



PEROXYDES ORGANIQUES

Fiche de Classification des dangers physiques selon le SGH – Règlement CLP

Les peroxydes organiques (PO) constituent désormais une des 16 classes liées aux dangers physiques du règlement CLP.

Dans cette fiche, nous comparons les méthodes et critères d'évaluation introduits par le règlement CLP avec ceux utilisés jusqu'alors pour les lieux de travail et la consommation, en mettant en évidence l'impact du nouveau système sur la classification.

Des exemples de passage du système de classification préexistant au règlement CLP sont ensuite présentés pour quelques substances chimiques très utilisées ou dont la classification est modifiée.

Synthèse pratique

- Dans l'arrêté du 20 avril 1994 modifié, les PO étaient testés seulement pour leur explosibilité (tests de la méthode A.14). S'ils ne sont pas explosifs, ils sont comburants par leur structure. Ils peuvent également être inflammables dans le cas des liquides.
- Dans le règlement CLP, ils sont classés sur la base de leur structure et de tests identiques à ceux des Recommandations relatives au transport des marchandises dangereuses, manuel d'épreuves et de critères des Nations Unies pour l'attribution du type de danger des PO : ils peuvent être explosifs et/ou inflammables mais pas comburants. **Le pictogramme « comburant » n'existe plus pour les peroxydes organiques.**

Ce point peut avoir des conséquences sur les bonnes pratiques de stockage des produits chimiques lorsqu'elles sont basées sur leur étiquetage (gestion des incompatibilités).

Les mélanges potentiellement impactés par le changement de système de classification sont ceux dont les teneurs en oxygène actif et en peroxyde d'hydrogène sont les suivantes :

$$0,5\% > [\text{oxygène actif}] > 1\% \text{ et } [\text{H}_2\text{O}_2] < 1\%$$

$$[\text{oxygène actif}] < 0,5\% \text{ et } 5\% > [\text{H}_2\text{O}_2] > 7\%$$

Ils ne sont plus considérés comme des PO dans le règlement CLP.

Le règlement CLP restreint la classe des PO aux substances et préparations ayant des propriétés plus marquées.

Les méthodes d'évaluation du danger d'explosibilité changent avec le passage de la réglementation CE au règlement CLP (cf. Fiche des substances et mélanges explosibles). La substance est testée dans son emballage de transport.

Aussi, certains PO classés explosibles (E ; R2) dans le système préexistant sont susceptibles d'être étiquetés comme PO de type C ou D avec seulement l'étiquette inflammable (sans étiquette d'explosivité)

Le changement de méthode introduit par le règlement CLP va dans le sens d'une classification moins sévère et d'une perte de l'information de l'explosibilité pour l'utilisateur.

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

Validation externe : *Canadian Explosives Research Laboratory, Ottawa, Canada*

Date de mise en ligne PRIMARISK : 10/2009

Ressources, données / Substances chimiques / Classification des dangers physiques selon le SGH – Règlement CLP http://www.ineris.fr/primarisk/outils/fiches_sgh/fiches_sgh_list.php

I. Classification des peroxydes organiques selon les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE modifiées

En référence à l'article 2.2.2 de l'annexe VI de l'arrêté du 20 avril 1994 modifié¹, les peroxydes organiques sont classés dangereux de par leurs propriétés comburantes sur la base de :

- leur structure chimique, pour les substances (par exemple R-O-O-H ou R₁-O-O-R₂),
- leur teneur en oxygène actif et en peroxyde d'hydrogène pour les préparations de peroxyde organique,

Ainsi, tout peroxyde organique ou toute préparation de peroxyde organique est classé comme comburant si le peroxyde ou sa formulation contient :

- plus de 5 % de peroxydes organiques, ou
- plus de 0,5 % d'oxygène disponible à partir des peroxydes organiques et plus de 5 % de peroxyde d'hydrogène.

La classification est réalisée sans résultats d'essais. Les méthodes existant dans le règlement (CE) n°440/2008 de la Commission du 30 mai 2008² concernant les propriétés comburantes ne sont pas applicables aux peroxydes organiques.

Les peroxydes organiques portent au minimum le symbole de danger « O », l'indication de danger « comburant » et la phrase de risque R7 : « Peut provoquer un incendie » sauf s'ils sont explosifs. Cette phrase de risque s'applique aux peroxydes organiques qui ont des caractéristiques inflammables, même lorsqu'ils ne sont pas en contact avec d'autres matériaux combustibles³.



O - Comburant

L'affectation du symbole de danger « E », de l'indication de danger « explosif » et des phrases de risque R2 « Risque d'explosion par le choc, la friction, le feu ou d'autres sources d'ignition » ou R3 : « Grand risque d'explosion par le choc, la

¹ L'arrêté du 20 avril 1994 relatif à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances résulte de la transposition en droit français de la directive 67/548/CEE dite directive « substances ». Quant à la directive 1999/45/CE dite directive « préparations », celle-ci renvoie à la directive 67/548/CEE pour les critères de classification et d'étiquetage

² Règlement (CE) n°440/2008 de la Commission du 30 mai 2008 établissant des méthodes d'essai conformément au règlement (CE) n°1907/2006 du Parlement européen et du Conseil concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH) modifié par le règlement (CE) n° 761/2009 de la Commission du 23 juillet 2009

³ Arrêté du 9 novembre 2004 modifié, définissant les critères de classification et les conditions d'étiquetage et d'emballage des préparations dangereuses et transposant la directive 1999/45/CE du Parlement européen et du Conseil du 31 mai 1999, concernant le rapprochement des législations des législatives, réglementaires et administratives relatives à la classification, à l'emballage et à l'étiquetage des préparations dangereuses

friction, le feu ou d'autres sources d'ignition » s'effectue au regard de la méthode A.14, définie dans le règlement (CE) n°440/2008, qui détermine les dangers intrinsèques d'explosion de la substance à partir de trois essais :

- Essai de sensibilité thermique (au chauffage sous confinement),
- Essai de sensibilité mécanique (au choc),
- Essai de sensibilité mécanique (à la friction).



E - Explosif

Ces substances peuvent également être classées comme liquides inflammables avec les phrases de risque R12, R11, R10 (respectivement « extrêmement inflammable », « facilement inflammable » et « inflammable ») sur la base des essais définis dans les fiches relatives aux liquides et solides inflammables. Les symboles de danger « F+ » ou « F » et les indications de danger « extrêmement inflammable », « facilement inflammable » ou « inflammables » sont alors associés.



F - Facilement inflammable

F+ - Extrêmement inflammable

On notera l'absence dans le système de classification d'une étiquette spécifique aux PO (pas d'équivalent de la classe 5.2 de la réglementation TMD).

II. Classification des peroxydes organiques selon le règlement CLP

II.1 Définition

Par « peroxydes organiques », on entend des substances organiques liquides ou solides qui contiennent la structure bivalente -O-O- et qui, en tant que telles, sont considérées comme des dérivés du peroxyde d'hydrogène dans lesquels un ou les deux atomes d'hydrogène ont été substitués par des radicaux organiques. Par peroxydes organiques, on entend aussi les mélanges (préparations) de peroxydes organiques contenant au moins un peroxyde organique. Les peroxydes organiques sont des substances ou mélanges thermiquement instables qui peuvent subir une décomposition exothermique auto-accélérée. En outre, ils peuvent avoir une ou plusieurs des propriétés suivantes :

- a) être sujets à une décomposition explosive ;
- b) brûler rapidement ;
- c) être sensibles aux chocs mécaniques ou aux frottements ;
- d) réagir dangereusement avec d'autres substances.



On considère qu'un peroxyde organique possède des propriétés explosives si, lors d'essais de laboratoire, le mélange (la formule) se révèle susceptible de détoner, de déflager brusquement ou de réagir violemment à un chauffage sous confinement (cf. résumé du paragraphe III pour les essais).

Référence : Règlement CE n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006, Annexe I : Prescriptions relatives à la classification et à l'étiquetage des substances et mélanges dangereux, Partie 2 : Dangers physiques, Paragraphe 2.15 : Peroxydes organiques.

II.2 Critères de classification

Tout peroxyde organique est soumis à la procédure de classification dans cette classe, sauf :

- a) s'il ne contient pas plus de 1,0 % d'oxygène actif pour 1,0 % au maximum de peroxyde d'hydrogène, ou
- b) s'il ne contient pas plus de 0,5 % d'oxygène actif⁴ pour plus de 1,0 %, mais au maximum 7,0 %, de peroxyde d'hydrogène.

II.3 Procédure de classification et d'étiquetage

Les peroxydes organiques ne sont pas considérés comme des comburants dans le règlement CLP. De ce fait, ils ne sont pas affectés du symbole de danger « O » et de l'indication de danger « Comburant ».

Ils sont classés par définition sur la base de leur structure chimique et de la teneur du mélange en oxygène actif et en peroxyde d'hydrogène (cf. II.2). Les propriétés des peroxydes organiques qui sont nécessaires pour leur classification sont déterminées par des essais. Il s'agit des essais des séries A à H décrites dans les Recommandations relatives au transport des marchandises dangereuses, Manuel d'épreuves et de critères des Nations Unies. Notons que la classification dépend de l'emballage de la substance.

La procédure de classification figure en annexe I (diagramme de décision). Les essais sont réalisés de manière à tester :

- si la substance peut engendrer une détonation,
- si la substance peut engendrer une déflagration,
- l'intensité de la réaction de la substance au chauffage sous confinement.

Si le résultat d'un des 3 essais précédents est positif, l'essai est répété avec le peroxyde organique dans son emballage de transport. Si ces trois derniers essais sont négatifs, la puissance explosive est testée.

Dans cette procédure, les propriétés explosives (hors sensibilités au choc et à la friction) sont testées mais pas leurs propriétés d'inflammabilité.

⁴ Définition en annexe 2

La procédure de classification permet de classer les peroxydes organiques dans l'une des 7 catégories de dangers de cette classe allant du type A à G (par gravité de danger décroissant). Ainsi, on distingue :

- les peroxydes organiques les plus dangereux ayant des propriétés explosives (type A avec le pictogramme SGH de danger d'explosion) :



- les peroxydes organiques dangereux également ayant des propriétés explosives et inflammables (type B avec les pictogrammes SGH de danger d'explosion et d'incendie) :



- les peroxydes organiques moins dangereux sans propriétés explosives (types C à F avec le pictogramme SGH de danger d'incendie) :







- les peroxydes organiques encore moins dangereux (type G, sans pictogramme SGH de danger). Ils doivent être testés vis-à-vis des autres classes de danger.

Les éléments d'étiquetage des peroxydes organiques sont résumés dans le tableau de la page suivante.



Tableau 2.15.1

Éléments d'étiquetage pour les peroxydes organiques

Classification	Type A	Type B	Types C et D	Types E et F	Type G
Pictogrammes SGH					Aucun élément d'étiquetage n'est attribué à cette catégorie de danger.
Mention d'avertissement	Danger	Danger	Danger	Attention	
Mention 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	
Conseil de prudence Prévention	P210 P220 P234 P280	P210 P220 P234 P280	P210 P220 P234 P280	P210 P220 P234 P280	
Conseil de prudence Intervention					
Conseil de prudence Stockage	P411 + P235 P410 P420	P411 + P235 P410 P420	P411 + P235 P410 P420	P411 + P235 P410 P420	
Conseil de prudence Élimination	P501	P501	P501	P501	

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

P220 : Tenir/stocker à l'écart des vêtements/.../matières combustibles

P234 : Conserver uniquement dans le récipient d'origine

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

P411 + P235 : Stocker à une température n'excédant pas ...°C/...°F. Tenir au frais.




P410 : Protéger du rayonnement solaire

P420 : Stocker à l'écart des autres matières



P501 : Éliminer le contenu/récipient dans ...

Source : Règlement CE n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006, Annexe I : Prescriptions relatives à la classification et à l'étiquetage des substances et mélanges dangereux, Partie 2 : Dangers physiques, Paragraphe 2.15 : Peroxydes organiques.

III. Résumé et comparaison des méthodes d'évaluation

	Arrêté du 20 avril 1994 modifié	Règlement CLP
<p>Pictogrammes, phrases de risque, mention d'avertissement et mention de danger</p>	 <p>E - Explosif</p> <p>E : explosif, R2 ou R3</p>	 <p>Type A : Danger (H240) ou</p>  <p>Type B : Danger (H241)</p>
<p>Critères et méthodes</p>	<p>Règlement (CE) n°440/2008, méthode A.14</p> <p>Classification sur la base d'essais (idem classe des explosibles) relatifs à la propriété intrinsèque d'explosivité</p> <ul style="list-style-type: none"> - sensibilité thermique (chauffage sous confinement) - sensibilité au choc - sensibilité à la friction 	<p>Manuel d'épreuves et de critères ONU, tests des séries A à H</p> <p>a) structure chimique -O-O-</p> <p>b) concentrations</p> <p>c) tests du diagramme de décision</p> <ul style="list-style-type: none"> - Type A : détonation ou déflagration rapide d'un PO emballé - Type B : propriété explosive sous l'effet de la chaleur (chauffage sous confinement) du PO emballé mais pas de détonation ni déflagration



	Arrêté du 20 avril 1994 modifié	Règlement CLP
Pictogrammes, phrase de risque, mention d'avertissement et mention de danger	 <p>O - Comburant</p> <p>O : comburant, R7</p>	 <p>Types C et D : Danger (H242) Ou</p> <p>Types E et F : Attention (H242)</p> <p>(Type G sans pictogramme et sans mention de danger)</p>
Critères et méthodes	<p>Arrêté du 20 avril 1994 modifié, 2.2.2.1</p> <p>a) structure chimique -O-O-</p> <p>b) concentrations [peroxyde organique] > 5% ou [oxygène actif] > 0,5% et [H₂O₂] > 5%</p> <p>classification sur la base de la structure et des concentrations, pas de tests</p>	<p>Règlement CLP (idem TMD)</p> <p>a) structure chimique -O-O-</p> <p>b) concentrations [oxygène actif] > 1 % et [H₂O₂] >1% ou [oxygène actif] > 0,5% et [H₂O₂] > 1% et [oxygène actif] > 0,5% et [H₂O₂] < 7%</p> <p>c) tests du diagramme de décision TMD</p>

IV. Classement selon la réglementation des IC

Référence réglementaire : décret 53-578 du 20 mai 1953

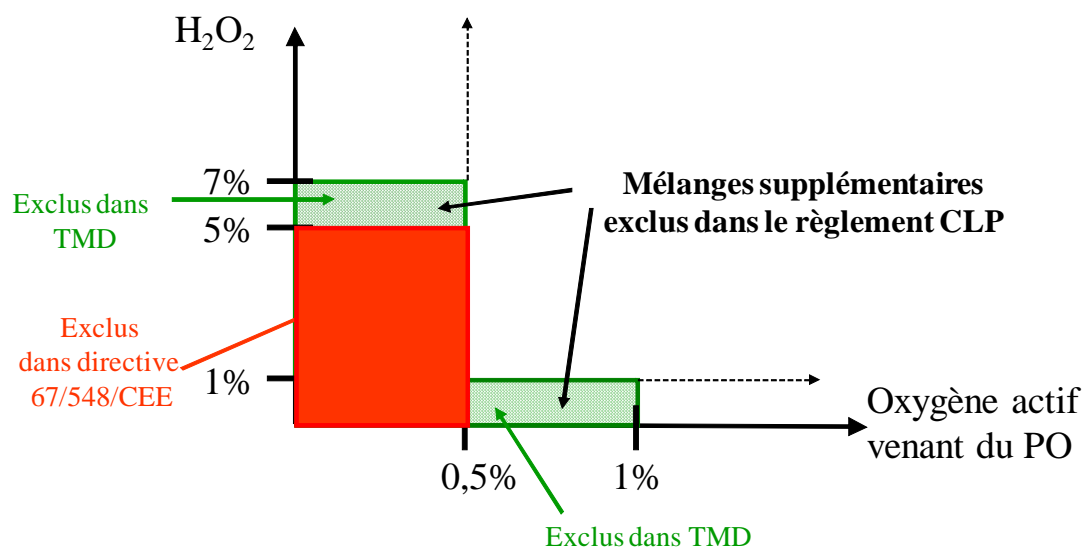
Les peroxydes organiques sont pris en compte dans trois rubriques.

1210	Peroxydes organiques (définition et classification des)
1211	Peroxydes organiques (fabrication des)
1212	Peroxydes organiques (emploi et stockage des)

V. Impact potentiel du changement de classification des peroxydes organiques

V.1 Impact des changements de concentrations dans la définition des PO

Les valeurs des concentrations en oxygène actif et en peroxyde d'hydrogène nécessaires pour répondre à la définition des PO (ou plutôt celles ne permettant pas de répondre à la définition d'un PO) dans les deux réglementations (arrêté du 20 avril 1994 modifié et TMD) sont représentées sur le graphique suivant :



Les gammes de concentration en oxygène actif et en peroxyde d'hydrogène excluant les mélanges de la classe des peroxydes organiques sont plus importantes dans la réglementation TMD que dans l'arrêté du 20 avril 1994 modifié. Il est donc raisonnable de penser qu'un certain nombre de mélanges qui étaient des peroxydes organiques comburants seront de fait exclus de la classe des PO dans le Règlement CLP de par leur structure.

Il s'agit des mélanges ayant une teneur en oxygène actif comprise entre 0,5% et 1% et une teneur en peroxyde d'hydrogène inférieure à 1% et ceux ayant une teneur en

oxygène actif inférieure à 0,5% et une teneur en peroxyde d'hydrogène comprise entre 5% et 7%.

Le règlement CLP est donc plus sélectif : les substances et préparations entrant dans la classe des PO du Règlement CLP présentent des propriétés de PO plus marquées.

Nb : ces substances exclues de la classe des PO selon le règlement CLP seront alors classées selon leurs autres propriétés (corrosives, toxicité aquatique...).

V.2 Impact des changements des méthodes d'évaluation des PO

Les changements de méthodes concernent l'évaluation du danger d'explosibilité puisque l'inflammabilité des PO n'est pas testée dans le règlement CLP. On notera deux changements majeurs :

a) Le changement vient du fait d'éprouver les PO en emballage de transport puisque ce ne sont plus seulement les propriétés intrinsèques de la substance qui sont prises en compte avec le diagramme de décision du règlement CLP.

Ainsi, par définition, un PO de type C est un PO qui a des propriétés explosives (mais qui, tel qu'emballé, ne peut pas détoner, déflagrer rapidement, ni exploser sous l'effet de la chaleur). Il est donc raisonnable de penser que ce PO était classé explosible (E ; R2) dans le système préexistant.

Le fait de tester le PO dans son emballage de transport avec le règlement CLP fait qu'il ne présente pas la propriété d'explosibilité. La classification selon le règlement CLP est donc moins sévère pour ce type de PO et le danger est moins bien identifié notamment vis-à-vis du risque pour l'utilisateur.

Ainsi, plusieurs PO de type C, étiquetés (E ; R2) dans le système préexistant donc des peroxydes organiques explosibles selon l'arrêté du 20 avril 1994 modifié sont étiquetés inflammables selon le règlement CLP (voir exemples, paragraphe VI).

b) Les tests de sensibilité à l'impact et à la friction ne sont pas réalisés dans le diagramme de décision du règlement CLP alors qu'ils l'étaient dans l'arrêté du 20 avril 1994 modifié. Cette propriété est pourtant bien identifiée dans la définition des PO dans le règlement CLP (c.f. paragraphe II.1 de cette fiche).

VI. Exemples

Les modifications introduites par le règlement CLP impliquent qu'il n'existe pas de correspondance entre les phrases de risque R7, R3, R2, R12, R11, R10 de la réglementation CE et les types de danger A à G (et les mentions de danger H240, H241 et H242) du règlement CLP. Le tableau suivant rassemble quelques exemples de peroxydes organiques disponibles dans l'annexe VI du règlement CLP.

Notre analyse est basée sur le tableau 3.1 de l'annexe VI – Liste des classifications et étiquetages harmonisés des substances dangereuses – du Règlement CE n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006.

Substances		Class. selon le règlement CLP, Annexe VI, Tab. 3.1			Class. selon l'arrêté du 20 avril 1994 – Règl. CLP, Annexe VI, Tab. 3.2
Nom	N° CAS	Classe de danger et catégorie	Mention de danger	Mention de danger additionnelle	
acide peracétique ...%	79-21-0	Liq. inf. cat.3 PO type D**** Notes B et D	H226 H242	-	R10 O ; R7
peroxyde de di-tert-butyl	110-05-4	PO type E Liq. inf. cat.2	H242 H225	-	O ; R7 F ; R11
Peroxyde de dibenzoyl	94-36-0	PO type B	H241	-	(*) E ; R3 O ; R7
3,3-bis(tert-pentylperoxy)butyrate d'éthyle	67567-23-1	PO type D**** Liq. inf. cat.3	H242 H226	-	(*)E ; R3 O ; R7 R10
bis(4-méthylbenzoyl)peroxyde	895-85-2	PO type B****	H241	-	E ; R2 O ; R7

- R2 : Risque d'explosion par le choc, la friction, le feu ou d'autres sources d'ignition
- R3 : Grand risque d'explosion par le choc, la friction, le feu ou d'autres sources d'ignition
- R7 : Peut provoquer un incendie
- R10 : Inflammable
- R11 : Facilement inflammable
- H225 : Liquide et vapeurs très inflammables
- H226 : Liquide et vapeurs inflammables
- H241 : Peut s'enflammer ou exploser en cas d'échauffement
- H242 : Peut s'enflammer en cas d'échauffement

Notes :

- Cette analyse ne prend en compte que les dangers physico-chimiques, à l'exclusion des dangers pour la santé et/ou pour l'environnement.
- La mention « **** » signifie que la classification correcte selon le critère des dangers physiques n'a pas pu être établie en raison de l'insuffisance de données pour l'application des critères de classification énoncés dans le règlement CLP. L'entrée peut être rangée dans une catégorie différente (y compris supérieure) ou même dans une classe de danger différente de celles qui sont indiquées. La classification correcte est confirmée par des essais. Les entrées comportant des dangers physiques qui doivent être confirmées par des essais sont donc signalées par la référence **** au tableau 3.1.
- La phrase de risque R7 (peut provoquer un incendie) est supprimée dans le règlement CLP (pas de mention de danger additionnelle EUH007).
- (*) : classification introduite ou modifiée par le 1^{er} ATP au règlement CLP (règlement CE n°790/2009 de la Commission du 10 août 2009, modifiant, aux fins de son adaptation au progrès technique et scientifique, le règlement CLP).

On trouve également une liste de peroxydes organiques dans la réglementation liée au transport des marchandises dangereuses⁵.

On notera en outre que le danger « comburant » n'est plus affecté aux peroxydes organiques dans le règlement CLP. Le symbole de danger « comburant » n'apparaît donc plus pour les PO dans le règlement CLP.

⁵ Accord européen relatif au transport international des marchandises dangereuses par route (ADR 2009), partie 2, paragraphe 2.2.52.4



VII. Synthèse pratique

- Dans l'arrêté du 20 avril 1994 modifié, les PO étaient testés seulement pour leur explosibilité (tests de la méthode A.14). S'ils ne sont pas explosifs, ils sont comburants par leur structure. Ils peuvent également être inflammables dans le cas des liquides.
- Dans le règlement CLP, ils sont classés sur la base de leur structure et de tests identiques à ceux des Recommandations relatives au transport des marchandises dangereuses, manuel d'épreuves et de critères des Nations Unies pour l'attribution du type de danger des PO : ils peuvent être explosifs et/ou inflammables mais pas comburants. **Le pictogramme « comburant » n'existe plus pour les peroxydes organiques.**

Ce point peut avoir des conséquences sur les bonnes pratiques de stockage des produits chimiques lorsqu'elles sont basées sur leur étiquetage (gestion des incompatibilités).

Les mélanges potentiellement impactés par le changement de système de classification sont ceux dont les teneurs en oxygène actif et en peroxyde d'hydrogène sont les suivantes :

$$0,5\% > [\text{oxygène actif}] > 1\% \text{ et } [\text{H}_2\text{O}_2] < 1\%$$

$$[\text{oxygène actif}] < 0,5\% \text{ et } 5\% > [\text{H}_2\text{O}_2] > 7\%$$

Ils ne sont plus considérés comme des PO dans le règlement CLP.

Le règlement CLP restreint la classe des PO aux substances et préparations ayant des propriétés plus marquées.

Les méthodes d'évaluation du danger d'explosibilité changent avec le passage de la réglementation CE au règlement CLP (cf. Fiche des substances et mélanges explosibles). La substance est testée dans son emballage de transport.

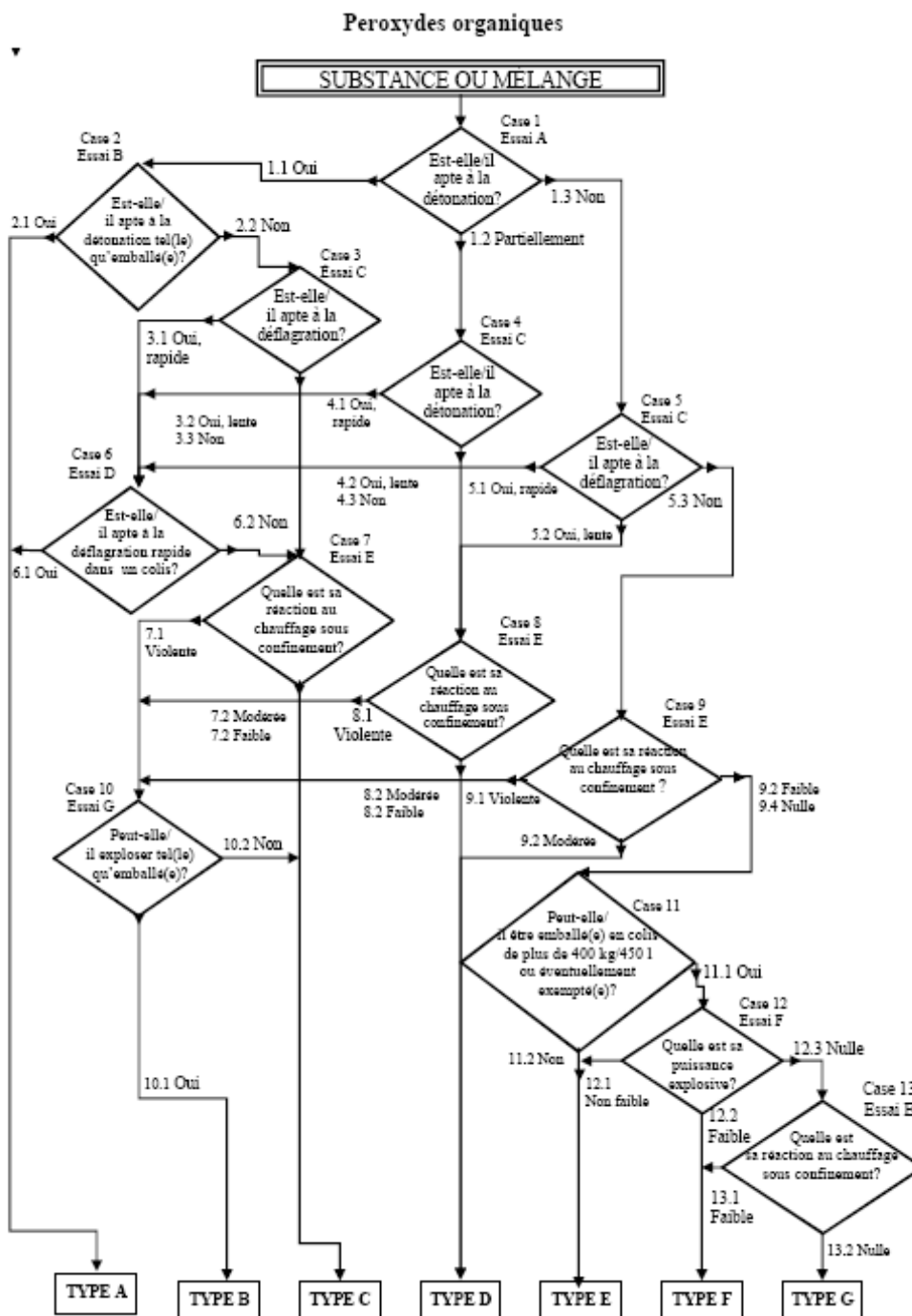
Aussi, certains PO classés explosibles (E ; R2) dans le système préexistant sont susceptibles d'être étiquetés comme PO de type C ou D avec seulement l'étiquette inflammable (sans étiquette d'explosivité)

Le changement de méthode introduit par le règlement CLP va dans le sens d'une classification moins sévère et d'une perte de l'information de l'explosibilité pour l'utilisateur.

Remarque : le test de vitesse de combustion (burning rate) n'est pas réalisé dans la procédure de classification du règlement CLP (et ne l'était pas non plus dans l'arrêté du 20 avril 1994 modifié). En revanche, il est pris en compte dans plusieurs réglementations nationales relatives au stockage (France*, Pays-Bas, Allemagne et Suède).

*Arrêté du 20 mars 2007 relatif à la définition et à la classification des peroxydes organiques entre les différents groupes de risque définis à la rubrique 1210 de la nomenclature des installations classées.

ANNEXE I : Procédure de classification des Peroxydes organiques dans le Manuel d'épreuves et de critères relatif à la réglementation du Transport des Marchandises Dangereuses (4^{ème} édition révisée, 2003)



ANNEXE II : Définition de l'oxygène actif



1) Source : arrêté du 9 novembre 2004 modifiant l'arrêté du 20 avril 1994 relatif à la déclaration, la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances et transposant la directive 2001/59/CE de la Commission du 6 août 2001 portant vingt-huitième adaptation au progrès technique de la directive 67/548/CEE modifiée.

9.5. Peroxydes organiques

Les peroxydes organiques combinent les propriétés d'une substance comburante et d'une substance combustible en une seule molécule : lorsqu'un peroxyde organique se décompose, la partie comburante de la molécule réagit exothermiquement avec la partie combustible (oxydable). En ce qui concerne les propriétés comburantes, les méthodes reprises à l'annexe V ne peuvent être appliquées aux peroxydes organiques.

Il y a lieu d'utiliser la méthode de calcul suivante, basée sur la présence d'oxygène actif.

La teneur en oxygène (%) d'une préparation de peroxyde organique s'obtient par la formule :

$$16 \times \sum \left(n_i \times \frac{c_i}{m_i} \right)$$

où :

- n_i est le nombre de groupes peroxyde par molécule de peroxyde organique i ;
- c_i est la concentration (masse en %) du peroxyde organique i
- m_i est la masse moléculaire du peroxyde organique i .

2) Source : Règlement CE n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006, Annexe II : Prescriptions relatives à la classification et à l'étiquetage des substances et mélanges dangereux, Partie 2 : Dangers physiques, Paragraphe 2.15 : Peroxydes organiques.

La teneur en oxygène actif (en %) d'un mélange de peroxyde organique est donnée par la formule:

$$16 \times \sum_i^n \left(\frac{n_i \times c_i}{m_i} \right)$$

où:

n_i = nombre de groupes peroxy par molécule de peroxyde organique i ;

c_i = concentration (% en masse) du peroxyde organique i ;

m_i = masse moléculaire du peroxyde organique i .