés pour des réactions de polymérisation, de la fabrication de circuits imprimés, dans le secteur de la coiffure... C'est d'ailleurs principalement dans le secteur de la coiffure que l'on retrouve de nombreuses pathologies respiratoires (asthme) liées aux persulfates. L'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (Anses) a étudié les options réglementaires pour réduire les expositions [9]. Seule une évolution du règlement relatif aux produits cosmétiques permettrait de restreindre l'usage des persulfates dans les produits de coiffure. L'information des professionnels sur ce sujet est donc primordiale.

1. Se dit d'effets irritants, allergisants, voire toxiques qui ne se manifestent que lorsque le sujet est exposé à la lumière.



4. Dangers des peroxydes pour l'environnement

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 est à noter que certains peroxydes sont classés dangereux pour l'environnement du fait de leur toxicité pour le milieu aquatique et sont donc étiquetés en tant que tels. De façon générale, les peroxydes sont des composés réactifs qui s'hydrolysent en formant des acides. La toxicité des

peroxydes chez la daphnie et le poisson peut notamment être estimée à partir du coefficient de partage n-octanol/eau ($\log K_{ow}$). Il permet de rendre compte de la tendance de la molécule à s'accumuler dans les membranes biologiques des organismes vivants. Plus il est élevé, plus le risque de bioaccumulation est important.

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



5. Réglementation

5.1 Règlement CLP et peroxydes [10]

Les règles de classification, d'étiquetage et d'emballage des substances et mélanges dangereux sont définies par le règlement CLP (règlement (CE) n° 1272/2008 modifié).

L'étiquetage est la première source d'information sur les dangers pour l'homme et pour l'environnement d'un produit. L'étiquette doit donc être complète, claire et concise. Elle doit notamment comporter, en plus des éléments d'identification du produit et de son fournisseur, les éléments de communication sur sa classification : pictogrammes de danger, mention d'avertissement, mentions de danger et conseils de prudence.

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 sur le produit (conditions de manipulation, de stockage, les mesures d'urgences en cas de dispersion accidentelle...) bien plus détaillées.

Les peroxydes organiques possèdent une classe de danger spécifique dans le règlement CLP. Les peroxydes inorganiques sont eux classés pour

leurs propriétés comburantes dans les classes de danger liquide ou solide comburant. D'autres classifications (inflammabilité, corrosivité...) peuvent s'ajouter en complément selon les propriétés du peroxyde considéré. À noter que les peroxydes organiques ne sont jamais classés explosibles ni comme substances ou mélanges autoréactifs.

5.1.1 Classification et étiquetage des peroxydes organiques [11]

Le règlement CLP définit une classe de danger dédiée aux peroxydes organiques. Cette classe présente la particularité de ne pas être basée sur une propriété intrinsèque mais de viser une famille de substances de même structure chimique pouvant avoir des propriétés différentes.

La classe des peroxydes organiques est divisée en sept catégories de danger (type A à G) (*tableau 2 page suivante*). La classification au sein de l'une ou l'autre des sept catégories de danger est fonction des résultats d'essais des épreuves du manuel d'épreuves et de critères des Nations Unies [10]. Les essais sont réalisés de manière à examiner différentes propriétés des peroxydes organiques à la fois dans leur emballage et hors de celui-ci (propriétés détonantes, réaction au chauffage sous confinement...).

Tableau 2. Éléments d'étiquetage des peroxydes organiques selon leur classification (règlement CLP)








Classification	Catégories de danger	Type A	Type B	Types C et D	Types E et F	Type G
	Codes de classe	Org. Perox. A	Org. Perox. B	Org. Perox. C et D	Org. Perox. E et F	Org. Perox. G
Étiquetage	Pictogramme de danger					Aucun élément d'étiquetage attribué à cette catégorie de danger
	Mention d'avertissement	Danger	Danger	Danger	Attention	
	Mentions de danger	H240 : Peut exploser sous l'effet de la chaleur	H241 : Peut s'enflammer ou exploser sous l'effet de la chaleur	H242 : Peut s'enflammer sous l'effet de la chaleur	H242 : Peut s'enflammer sous l'effet de la chaleur	
	Conseils de prudence	P210 P234 P235 P240 P280 P370+P372 +P380+P373 P403 P410 P411 P420 P501	P210 P234 P235 P240 P280 P370+ P380 +P375+[P378] P403 P410 P411 P420 P501	P210 P234 P235 P240 P280 P370+ P378 P403 P410 P411 P420 P501	P210 P234 P235 P240 P280 P370+ P378 P403 P410 P411 P420 P501	

Tableau 3. Éléments d'étiquetage des peroxydes inorganiques selon leur classification (règlement CLP)

Classification	Catégorie 1	Catégorie 2	Catégorie 3
Pictogramme de danger			
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
Conseils de prudence	P210 P220 P280 P283 P306+P360 P371+P380+P375 P370+P378 P420 P501	P210 P220 P280 P370+P378 P501	P210 P220 P280 P370+P378 P501

5.1.2 Classification et étiquetage des peroxydes inorganiques du fait de leurs propriétés comburantes

Les peroxydes inorganiques sont notamment classés dans les classes de danger des liquides ou des solides comburants, de catégorie 1, 2, 3 (tableau 3 page précédente). La classification est basée sur les résultats des épreuves du manuel d'épreuves et de critères des Nations Unies [10].

5.2 Réglementation ICPE (installations classées pour la protection de l'environnement)

Les établissements et exploitations industrielles où des produits chimiques sont stockés et manipulés peuvent avoir des impacts sur l'environnement (pollution de l'eau, de l'air, des sols...) et présenter des risques (incendie, explosion...). Pour ces raisons, en fonction des quantités stockées, ils peuvent être classés au titre de la réglementation ICPE et être soumis à des réglementations spécifiques. Les installations visées par la législation sur les ICPE sont énumérées dans une nomenclature qui les soumet à un régime de classement adapté à l'importance des risques ou des inconvénients qu'elles peuvent engendrer [12].

- **Peroxydes organiques** : en fonction des quantités de peroxyde organique stockées, les installations relèvent des rubriques 4420, 4421 et 4422 de la nomenclature des ICPE.
- **Peroxydes inorganiques** : en fonction des quantités de peroxyde inorganique stockées, les installations relèvent des rubriques 4440 et 4441 de la nomenclature des ICPE.

5.3 Réglementation transport

Selon les recommandations de l'organisation des Nations Unies pour le transport des matières dangereuses qui sont la base de la réglementation européenne pour le transport, les peroxydes organiques sont en classe 5.2 et les peroxydes inorganiques en classe 5.1, matières comburantes.

Les peroxydes commerciaux sont mis sur le marché dans des emballages agréés pour le transport, généralement des bidons en polyéthylène, des fûts, des GRV (grands récipients vrac) ou des citernes agréées par les autorités compétentes.



Matières comburantes

Peroxydes organiques

Figure 5. Étiquettes de danger ADR pour les matières comburantes et les peroxydes organiques



6. Mesures de prévention

Les mesures de prévention décrites dans ce chapitre ont pour objet de donner des bonnes pratiques pour le stockage et la manipulation de peroxydes au-delà des dispositions réglementaires. Elles sont donc complémentaires à la réglementation, notamment dans le cas des installations classées pour l'environnement (ICPE) pour lesquelles une réglementation spécifique s'applique.

6.1 Stockage [13, 14]

Comme pour tout stockage de produits chimiques :

- l'accès au stockage doit être contrôlé et réservé au personnel formé ;
- le stockage doit être rangé et propre ;
- il est interdit d'y introduire de la nourriture, des boissons ou d'y fumer.

En plus de ces bonnes pratiques générales, certaines bonnes pratiques propres aux stockages de peroxydes sont à mettre en œuvre.

6.1.1 Conception de la zone de stockage

Le stockage de peroxydes doit se faire dans un bâtiment spécifique, éloigné des ateliers, des autres zones de stockage et des axes de circulation. Des exceptions peuvent être faites si

l'évaluation des risques conclut à un risque faible (petites quantités de peroxyde, stables sur une large plage de température, ininflammables). Dans ce cas, un stockage classique, isolé et loin des accès (entrée/sortie et sorties de secours) du bâtiment peut être suffisant. Les exceptions sont à évaluer au cas par cas à l'aide des données indiquées par le fournisseur dans la FDS.

Les bâtiments dédiés au stockage de peroxydes doivent :

- comporter une surface soufflable pour permettre l'évacuation d'une surpression ;
- être conçus en matériaux permettant une tenue au feu 1 h afin de permettre une intervention en cas d'incendie à proximité (évacuation des produits, arrosage...);
- disposer d'un système de protection contre la foudre ;
- disposer de moyens de lutte contre l'incendie adaptés (*voir chapitre 8*) : prévoir une réserve de matériau absorbant inerte à proximité du bâtiment, ainsi que des extincteurs (les mieux adaptés sont les extincteurs à eau pulvérisée avec additifs), un robinet d'incendie armé ou une bouche/poteau incendie... À l'intérieur d'un bâtiment de stockage, un dispositif d'extinction automatique d'incendie (type sprinkler ou dispositif d'arrosage associé à un détecteur et une alarme) est recommandé. Les eaux d'extinction sont évacuées vers une rétention déportée ;
- disposer d'une ventilation permanente.

Tout stockage doit se faire à l'abri de sources d'énergies pouvant accélérer la décomposition

du peroxyde. Il faut donc éviter d'exposer des peroxydes au rayonnement solaire, flammes, étincelles ou objets très chauds.

Pour éviter toute accumulation d'électricité statique, les équipements électriques et non électriques doivent être mis à la terre. Les vêtements de travail ou équipements de protection individuelle (EPI) (notamment chaussures, pantalon, veste) doivent être antistatiques.

La zone de stockage doit être signalée par des panneaux comportant les pictogrammes appropriés en fonction des produits stockés et munie d'affiches d'interdiction de sources d'inflammations (flammes, surface chaude, étincelles...).

6.1.2 Contrôle de la température

Il est recommandé d'avoir au moins un système de mesure de température avec une alarme de dépassement du seuil établi permettant une prise en compte immédiate du problème.

Dans le cas d'un stockage réfrigéré ou de maintien en température, il est recommandé de l'équiper d'un deuxième système de mesure de température avec alarme, indépendant du premier. Des mesures doivent être mises en place pour pallier une défaillance du système de réfrigération (groupe de réfrigération de secours, capacité de stockage temporaire...).

T_1 , température de première alerte, est la température maximale de stockage pour des peroxydes emballés et stockés dans leurs emballages de transport. T_1 est fonction de la TDAA des produits stockés et est associée à une marge de sécurité. Pour des raisons de maintien de la qualité dans le temps, les producteurs de peroxydes peuvent être amenés à recommander des températures de stockage inférieures aux températures maximales indiquées ci-dessous :

- si $TDAA > 35\text{ °C}$, $T_1 = TDAA - 10\text{ °C}$;
- si $TDAA > 20\text{ °C}$ et $\leq 35\text{ °C}$, $T_1 = TDAA - 15\text{ °C}$;
- si $TDAA \leq 20\text{ °C}$, $T_1 = TDAA - 20\text{ °C}$;
- pour les produits de TDAA supérieure ou égale à 50 °C et ne nécessitant pas de régulation de température pour le transport, la température maximale de stockage est de 35 °C .

Lorsque le peroxyde ou la préparation est susceptible de se solidifier, même partiellement, ou de présenter une ségrégation de phase sous l'effet



Figure 6. Exemple de bâtiment de stockage dédié aux peroxydes

d'une baisse de la température, la cellule ou le bâtiment de stockage doit être maintenu(e) à une température minimale permettant d'éviter ces phénomènes.

T_2 est la température d'urgence. Lorsqu'elle est dépassée dans la zone de stockage ou durant le transport du peroxyde, il faut immédiatement prendre des mesures d'urgence (transfert des peroxydes vers un autre stockage, refroidissement du stockage...). T_2 est également définie en fonction de la TDAA comme suit :

- si $TDAA > 35\text{ °C}$, $T_2 = TDAA - 5\text{ °C}$;
- si $TDAA > 20\text{ °C}$ et $\leq 35\text{ °C}$, $T_2 = TDAA - 10\text{ °C}$;
- si $TDAA \leq 20\text{ °C}$, $T_2 = TDAA - 10\text{ °C}$;
- pour les produits de TDAA supérieure ou égale à 50 °C et ne nécessitant pas de régulation de température pour le transport, la température d'urgence est de 40 °C .

6.1.3 Organisation du stockage

Les peroxydes doivent être stockés séparément de tout autre produit chimique et les peroxydes organiques seront séparés des peroxydes inorganiques.

Avant d'accepter un arrivage de peroxydes dans le local de stockage, il est essentiel de vérifier l'étiquetage des lots et de s'assurer de l'absence de fuites ou de défauts au niveau des récipients (choc, déformation...).

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 être connues de toute personne amenée à y pénétrer et affichées de manière visible à l'entrée du local.

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 ».

La manipulation et le transfert de peroxydes doivent se faire en dehors du local de stockage.

6.1.4 L'emballage des peroxydes

Il faut, dans la mesure du possible, conserver un peroxyde dans son emballage d'origine. En cas de nécessité de transvasement, s'assurer que le matériau du nouvel emballage est compatible avec la nature du peroxyde.

Pour les peroxydes organiques, les matériaux compatibles sont les aciers inoxydables, le polyéthylène et les polymères fluorés.

Pour les peroxydes inorganiques, il convient de se référer à la FDS afin de définir les matériaux compatibles au cas par cas. Dans le cas du peroxyde d'hydrogène, les aciers inoxydables et l'aluminium sont compatibles. Les polymères fluorés et le polyéthylène le seront pour des concentrations inférieures à 50 %.

Un orifice de respiration ou une soupape de surpression doit exister sur les récipients pour éviter une surpression et permettre le dégagement des gaz de décomposition (oxygène pour le peroxyde d'hydrogène et dioxyde de carbone pour la plupart des peroxydes organiques).

6.2 Manipulation

6.2.1 Température

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'impacter, d'ouvrir brutalement le récipient et, bien entendu, de le chauffer. De tels cristaux peuvent aussi se former si un peroxyde organique est refroidi en dessous des températures recommandées. Il faut alors placer avec prudence le récipient dans des conditions normales et attendre la dissolution des cristaux.

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

6.2.2 Opérations

Il convient de n'apporter sur le lieu de travail que la quantité minimale de peroxyde nécessaire à la manipulation.

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.

Afin de limiter la décomposition du produit, tout contact doit être évité entre les peroxydes et l'acier ordinaire, le cuivre, les alliages de cuivre ou de zinc, le caoutchouc synthétique ou naturel, les sels de métaux de transition (Fe, Co, Ni, Cu...).

De violentes réactions peuvent avoir lieu entre des peroxydes organiques et des pigments ou des solvants par exemple. Le peroxyde de méthyléthylcétone et le peroxyde de cyclohexanone peuvent notamment réagir et former des produits explosifs une fois mélangés à de l'acétone. Il convient donc de ne pas mélanger les peroxydes avec d'autres produits sans une analyse détaillée des conséquences potentielles.

Lors d'une polymérisation, des accélérateurs de polymérisation 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'accélérateur à la résine, d'homogénéiser, puis d'ajouter le peroxyde. 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 réduite au minimum. Si l'exposition ne peut pas être supprimée, il faut envisager en priorité 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 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. Le tableau 4 répertorie différentes valeurs limites d'exposition professionnelle attribuées à certains peroxydes [15].

6.2.3 Matériels

Le matériel et les installations (canalisations, stockages intermédiaires...) utilisés lors de la manipulation des peroxydes doivent être propres, en matériaux compatibles et dédiés aux peroxydes.

Lors du choix des systèmes de transfert et de dosage (pompes par exemple), il faudra veiller à utiliser les équipements limitant le risque d'échauffement et de friction. Les pompes volumétriques sont par exemple préférées aux pompes centrifuges.

La filtration de solutions de peroxyde n'est pas recommandée car cela peut concentrer les impuretés.

6.2.4 Nettoyage

Les installations ayant contenu des peroxydes doivent pouvoir être vidées et nettoyées. Il est recommandé de minimiser les longueurs de canalisation pour éviter tout emprisonnement de liquide.

En cas d'arrêt prolongé de l'activité, les canalisations doivent être vidangées et nettoyées de façon à éliminer toute trace de peroxyde.

Si une certaine quantité de peroxyde est répandue malencontreusement en dehors de l'emballage, il faut immédiatement procéder au nettoyage et à la décontamination de la zone concernée.

Le nettoyage des installations doit être fait avec des produits compatibles. Un produit de choix est l'isodécane ou un alcane lourd équivalent. En revanche, l'acétone par exemple est à proscrire car elle est susceptible de réagir violemment avec certains peroxydes.

Tableau 4. Valeurs limites d'exposition professionnelle attribuées à certains peroxydes

Peroxyde	N° CAS	VLEP-CT	VLEP-8h	Fiche toxicologique INRS(*)
Peroxyde d'hydrogène	7722-84-1		1,5mg/m ³ (France – valeur admise)	FT n° 123
Acide peracétique	79-21-0	1,24 mg/m ³ (USA)		FT n° 239
Peroxyde de dibenzoyl	94-36-0		5 mg/m ³ (France – valeur admise)	FT n° 33
Peroxyde de méthyléthylcétone	1338-23-4	1,5 mg/m ³ (France – valeur admise)		FT n° 50
Persulfate d'ammonium	7727-54-0		0,1 mg/m ³ (USA)	FT n° 260
Persulfate de potassium	7727-21-1		0,1 mg/m ³ (USA)	FT n° 260
Persulfate de sodium	7775-27-1		0,1 mg/m ³ (USA)	FT n° 260

(*) Les fiches toxicologiques sont disponibles sur le site internet www.inrs.fr.

6.3 Équipements de protection individuelle (EPI)

Lorsque les mesures de protection collective ne sont pas suffisantes ou impossibles à mettre en place, le port d'EPI est indispensable.

Pour la protection cutanée, il sera nécessaire de porter des vêtements couvrants appropriés aux risques chimique et électrostatique, des lunettes de sécurité et des gants de protection adaptés. Les gants en nitrile seront généralement les plus résistants, mais d'autres pourront convenir selon le type de peroxyde. La fiche de données de sécurité devrait permettre de choisir les EPI adéquats. En cas d'éclaboussures, il convient de nettoyer les équipements immédiatement, pour éliminer le peroxyde. Un tissu (vêtement, chiffon) imprégné de peroxyde s'enflamme facilement dès lors qu'il est sec.



7. Déversements accidentels et traitement des déchets

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. Les déchets de peroxydes organiques et inorganiques doivent être traités séparément.

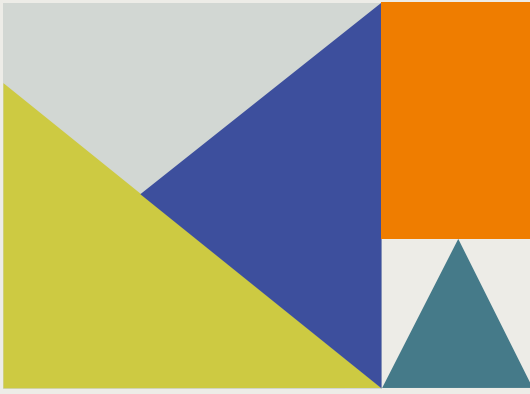
Pour les peroxydes liquides, on doit utiliser une matière inerte et incombustible qui absorbera le peroxyde liquide : vermiculite, perlite, etc., que l'on mouillera ensuite avec de l'eau. Les résidus seront ensuite stockés dans un sac fermé en polyéthylène. Pour ce qui est des peroxydes solides ou en pâte, il faut d'abord les étendre avec de l'eau puis les absorber comme pour les peroxydes liquides. Les instruments éventuellement utilisés pour récupérer ces peroxydes devront être en polyéthylène ou polypropylène, afin de ne pas créer d'étincelle. Il faut ensuite nettoyer la zone contaminée à grande eau. 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.

À noter que le peroxyde de benzoyle sec est un explosif puissant, sensible au choc et à la friction. Tout résidu de ce produit doit impérativement être mélangé avec de l'eau et donc maintenu humide en vue de son élimination.

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.

En attendant leur élimination, les déchets de peroxydes sont stockés dans un local isolé des ateliers de travail dans les mêmes conditions qu'un stockage classique de peroxyde (*voir chapitre 6.1*).



8. Lutte contre l'incendie

Afin d'assurer avant tout la sécurité des personnes, tout départ d'incendie doit être rapidement détecté afin que le personnel puisse évacuer les locaux le plus tôt possible. Par ailleurs, tout départ d'incendie doit être rapidement et efficacement combattu. Pour ce faire, des moyens d'extinction (extincteur, robinet d'incendie armé, système d'extinction automatique...) adaptés sont régulièrement répartis dans les locaux (*voir chapitre 6.1.1*).

Des procédures particulières doivent être élaborées afin de pouvoir mettre les peroxydes en sécurité (éloignement, arrosage...) en cas d'incendie à proximité.

L'eau est le moyen d'extinction le mieux adapté pour un feu de peroxydes. L'ajout d'additifs permet de couvrir des types de feux plus importants, notamment en cas de propagation à d'autres

combustibles situés à proximité. Une fois le feu éteint, il faut de toute façon asperger la zone avec de l'eau, afin d'éviter un réallumage.

Le personnel d'intervention en cas d'incendie doit être formé à appliquer les procédures spécifiques à ce type de produit, à utiliser les moyens d'extinction et disposer, le cas échéant, d'équipements de protection adaptés (vêtements de protection, appareils de protection respiratoires isolants...).

Les services de secours extérieurs doivent être informés des risques présentés par les peroxydes présents sur site et disposer des FDS.

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, tel que le carbonate de sodium anhydre, le sable sec ou le ciment pour recouvrir le foyer de l'incendie.

Bibliographie



Les documents publiés par l'INRS sont disponibles sur www.inrs.fr.

Documents cités dans la brochure

- [1] *La fiche de données de sécurité*, INRS, ED 6483.
- [2] *Identification et manipulation des composés peroxydables*, INRS, ND 2163.
- [3] *Peroxyde de dibenzoyl*, coll. «Fiches toxicologiques de l'INRS», n° 33.
- [4] *Acide peracétique*, coll. «Fiches toxicologiques de l'INRS», n° 239.
- [5] *Peroxyde d'hydrogène et solutions aqueuses*, coll. «Fiches toxicologiques de l'INRS», n° 123.
- [6] *Persulfate d'ammonium, persulfate de potassium, persulfate de sodium*, coll. «Fiches toxicologiques de l'INRS», n° 260.
- [7] *Peroxyde de méthyléthylcétone commercial*, coll. «Fiches toxicologiques de l'INRS», n° 50.
- [8] *Toxicologie médicale professionnelle et environnementale*, Testud F., Éditions Eska.
- [9] Avis de l'Anses relatif à l'analyse des options de gestion réglementaires des persulfates de potassium, d'ammonium et de sodium dans le cadre de Reach, mars 2019.

- [10] *Memento du règlement CLP*, INRS, ED 6207.
- [11] *Peroxydes organiques*, Ineris.
- [12] Page <https://aida.ineris.fr/thematiques/44xx-substances-melanges-autoreactifs-pyrophoriques-comburants-peroxydes-organiques>
- [13] *Le stockage des produits chimiques au laboratoire*, INRS, ED 6015.
- [14] *Stockage et transfert des produits chimiques dangereux*, INRS, ED 753.
- [15] Base de données INRS *Valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP) – Substances chimiques*.

Autres documents

- Médard L., *Les explosifs occasionnels*, vol. 1 : Propriétés, vol. 2 : Monographies, Éd. Lavoisier, coll. « Technique et documentation », 1987.
- Mc Kenzie J., *Hydrogen peroxide without accidents*. *Chemical Engineering (USA)*, 1990, 97, 6, p. 84.
- *Safety and handling of organic peroxides – The Society of the Plastics Industry*, OPPSD Bulletin AS-109, 2012.
- *Hydrogen peroxide bulk storage guideline – Peroxygens a sector group of CEFIC*, mars 2021.



Toutes les publications de l'INRS sont téléchargeables sur www.inrs.fr

Pour commander les publications de l'INRS au format papier

Les entreprises du régime général de la Sécurité sociale peuvent se procurer les publications de l'INRS à titre gratuit auprès des services prévention des Carsat/Cramif/CGSS.

Retrouvez leurs coordonnées sur www.inrs.fr/reseau-am

L'INRS propose un service de commande en ligne pour les publications et affiches, payant au-delà de deux documents par commande.

Les entreprises hors régime général de la Sécurité sociale peuvent acheter directement les publications auprès de l'INRS en s'adressant au service diffusion par mail à service.diffusion@inrs.fr

Cette brochure a pour objet de fournir aux employeurs, aux chargés de sécurité, aux responsables du stockage, au personnel de laboratoire, et plus généralement à toute personne appelée à les utiliser, des informations relatives aux dangers des peroxydes et sur les principales précautions à prendre lors de leur mise en œuvre.



Institut national de recherche et de sécurité
pour la prévention des accidents du travail
et des maladies professionnelles
65, boulevard Richard-Lenoir 75011 Paris
Tél. 01 40 44 30 00 • info@inrs.fr

Édition INRS ED 6539

1^{re} édition | octobre 2024 | ISBN 978-2-7389-2923-5 | Disponible uniquement au format web

L'INRS est financé par la Sécurité sociale
Assurance maladie - Risques professionnels