

Réactions chimiques & Produits dangereux

La création de cette nouvelle sous-rubrique dans la rubrique Sécurité doit être considérée comme la mise en place d'un lieu d'échange des expériences et des connaissances entre toutes les personnes appelées à manipuler des produits chimiques en différentes circonstances : laboratoires de recherches, ateliers de production, salles de travaux pratiques, etc.

Son existence, son contenu et sa périodicité dépendront de vos contributions.

Un triple objectif sera assigné à cette rubrique :

- rappeler des consignes de sécurité peut être élémentaires mais qui trop souvent sont négligées;
- fournir des informations et des références sur des réactions ou des expériences dangereuses qui ont été réellement observées;
- procurer des informations répertoriées dans la littérature sur la toxicité des produits chimiques couramment manipulés (solvants, réactifs...).

Les deux premières notes insérées dans ce numéro, répondent à ces objectifs et seront suivies, nous l'espérons, de façon régulière de vos contributions.

A. Picot

● Note n° 1 : Projection de produits chimiques dans les yeux

Les projections et les explosions sont le plus souvent imprévues et parmi les accidents de laboratoire ceux touchant les yeux sont les plus fréquents et aussi les plus graves (1). C'est donc, d'abord, l'étude des risques encourus avant la mise en œuvre d'une manipulation qu'il convient de développer. Comme il est illusoire de penser pouvoir faire disparaître complètement ce type d'accident, il n'en est que plus indispensable d'en connaître l'importance et d'en déduire la conduite à tenir. En cas de projection dans les yeux, de nombreux paramètres (nature chimique du produit, état physique, concentration, température...) vont influencer le degré de gravité de l'atteinte oculaire, parallèlement à sa localisation.

A. Nature des produits chimiques

Les bases minérales fortes (soude, potasse...) sont particulièrement dangereuses : une seule goutte de ces produits peut entraîner, s'il n'y a pas intervention rapide, la perte définitive de l'œil. Ces bases produisent une hydrolyse des constituants cellulaires (lipides, protéines...) attaquant en profondeur les tissus et peuvent entraîner une nécrose tissulaire très grave allant éventuellement jusqu'à la destruction de l'œil.

Les acides forts provoquent une précipitation des protéines cellulaires qui peut ralentir la pénétration du produit. Aussi, en règle générale, les acides sont considérés comme étant moins agressifs que les substances fortement basiques.

Les solvants interviennent en se dissolvant dans les couches lipidiques des membranes.

Selon la famille à laquelle ils appartiennent, les produits organiques peuvent conduire à des atteintes oculaires plus ou moins importantes. En particulier la projection de solvants dans les yeux est souvent dangereuse. Parmi ceux-ci, les dérivés chlorés sont les plus irritants, surtout le chlorure de méthylène et le chloroforme qui peuvent entraîner des atteintes graves (lésions inflammatoires de la cornée...)(2). Ces solvants, surtout s'ils sont stockés sans précaution (air, lumière), peuvent facilement se décomposer en libérant de l'acide chlorhydrique et du phosgène qui vont

augmenter considérablement le pouvoir corrosif de ces halogénures d'alkyle. Il faut, de ce fait, éviter de stocker ces solvants dans des pissettes dont la manipulation peut être à l'origine d'accidents (3).

B. Protection des yeux

En laboratoire, protégez en permanence votre vue en portant des lunettes (4).

En cours de manipulation, portez des lunettes de protection avec coques latérales (1). En cas de manipulation présentant un risque accru (danger de projection, d'explosion, d'implosion...), opérez sous une sorbonne bien ventilée avec un écran de protection en verre organique (1).

Le choix individuel de lunettes de protection est important, mais dès lors qu'elles sont adaptées (confort, esthétique...) un à deux mois sont nécessaires pour une bonne accoutumance. Il est à noter que les lunettes de sécurité, tout comme les lunettes correctrices s'abiment d'autant moins vite, qu'elles sont portées en permanence. Bien entendu, il ne peut exister de lunettes idéales offrant une protection parfaite et un bon confort dans toutes les conditions. Il faut savoir adapter sa protection individuelle au degré de risque encouru et ne pas hésiter à s'entourer des protections les plus efficaces (lunettes spéciales, masque, écran de protection...).

Remarque :

Les personnes portant des lunettes correctrices doivent, pour certaines manipulations dangereuses, s'équiper en lunettes protectrices munies de coquilles de protection latérale. Actuellement, il existe des lunettes de sécurité avec verre correcteur.

En laboratoire, le port de lentilles de contact est à déconseiller. De nombreux produits volatils (hydracides, dérivés halogénés, formol...) peuvent se dissoudre dans le liquide lacrymal sur lequel surnage la lentille et provoquer des irritations importantes (5).

C. Premiers soins en cas d'atteinte des yeux

La projection de produits chimiques dans les yeux doit toujours être considérée comme un accident grave.

● Irriguez immédiatement l'œil ou les yeux atteints à l'eau courante utilisez de l'eau tiède sous faible pression et si possible faire couler latéralement le léger courant d'eau dans l'œil atteint (1). Si un seul œil est touché, il faut éviter de contaminer l'autre. Une méthode consiste à irriguer les deux yeux en plaçant l'œil atteint en contrebas par rapport à l'autre.

● Maintenez fermement l'œil ouvert en écartant les paupières et demandez au sujet de mouvoir lentement les yeux dans toutes les directions (6).

● **Maintenez impérativement l'irrigation au moins pendant 15 minutes.**

● N'instillez jamais dans les yeux des produits neutralisants, anesthésiants... sauf sur avis médical.

● Alertez d'urgence l'infirmière ou un médecin en lui signalant la nature du produit et de l'accident. Durant le transport, il est important de continuer le lavage à l'aide d'une pissette ou d'une douche oculaire : en cas de projection d'une base forte, il est

nécessaire de poursuivre l'irrigation des yeux pendant deux heures (6).

La projection d'un produit chimique dans les yeux doit toujours être considéré comme un accident grave, nécessitant une intervention immédiate et une consultation médicale rapide.

Bibliographie

(1) « La sécurité dans un laboratoire de recherche ». A. Picot et P. Grenouillet, 1981, CNRS, Gif-sur-Yvette.

(2) P. Duprat, L. Delsaut et D. Gradiski : « Pouvoir irritant des principaux solvants chlorés aliphatiques sur la peau et les muqueuses oculaires du lapin », *Eur. J. Toxicol.*, 1976, 9, (3), 171.

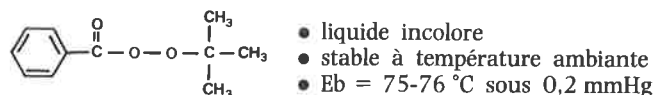
(3) P. Maillard, Communication personnelle (mars 1983).

(4) « Consignes et conseils de sécurité dans les laboratoires de chimie, document préparé par MM. Chazan, Sommer et Ourisson, 1980, CNRS Strasbourg ».

(5) D. W. Kingston, « Contact lenses in laboratory ». *J. Chem. Ed.*, 1981, 58, (10), A 289.

(6) M. J. Lefevre. « Abrégé des urgences toxicologiques » 1980, Masson, Paris.

● Note n° 2 : Décomposition du perbenzoate de terbutyle



Perbenzoate de terbutyle

En laboratoire, le perbenzoate de terbutyle est utilisé comme réactif d'acyloxylation allylique. Cette réaction correspond à une substitution radicalaire d'un perester sur un composé éthylénique présentant un atome d'hydrogène en α de la double-liaison et est catalysée par divers sels métalliques (1) (schéma 1)

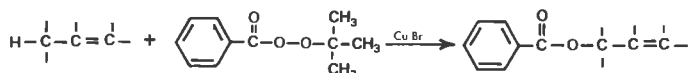


Schéma 1
Acyloxylation d'un composé éthylénique par le perbenzoate de terbutyle.

A. Description des explosions

De violentes explosions ont été décrites lors de la purification de perbenzoate de terbutyle par distillation (2, 3, 4).

1^{er} cas (2)

Immédiatement après arrêt de la distillation sous vide, dans un bain d'huile à 115 °C, une violente explosion s'est produite lors du changement de thermomètre.

2^e cas (3)

Au moment de l'interruption du chauffage au cours de la distillation d'un lot de perbenzoate de terbutyle, une violente explosion s'est produite pulvérisant l'appareil à distiller et les glaces de sécurité.

3^e Cas (4)

Un lot de perbenzoate de terbutyle, stocké depuis un temps indéterminé dans un laboratoire, a été distillé sous agitation et sous vide sur un bain d'huile à 110 °C. Après arrêt de la distillation, le liquide coloré résiduel a explosé avec une telle violence que l'appareil à distiller a été totalement pulvérisé ainsi que les glaces latérales de la sorbonne.

B. Analyse des causes des explosions

Les trois accidents se sont produits après arrêt de la distillation, le produit résiduel étant resté dans le ballon chaud.

L'accumulation dans le résidu de distillation de dérivés peroxydiques (peut-être polymérisés) peut, par suite d'une surchauffe due à l'arrêt de la distillation, entraîner une décomposition explosive brutale. Par décomposition thermique, les peresters libèrent divers composés correspondant à la rupture homolytique des liaisons —O—O— et C—C. Des traces de métaux favorisent cette décomposition. Ainsi, en présence de sels de cuivre, avec le perbenzoate de terbutyle, on peut isoler du benzoate de méthyle, de l'acide benzoïque et du gaz carbonique (5) (schéma 2)

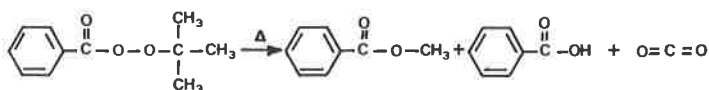


Schéma 2
Décomposition thermique du perbenzoate de terbutyle.

Selon D. H. Barton (6) la décomposition thermique du perbenzoate de terbutyle devrait aussi libérer du benzène, de l'acétone et du méthane (schéma 3) :

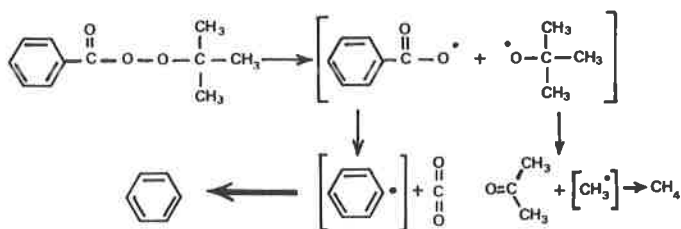
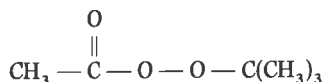


Schéma 3

Formation du benzène, de l'acétone et du méthane par décomposition du perbenzoate de t-butyle.

Parmi les autres peresters, le peracétate de t-butyle



explose avec violence par chauffage. Le produit pur est très sensible au choc et peut dans ces conditions exploser violemment (7).

C. Mesures de prévention

- Évitez de stocker trop longtemps des composés peroxydiques comme les peresters.
- Stockez les composés peroxydiques en réfrigérateur en évitant de conserver des quantités trop importantes de produit.
- Évitez de distiller les peresters, sauf nécessité. En cas de distillation, opérez avec des précautions renforcées (écrans de protection en verre organique). Dès l'arrêt de la distillation, retirez le bain chauffant pour éviter les surchauffes et surtout attendre le refroidissement complet du ballon avant d'introduire de l'air. Il faut remarquer que c'est souvent au moment de l'introduction de l'air dans un ballon chaud, contenant le produit souvent en surpression, que se produit l'inflammation ou l'explosion du résidu de distillation.
- Détruisez rapidement les résidus de distillation par contact prolongé soit avec une solution alcaline (NaOH à 10 %) (8) ou mieux avec une solution aqueuse de bisulfite de sodium.

D. Conclusion

Les réactions impliquant des peresters doivent toujours être considérées comme potentiellement dangereuses*, en particulier lorsqu'elles se déroulent en présence d'agents réducteurs ou de catalyseurs surtout métalliques. Ainsi des matières organiques peuvent s'enflammer au contact du perbenzoate de t-butyle (9). Malgré la réputation de stabilité du perbenzoate de t-butyle, sa manipulation doit être entourée de précautions renforcées. Il faut éviter de le purifier par distillation et ne pas utiliser des lots trop vieux. En règle générale, avant d'utiliser un produit de stabilité inconnue, il est nécessaire d'effectuer une recherche bibliographique (3 c), (8).

Bibliographie

- (1) L. Fieser et M. Fieser, « Reagents for organic synthesis », vol. I, p. 98-101, J. Wiley New York (1967).
- (2) a. R. Criegge, *Angew. Chem.*, 1953, 65, 398; b. L. Bretherick, « Handbook of reactive chemical hazards », p. 698, Butterworth, London, (1979).
- (3) a. R. C. Schnur, « Caution with perester », *Chem. Eng. News*, 1981, May 11, p. 3; b. D. Swern, « More on perester ». *Chem. Eng. News*, 1981, June 8, p. 5; c. G. W. Kramer, « Safety references ». *Chem. Eng. News*, 1981, July 6, p. 3.
- (4) « Accident survenu en février 1980 à l'Institut de chimie des substances naturelles », CNRS, Gif-sur-Yvette.
- (5) M. S. Kharasch, G. Sosnovsky et N. C. Yang. « Reactions of t-butyl peresters ». I « The reaction of peresters with olefins », *J. am. chem. soc.*, 1959, 81, 5 819.
- (6) D. H. Barton; Communication personnelle.
- (7) J. H. Martin, *Ind. Eng. Chem.*, 1960, 52, (4), 49 A.
- (8) J. Varjavandi et O. L. Mageli, « Safe handling of organic peroxides », p. 118-122 dans « Safety in the chemical laboratory » (N. V. Steere). Vol. III (1974).
- (9) J. Leleu, « Les réactions chimiques dangereuses », Persels; Fiche n° 6, note n° 831, 70-73, Cahiers de notes documentaires n° 70, 1^{er} trimestre, 1973, INRS, Paris.

* C'est aussi le cas de celles mettant en œuvre de nombreux autres composés peroxydiques.

Il devient absolument nécessaire que vous rédigiez vos manuscrits en respectant la symbolique et la terminologie édictées par l'IUPAC (publiées dans le « Manuel des symboles et de terminologie des grandeurs et des unités physico-chimiques »).