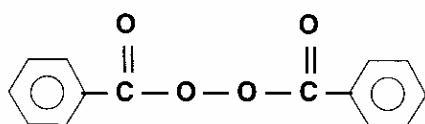


Peroxyde de dibenzoyle

Note établie par les services techniques et médicaux de l'INRS



Numéro CAS
N° 94-36-0

Numéros CE
Index N° 617-008-00-0
EINECS N° 202-327-6

Synonyme
Peroxyde de benzoyle



Xi - Irritant



E - Explosif

PEROXYDE DE DIBENZOYLE (*)

- R 2 - Risque d'explosion par le choc, la friction, le feu ou d'autres sources d'ignition.
 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 des produits facilement oxydables et des accélérateurs de polymérisation.
 S 36/37/39 - Porter un vêtement de protection approprié, des gants et un appareil de protection des yeux/du visage.
 202-327-6 - Etiquetage CE.

CARACTÉRISTIQUES

Utilisation [1 à 3]

- Industries des matières plastiques, résines et élastomères : initiateur de polymérisation pour le styrène, l'acétate de vinyle, les acryliques... ; durcisseur pour les résines de polyesters insaturés et pour les élastomères silicones.
- Industries alimentaires : agent de blanchiment pour la farine, le lait destiné à certains fromages, les huiles, les cires.
- Industrie pharmaceutique : agent thérapeutique pour l'acné.

Propriétés physiques [1 à 4]

Le peroxyde de dibenzoyle pur se présente sous la forme de cristaux blancs qui ont une odeur faible ressemblant à celle du benzaldéhyde.

Le peroxyde de dibenzoyle est très peu soluble dans l'eau et dans le méthanol, peu soluble dans l'éthanol et le sulfure de carbone, soluble dans l'oxyde de diéthyle, les cétones, les esters, les hydrocarbures chlorés et aromatiques.

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes :

Masse molaire : 242,22

Point de fusion : 103-105 °C (avec décomposition explosive au-dessus de 105 °C)

Densité à 25 °C : 1,334

Tension de vapeur à 20 °C : inférieure à 0,13 kPa

Chaleur de combustion à volume constant : 1 552 kcal/mole

Température d'auto-inflammation : 80 °C

En raison de sa nature explosive, le peroxyde de dibenzoyle est rarement com-

mercialisé à l'état pur ; il est livré généralement sous forme de mélanges avec des substances flegmatisantes tels que :

- poudre à 75-80 % de peroxyde de dibenzoyle humidifié avec de l'eau ;
- pâtes à 25-55 % de peroxyde dispersé dans des plastifiants tels que les phtalates de diméthyle, de dibutyle ou de dioctyle, le phosphate de tritolyte ou des huiles silicones ;
- poudres à 30-40 % de peroxyde mélangé à des sels inorganiques (sulfate de calcium, phosphate de magnésium, chlorure de sodium) ou à des substances inertes (amidon).

Propriétés chimiques [1, 2, 5, 6]

Le peroxyde de dibenzoyle pur se décompose très facilement sous l'action de la chaleur. Très lente à la température ambiante, cette réaction s'accélère au-dessus de 45 °C. Un séjour prolongé à 70-80 °C peut amener une réaction explosive, avec une très forte augmentation de volume (200 fois) et libération d'une fumée blanche formée de dioxyde de carbone, d'acide benzoïque, de benzoate de phényle, de triphényles, de biphenyles et de benzène. Au-dessus de 105 °C, la décomposition est immédiate et violente.

Une décomposition violente du peroxyde de dibenzoyle pur peut également se produire sous l'effet d'un choc, d'un frottement, de la lumière solaire ou par contact avec des flammes, des étincelles ou des objets très chauds (cigarettes, surfaces métalliques chauffées...).

Les produits courants du commerce (poudres humidifiées, mélanges avec des matières inertes) se décomposent plus lentement et s'enflamment plus difficilement : l'addition de 5 % d'eau à du peroxyde de dibenzoyle pur suffit à empêcher l'ignition spontanée du produit.

Le peroxyde de dibenzoyle, oxydant hautement réactif, réagit violemment avec un grand nombre de produits chimiques : aci-

(*) Cette étiquette correspond au peroxyde de dibenzoyle pur, forme sous laquelle il est rarement commercialisé.

des organiques et minéraux (notamment l'acide sulfurique concentré), bases fortes, amines, alcools, composés soufrés et, en général, tous les produits facilement oxydables. En raison de son importance pratique, il faut souligner sa réaction violente avec des accélérateurs de polymérisation (diméthylaniline ou autres amines, naphténates ou octoates métalliques...).

La présence de certaines impuretés telles que l'acide benzoïque et l'acide chlorhydrrique dans le peroxyde de dibenzoyle technique rend le produit corrosif vis-à-vis de certains métaux.

Récipients de stockage

Le peroxyde de dibenzoyle en poudre est généralement stocké dans des récipients en papier.

Pour les produits en poudre humide ou en dispersion dans un plastifiant, les matériaux de choix sont le polyéthylène et le verre à condition que celui-ci soit teinté en brun en raison de l'effet catalytique de la lumière solaire.

Méthodes de détection et de détermination dans l'air

Le peroxyde de dibenzoyle n'est pas volatil et, en raison des risques d'incendie et d'explosion qu'il présente, on doit éviter l'accumulation de poussière au poste de travail lorsqu'il est employé sous forme pulvérulente.

Si la recherche du produit dans l'air s'avère toutefois utile, la méthode suivante est proposée : prélèvement sur membrane cellulosique, extraction à l'oxyde de diéthyle et analyse par chromatographie en phase liquide à haute performance [7].

RISQUES

Risques d'incendie [5, 8, 9]

Compte tenu de la grande instabilité et de la forte réactivité du peroxyde de dibenzoyle pur, de nombreux facteurs – physiques ou chimiques – peuvent provoquer des incendies et des explosions lors de son utilisation. Les risques sont moindres avec les produits courants du commerce stabilisés par mélange de la substance pure avec de l'eau ou d'autres diluants inertes.

En cas d'incendie, les agents d'extinction préconisés sont l'eau, le dioxyde de carbone et les poudres ; si l'incendie est important, il est recommandé de déverser de grandes quantités d'eau à partir d'une distance sûre.

Pathologie - Toxicologie

Toxicité expérimentale

Aiguë [4, 10 à 12]

Un certain nombre d'expériences ont été réalisées, sur souris, sur rats et sur

cobayes, pour évaluer la toxicité aiguë du peroxyde de dibenzoyle, mais peu d'entre elles ont été menées selon les protocoles classiquement retenus pour une telle évaluation. Les résultats semblent toutefois montrer une toxicité faible par voie orale chez le rat (DL 50 supérieure à 950 mg/kg pour un auteur, supérieure à 3 900 mg/kg pour un autre) et plus forte par voie intraperitoneale chez la souris (DL 50 comprise entre 200 et 250 mg/kg). Une étude par inhalation a montré l'absence de mortalité chez des rats exposés 4 heures à une forte concentration (19 000 mg/m³) de poussières de peroxyde de dibenzoyle ; on a seulement noté chez ces animaux des difficultés respiratoires, une stimulation puis un ralentissement de l'activité motrice, un strabisme et une stimulation de la sécrétion de la salive et des larmes.

En application cutanée, une dose de 390 mg de produit ne semble pas irritante chez le lapin, même si l'application est réalisée sous bandage occlusif maintenu 4 heures ; en revanche une dose de 1 à 2 g/kg provoque un érythème léger à modéré chez le cobaye et une hyperplasie marquée chez la souris.

L'instillation de 111 mg de poudre à 78 % de peroxyde de dibenzoyle dans l'œil d'un lapin provoque une irritation sévère (opacité de la cornée réversible après 2 jours, rougeur et œdème de la conjonctive qui disparaissent après 7 jours). Aucun de ces signes n'apparaît si un lavage de l'œil est pratiqué 5 minutes après l'instillation.

Chronique [11, 12]

Chez des rats recevant, pendant 120 semaines, une alimentation à base de farine contenant 280 ou 2 800 mg/kg de peroxyde de dibenzoyle, on a noté, par rapport à des témoins recevant une farine exempte de produit, un ralentissement du gain de poids et, à la plus forte dose seulement, un accroissement de l'incidence des atrophies testiculaires. La dose de 28 mg/kg était sans effet. Les conditions de ces expériences ne permettent pas toutefois d'affirmer que ces résultats sont statistiquement significatifs.

Mutagénèse [11, 12]

Le peroxyde de dibenzoyle n'est mutagène dans le test d'Ames ni sur *Saccharomyces cerevisiae*, ni sur *Salmonella typhimurium*, même en présence d'un système d'activation métabolique exogène. *In vivo*, il n'induit pas de mutation dominante létale chez la souris.

En revanche, il inhibe les communications intercellulaires dans certaines cultures de cellules (cellules V 79 du hamster chinois ou kératinocytes de l'épiderme humain) et, après activation métabolique, il augmente la fréquence des échanges de chromatides sœurs dans les cultures de cellules ovarianes de hamster chinois.

Cancérogénèse [11, 12]

Le potentiel cancérogène du peroxyde de dibenzoyle a été étudié chez la souris et chez le rat par administration orale (produit introduit dans l'alimentation des animaux aux doses de 28, 280 ou 2 800 mg/kg) et par injection sous-cutanée (chez la souris, injection unique de 50 mg de produit ; chez le rat, injection unique de 120 mg ou injec-

tion de 2,9 mg, 2 fois par semaine, pendant 12 semaines) ; il a également été étudié chez la souris par application cutanée avec différents protocoles expérimentaux dont 3 visaient à rechercher un rôle éventuel d'initiateur ou de promoteur. L'ensemble des résultats n'apporte pas d'indices suffisants de cancérogénicité. Deux études ont indiqué que le peroxyde de dibenzoyle avait une activité de promoteur vis-à-vis des tumeurs cutanées induites chez la souris par le diméthylbenzanthracène.

Effets sur la reproduction [12]

Les résultats disponibles ne permettent pas d'évaluer les effets du peroxyde de dibenzoyle sur la reproduction chez les mammifères. Chez la poule, une étude a montré que l'injection du produit dans les œufs augmentait l'incidence des morts précoce d'embryons et le taux des malformations.

Toxicocinétique - Métabolisme

Aucune donnée, expérimentale ou humaine, sur l'absorption ou sur le métabolisme du peroxyde de dibenzoyle n'a été publiée.

Toxicité sur l'homme

Aiguë [11]

On a signalé des irritations des yeux, du nez et de la gorge chez des personnes exposées, pour un temps court, à des concentrations de poussières de peroxyde de dibenzoyle allant de 2 à 80 mg/m³, mais la signification de cette observation est limitée par le manque d'informations sur les méthodes analytiques et par la présence simultanée de poussière d'alun ; elle ne fournit pas d'autre part d'élément pour une relation dose-réponse.

Chronique [3, 4, 11, 13]

Une étude réalisée chez des travailleurs employés à la fabrication du peroxyde de dibenzoyle a montré des symptômes neurovégétatifs, des irritations des voies respiratoires, des troubles de la ventilation et des monocytoses. Mais il est vraisemblable que ces manifestations sont dues aux produits de départ de cette production : le chlorure de benzoyle et le dichlorure de carbonyle.

Des dermatoses allergiques ont été observées chez des personnes manipulant le peroxyde de dibenzoyle et chez des personnes traitées pour acné avec des crèmes ou lotions en contenant (chez 1 à 2,5 % de celles-ci). Des études sur volontaires ont confirmé que le contact cutané répété avec le peroxyde de dibenzoyle peut amener chez l'homme une sensibilisation, mais l'incidence de ce phénomène semble faible.

Mutagénèse, cancérogénèse, effets sur la reproduction [12]

Les données disponibles ne permettent pas de se prononcer sur la cancérogénicité pour l'homme du peroxyde de dibenzoyle.

On ne dispose d'aucune donnée relative à la mutagénicité du produit, à ses effets chromosomiques, sa toxicité prénatale ou ses autres effets sur la reproduction.

Valeur limite d'exposition

En France, le ministère du Travail a fixé à 5 mg/m³, la valeur limite de moyenne d'exposition (VME) indicative qui peut être admise dans l'air des locaux de travail.

REGLEMENTATION

Hygiène et sécurité du travail

1° Règles générales de prévention des risques chimiques

– Articles R. 231-54 à R. 231-54-8 du Code du travail.

2° Aération et assainissement des locaux

– Articles R. 232-5 à R. 232-5-14 du Code du travail.

– Circulaire du ministère du Travail du 9 mai 1985 (non parue au J.O.).

– Arrêtés des 8 et 9 octobre 1987 (J.O. du 22 octobre 1987) et du 24 décembre 1993 (J.O. du 29 décembre 1993) relatifs aux contrôles des installations.

3° Prévention des incendies

– Articles R. 232-12 à R. 232-12-22 du Code du travail.

– Décret du 14 novembre 1988 (J.O. du 24 novembre 1988), section V, articles 43 et 44 (installations électriques) et arrêtés d'application.

– Décret du 17 juillet 1978 modifié et arrêtés d'application relatifs au matériel électrique utilisable dans les atmosphères explosives.

4° Valeur limite d'exposition

– Circulaire du ministère du Travail du 13 mai 1987 (non parue au J.O.).

5° Maladies de caractère professionnel

– Articles L. 461-6 et D. 461-1 et annexe du Code de la Sécurité sociale : déclaration médicale de ces affections.

6° Classification et étiquetage

a) du peroxyde de dibenzoyle pur :

• arrêté du 20 avril 1994 (J.O. du 8 mai 1994) qui prévoit la classification suivante :

Explosif R 2

Irritant R 36

Sensibilisant R 43

b) des préparations contenant du peroxyde de dibenzoyle :

• arrêté du 21 février 1990 modifié (J.O. du 24 mars 1990).

7° Entreprises extérieures

– Arrêté du 19 mars 1993 (J.O. du 27 mars 1993) fixant en application de l'article R. 237-8 du Code du travail la liste des

travaux dangereux pour lesquels il est établi par écrit un plan de prévention.

PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT

Installations classées pour la protection de l'environnement. Paris, Imprimerie des Journaux officiels, brochures n° 1001 :

- n° 1211, fabrication ;
- n° 1212, emploi et stockage ;
- arrêté du 15 septembre 1993 relatifs aux dépôts et aux ateliers utilisant des peroxydes organiques ;
- arrêté du 31 mars 1980 portant réglementation des installations électriques des établissements susceptibles de présenter des risques d'explosion ;
- arrêtés du 10 juillet 1990 et du 1^{er} mars 1993 modifiés relatifs aux rejets.

PROTECTION DE LA POPULATION

Décret du 29 décembre 1988 relatif à certaines substances et préparations vénérantes (articles R. 5149 à R. 5170 du Code de la Santé publique) et décret du 29 décembre 1988 relatif à certaines substances et préparations dangereuses (J.O. du 31 décembre 1988) et circulaire du 2 septembre 1990 (J.O. du 13 octobre 1990) :

- détention dans des conditions déterminées ;
- étiquetage (cf. 6°).

TRANSPORT

Se reporter éventuellement aux règlements suivants :

1° Transport par route et chemin de fer

– Transport national, ADR et RID : cette substance doit être déclarée sous l'une des rubriques suivantes :

3102-Peroxyde de dibenzoyle, type B, solide

- | | |
|-------------------------------------|--------------------------|
| • Classe : 5.2 | • Etiquettes : 5.2 et 01 |
| • Chiffre/lettre : 2 ^o b | • Code matière : 3102 |

3104-Peroxyde de dibenzoyle, type C, solide

- | | |
|-------------------------------------|-----------------------|
| • Classe : 5.2 | • Etiquette : 5.2 |
| • Chiffre/lettre : 4 ^o b | • Code matière : 3104 |

3106-Peroxyde de dibenzoyle, type D, solide

- | | |
|-------------------------------------|-----------------------|
| • Classe : 5.2 | • Etiquette : 5.2 |
| • Chiffre/lettre : 6 ^o b | • Code matière : 3106 |

3108-Peroxyde de dibenzoyle, type E, solide

- | | |
|-------------------------------------|-----------------------|
| • Classe : 5.2 | • Etiquette : 5.2 |
| • Chiffre/lettre : 8 ^o b | • Code matière : 3108 |

2° Transport par air

– IATA.

3° Transport par mer

– IMDG.

RECOMMANDATIONS [1, 3, 14, 15]

Principalement en raison du danger d'incendie et d'explosion qu'il présente, des mesures de prévention sévères s'imposent lorsqu'on est amené à stocker ou à manipuler du peroxyde de dibenzoyle.

I. Au point de vue technique

Stockage

• Il s'effectuera dans des locaux spéciaux construits en matériaux non combustibles et légers (pour amortir les effets de l'explosion en cas de décomposition imprévue). Ces locaux seront maintenus à une température inférieure à 25 °C ; ils seront bien ventilés et séparés de toute autre construction ou installation. Le matériel électrique, éclairage compris, sera conforme à la réglementation en vigueur.

• Les récipients devront être tenus à l'abri des rayons solaires et de toute source d'ignition (allumettes, cigarettes, étincelles, surfaces métalliques chauffées...). Les autres produits chimiques – notamment les accélérateurs de polymérisation – devront être proscrits des lieux de stockage.

• Les récipients devront porter la date d'entrée au magasin ; ils devront être rangés par ordre d'arrivée de manière à toujours utiliser les plus anciens. Pour le produit en poudre humide, il sera bon de s'assurer que le pourcentage d'eau ne varie pas.

• Le produit sera toujours stocké dans son emballage d'origine et ne sera jamais transvasé à l'intérieur des locaux de stockage. Les récipients seront convenablement étiquetés.

• Il sera interdit de fumer.

Manipulation

Les prescriptions relatives aux locaux de stockage sont applicables aux ateliers où est manipulé le peroxyde de dibenzoyle. En outre :

• Instruire le personnel des risques présentés par le produit, des précautions à observer et des mesures de sécurité à respecter en cas d'accident. Les procédures spéciales en cas d'urgence feront l'objet d'exercices d'entraînement.

• Entreposer dans les locaux de travail des quantités relativement faibles du produit et, de toute manière, ne dépassant pas celles nécessaires au travail d'une journée.

• Éviter le contact direct avec le produit. Des vêtements de protection, des gants et des lunettes de sécurité seront mis à la disposition du personnel. Ces effets seront maintenus en bon état et nettoyés fréquemment.

• Bannir les instruments et les vêtements susceptibles de générer de l'électricité statique.

• Ne jamais ajouter le produit dans des solvants, des monomères ou des réacteurs chauds. Ne jamais laisser sécher une solution ou une dispersion de produit.

• Dans l'industrie des matières plastiques, ne jamais mélanger directement le peroxyde et un accélérateur avant que

n'ait été effectuée la dilution avec d'autres composants de la résine.

• Lorsqu'on mesure les quantités nécessaires de peroxyde et d'accélérateur, nettoyer soigneusement après chaque emploi l'instrument de mesure ou, encore mieux, employer des instruments de mesure séparés pour chaque matière utilisée. Il s'est déjà produit des accidents dus à une violente décomposition du peroxyde par des traces d'accélérateur restées dans les récipients.

• Pour le produit en poudre humide, veiller à bien refermer l'emballage après utilisation pour éviter l'évaporation de l'eau.

• Ne jamais remettre les résidus dans les récipients d'origine.

• Recueillir prudemment et le plus vite possible le peroxyde répandu accidentellement (rupture d'emballage par exemple). Absorber les liquides avec une grande quantité de vermiculite ou de sable et ramasser les résidus solides avec des instruments inertes (pelles, récipients... en plastique).

• La destruction des déchets de peroxyde de dibenzoyle est une opération délicate. Il est déconseillé d'effectuer l'opération par incinération. La meilleure méthode consiste à verser, très lentement et en agitant constamment, le peroxyde dans dix fois son poids d'une solution de soude à 10 %. Après un contact de vingt-quatre heures et après dilution, puis neutralisation, on peut rejeter le tout à l'égout.

II. Au point de vue médical

• A l'embauchage, éviter d'exposer les sujets atteints de dermatoses chroniques évolutives, ou présentant des signes évolutifs de bronchopneumopathie chronique obstructive avérée.

• Lors des examens périodiques, rechercher plus particulièrement des atteintes de la peau et des voies respiratoires ; une surveillance de la fonction ventilatoire (courbe débits-volumes au minimum) peut être nécessaire si les conditions d'exposition sont défavorables ou si l'examen clinique le nécessite, selon l'appréciation du médecin du travail.

• En cas d'ingestion, tenter de déterminer la forme, la concentration et la quantité ingérées, l'horaire de l'accident et noter les

symptômes éventuellement observés ; communiquer immédiatement ces renseignements au centre antipoison régional qui déterminera les instructions d'urgence nécessaires avant d'effectuer quelque geste que ce soit (en dehors des gestes classiques de secourisme s'ils s'avèrent nécessaires ou de ceux déterminés préalablement par le médecin du travail).

• En cas d'inhalation de fortes concentrations de poudres, et s'il apparaît une toux importante et/ou des signes de détresse respiratoire, retirer le sujet de la zone polluée sans oublier les mesures de protection vestimentaire et des voies respiratoires pour les intervenants ; effectuer une décontamination cutanée par lavage à l'eau après avoir retiré les vêtements, mettre en œuvre les gestes d'assistance respiratoire s'ils s'avèrent nécessaires et faire immédiatement appel à un médecin, au centre antipoison et/ou aux services d'aide médicale urgente pour renseignements complémentaires et transfert éventuel en milieu hospitalier.

• En cas de projection oculaire, laver le plus tôt possible à l'eau pendant 15 minutes ; compléter ce lavage en infirmerie si cela est possible ; consulter systématiquement un ophtalmologiste, surtout s'il s'agit d'une solution concentrée et/ou s'il apparaît une rougeur, une douleur oculaire et/ou une gêne visuelle.

• En cas de projection cutanée, laver le plus tôt possible à l'eau pendant au moins 10 minutes après avoir retiré les vêtements souillés ; s'il apparaît des signes d'irritation, consulter un médecin.

• Dans tous les cas, prévenir le médecin du travail et les responsables de l'entreprise de la survenue d'un incident ou accident.

Bibliographie

1. Peroxyde de benzoyle – Notices techniques et fiches de données de sécurité. Compiègne, Akzo Chemie France.
2. KIRK-OTHMER – Encyclopedia of Chemical Technology, 3^e éd. New York, John Wiley and sons, 1982, vol. 17, pp. 27-90.
3. Encyclopaedia of occupational health and safety, 3^e éd. Genève, BIT, 1983, vol. 1, pp. 261-262.
4. Documentation of the threshold limit values and biological exposure indices, 5^e éd. Cincinnati, American Conference of Governmental Industrial Hygienists, 1986, p. 54.
5. Benzoyl peroxide. Chemical safety data sheet SD-81. Washington, Manufacturing Chemists' Association, 1960.
6. LELEU J. – Les réactions chimiques dangereuses. Peroxydes organiques. *Cahiers de notes documentaires*, 1973, 71, ND 845.
7. NIOSH manual of analytical methods, 3^e éd. Cincinnati, National Institute for Occupational Safety and Health, 1984, vol. 1, méthode 5009.
8. Les feux de peroxydes organiques : essais d'inflammation et d'extinction. *Fire protection review*, 1964, vol. 27, 283 (traduction INS 88 A-64).
9. Benzoyl peroxide – Information sheets on hazardous materials H 56. *Fire prevention*, 1977, 118, pp. 47-48.
10. Registry of toxic effects of chemical substances, supplément 1983-84 à l'édition 1981-82. Cincinnati, NIOSH, 1985, vol. 1, p. 474.
11. Criteria for a recommended standard. Occupational exposure to benzoyl peroxide. Cincinnati, DHEW (NIOSH), 1977.
12. IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. Lyon, Centre international de recherche sur le cancer, 1985, vol. 36, pp. 267-283.
13. LEYDEN J.J., KLIGMAN A.M. – *Contact dermatitis*, 1977, 3, pp. 273-275.
14. Notice concernant les peroxydes organiques – Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie, Merkblatt N.F. 6, 1963 (traduction INS 80 A-65).
15. Tentative code for the storage and transportation of oxidizing materials and organic peroxides – Notice 499 – T. Boston, National Fire Protection Association, mai 1969.