

Dioxyde de chlore

Fiche toxicologique n°258

Généralités

Edition _____ Mise à jour 2011

Formule :

ClO₂

Substance(s)

Formule Chimique	Détails	
ClO ₂	Nom	Dioxyde de chlore
	Numéro CAS	10049-04-4
	Numéro CE	233-162-8
	Numéro index	017-026-00-3
	Synonymes	Oxyde de chlore (IV), Peroxyde de chlore
	Nom	Dioxyde de chlore...% (en solution)
	Numéro CAS	10049-04-4
	Numéro CE	233-162-8
	Numéro index	017-026-01-0
	Synonymes	

Etiquette



DIOXYDE DE CHLORE...%

Danger

- H301 - Toxique en cas d'ingestion
- H314 - Provoque de graves brûlures de la peau et de graves lésions des yeux
- H400 - Très toxique pour les organismes aquatiques

Les conseils de prudence P sont sélectionnés selon les critères de l'annexe 1 du règlement CE n° 1272/2008.
233-162-8

Selon l'annexe VI du règlement CLP.

ATTENTION : pour la mention de danger H301, se reporter à la section "Réglementation".

IMPORTANT : cette étiquette ne concerne pas les solutions aqueuses de dioxyde de chlore dont la classification et l'étiquetage dépendent de leur concentration.

Caractéristiques

Utilisations

- Blanchiment de la pâte à papier, de la farine et des textiles ;
- Agent d'oxydation utilisé comme bactéricide, antiseptique, désodorisant et virucide pour la désinfection de l'eau (distribution d'eau potable, traitement des eaux usées, piscines, tours de refroidissement, industrie agroalimentaire) ;
- Nettoyage et détannage du cuir.

Propriétés physiques

[1 à 9]

Le dioxyde de chlore est un gaz (ou un liquide au-dessous de 11 °C) de couleur jaune-verte à rouge-brun, d'odeur âcre. Un seuil de détection olfactive à 0,1 ppm est parfois cité.

Il est soluble dans l'eau (3,01 g/L à 25 °C - pression partielle du dioxyde de chlore = 34 mm de mercure) en formant une solution verdâtre, stable au froid et à l'obscurité.

Nom Substance	Détails	
Dioxyde de chlore	Formule	ClO₂
	N° CAS	10049-04-4
	Masse molaire	67,5
	Point de fusion	-59°C
	Point d'ébullition	11 °C
	Densité	1,77 à -55 °C 1,64 à 0 °C
	Densité gaz / vapeur	2,3
	Pression de vapeur	101 à 142 kPa à 20 °C
	Limites d'explosivité ou d'inflammabilité (en volume % dans l'air)	Limite inférieure : 10 %

À 25 °C et 101,3 kPa, 1 mg/m³ = 0,36 ppm.

Propriétés chimiques

[1 à 8]

Le dioxyde de chlore est un oxydant puissant, incompatible avec les substances organiques, le phosphore, le soufre, l'hydroxyde de potassium, le mercure, le monoxyde de carbone et les hydrocarbures avec lesquels il réagit extrêmement violemment, jusqu'à l'explosion. Le produit est instable à l'air, à la lumière et à la chaleur et peut devenir explosif au-dessus de 45 °C même à l'obscurité, par formation progressive dans le temps d'un composé instable (Cl₂O₃). En se décomposant, le dioxyde de chlore peut donner naissance aux substances suivantes : chlore, oxygène, acides chlorhydrique, chlorique et perchlorique.

Ses solutions aqueuses sont relativement stables quand elles sont protégées de l'air, de la lumière et de la chaleur.

Réipients de stockage

En raison de sa grande instabilité et du fort risque d'explosion qui en découle, **le dioxyde de chlore est toujours produit sur le lieu d'utilisation**. Il n'est jamais stocké sinon sous forme de solutions fortement diluées.

VLEP et mesurages

Valeurs Limites d'Exposition Professionnelle

Des valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP) dans l'air des lieux de travail ont été établies pour le dioxyde de chlore

Substance	Pays	VME (ppm)	VME (mg/m ³)	VLCT (ppm)	VLCT (mg/m ³)
Dioxyde de chlore	France (circulaire 1984)	0,1	0,3	0,3	0,8
Dioxyde de chlore	États-Unis (ACGIH)	0,1	0,28	0,3	0,83
Dioxyde de chlore	Allemagne (valeurs MAK)	0,1	0,28	-	-

Méthodes de détection et de détermination dans l'air

- Prélèvement par pompage de l'air au travers d'un filtre en fibre de quartz imprégné de triéthanolamine. Désorption immédiate à l'eau. Dosage par chromatographie ionique [10].
- L'utilisation d'appareils à réponse instantanée équipés d'un tube réactif colorimétrique (par exemple Gastec Dioxyde de chlore n°23L, MSA ClO₂-0,05, Draeger Dioxyde de chlore 0,025/a) est possible pour une première approche, mais n'assure ni la sélectivité ni la précision nécessaires à la comparaison aux valeurs limites d'exposition professionnelle.

Incendie - Explosion

[1 à 8]

Non combustible lui-même, le dioxyde de chlore est un oxydant puissant, comburant, qui devient explosif dès que sa concentration est supérieure à 10 % dans l'air. Des explosions spontanées et violentes peuvent alors avoir lieu au contact d'une étincelle, d'une surface chaude, à la lumière solaire, en cas d'échauffement, par frottement ou sous l'effet d'un choc et en présence de nombreuses substances (voir propriétés chimiques).

La substance à l'état liquide est également explosive si la température est supérieure à - 40 °C.

En cas d'incendie, faire évacuer la zone et combattre le feu avec toutes les précautions requises pour les produits oxydants.

Arroser largement à l'eau (pour éteindre les flammes) et refroidir à l'aide d'un brouillard d'eau les fûts (contenant les solutions diluées de dioxyde de chlore) exposés ou ayant été exposés au feu.

Interdire l'utilisation de poudres chimiques, de mousses chimiques et du dioxyde de carbone.

Toujours avoir présent à l'esprit que les fûts contenant du dioxyde de chlore en solution aqueuse peuvent exploser sous l'effet de la chaleur, même après la fin de l'incendie.

Les intervenants, qualifiés, seront équipés de combinaisons de protection spéciales - protection chimique - ignifugées et d'appareils de protection respiratoire isolants autonomes.

Pathologie - Toxicologie

Toxicocinétique - Métabolisme

La toxicocinétique du dioxyde de chlore n'a pas été étudiée chez l'homme. Chez l'animal, il est absorbé par ingestion et par voie cutanée, largement distribué dans l'organisme, transformé essentiellement en ions chlorures et chloreux et éliminé dans l'urine et les fèces.

Chez l'animal

Absorption

Chez l'animal, aucune donnée n'est disponible sur l'absorption par inhalation.

Après ingestion, le dioxyde de chlore est rapidement absorbé dans le tractus gastro-intestinal ; un pic de molécules radiomarquées est observé dans le plasma une heure après une exposition par gavage au ³⁶[Cl]O₂ (rat, 1,4 mg/kg) ; l'absorption peut être estimée à plus de 30 % de la dose et sa demi-vie à 0,18 heure.

Chez le rat, le pic plasmatique en ³⁶[Cl] est atteint 72 heures après un dépôt cutané d'Alcide (produit antimicrobien composé de solutions de ³⁶[Cl]chlorure de sodium et d'acide lactique qui, mélangées, produisent du dioxyde de chlore) ; la demi-vie d'absorption est d'environ 22 heures.

Distribution

Chez le rat, le ³⁶[Cl], absorbé dans le tractus gastro-intestinal après une dose de ³⁶[Cl]O₂ administrée par gavage, est éliminé du sang avec une demi-vie de 44 heures et se distribue largement dans l'organisme ; la demi-vie d'élimination sanguine est raccourcie (31 heures) par une exposition préalable (eau de boisson) pendant 2 semaines. Après 72 heures, les concentrations les plus fortes sont retrouvées dans le sang, l'estomac et l'intestin grêle, mais des taux élevés sont également mesurés dans les poumons, les reins, le foie, les testicules, la rate, le thymus et la moelle osseuse.

Métabolisme

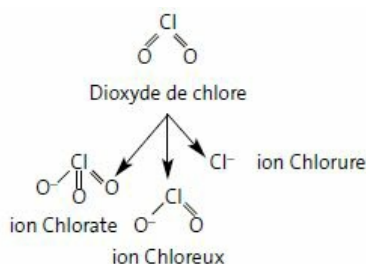
Le dioxyde de chlore est rapidement réduit en ion chlorure (³⁶[Cl]⁻) dans l'estomac (87 % des molécules marquées dans l'urine et 80 % de celles du plasma, 72 heures après une dose orale de 100 mg/L de ³⁶[Cl]O₂ chez le rat) et en ion chloreux (³⁶[Cl]O₂⁻) (11 % dans l'urine et 21 % dans le plasma). L'ion chlorate (³⁶[Cl]O₃⁻) est un métabolite mineur présent dans l'urine (env. 2 %).

Élimination

L'urine est la première voie d'excrétion du dioxyde de chlore administré par voie orale. Chez le rat, 72 heures après gavage de ³⁶[Cl]O₂, 31-35 % des molécules marquées administrées sont excrétées dans l'urine et 4,5-10 % dans les fèces, essentiellement sous forme d'ion chlorure ; aucun composé parental n'a été décelé.

Après dépôt cutané d'Alcide chez le rat, l'excrétion urinaire est la plus importante dans les premières 24 heures, avec une demi-vie de 64 heures. Les molécules excrétées sont des ions chlorures et chloreux en quantités égales. Il n'y a pas d'excrétion dans les fèces ou l'air expiré.

Schéma métabolique



Toxicité expérimentale

Toxicité aiguë

Le dioxyde de chlore est toxique par voie orale et par inhalation ; c'est un irritant sévère des yeux et du tractus respiratoire.

La DL 50 par voie orale est de 292 mg/kg chez le rat et supérieure à 5000 mg/kg chez la souris. Les animaux présentent des difficultés respiratoires, une corrosion du tractus gastro-intestinal et une ataxie.

La CL 50 moyenne calculée est de 32 ppm/4 h (90 mg/m³) chez le rat. Les animaux larmoient, saignent du nez et sont en détresse respiratoire ; à l'autopsie, on observe un œdème pulmonaire et un emphysème dont l'incidence est fonction de la concentration.

Sous forme gazeuse, le dioxyde de chlore est irritant pour le tractus respiratoire et les yeux ; sous forme liquide, il est irritant pour la peau.

Toxicité subchronique, chronique

Le dioxyde de chlore, en expositions répétées ou prolongées, agit essentiellement par irritation sur le tractus exposé.

Par voie orale, le dioxyde de chlore (100 mg/L dans l'eau de boisson du rat pendant 2 ans) induit une diminution de la survie, une baisse de la consommation d'eau et de nourriture, du poids corporel et de la prise de poids, du poids absolu du foie (mâles, 50 mg/L, 90 j) et de la rate (femelles, 25 mg/L, 90 j), une augmentation des lésions nasales qui seraient dues aux vapeurs formées ainsi que des altérations hématologiques non reliées à la dose. La NOAEL a été établie, chez le rat, à 10 mg/L pendant 2 ans. Chez le singe, par voie orale (9 mg/kg/j dans l'eau de boisson pendant 6 semaines), il provoque des lésions au niveau des muqueuses, un écoulement nasal et une baisse du taux de l'hormone thyroïdienne T4 sérique. La NOAEL est de 30 mg/L pendant 6 semaines.

Les rats, exposés par inhalation (5 - 10 - 15 ppm, 15 min, 2 - 4 fois/j pendant 30 jours), présentent un écoulement nasal et des yeux rouges ; à partir de 10 ppm apparaissent des lésions du tractus respiratoire (bronchite, bronchiolite, irritation alvéolaire avec épaissement de la paroi et œdème), un taux élevé du nombre d'érythrocytes et de leucocytes et une létalité à 15 ppm. Les effets observés au niveau du tractus respiratoire sont liés à la concentration. La NOAEL pour les effets respiratoires est de 5 ppm (14 mg/m³). Chez le lapin (2,5 ppm, 4 h/j pendant 45 jours), les poumons, observés 15 jours après l'exposition, montrent des alvéoles hémorragiques et des capillaires congestionnés ; ces lésions sont réversibles.

Effets génotoxiques

Le dioxyde de chlore présente quelques effets génotoxiques dans les tests pratiqués in vitro mais aucun dans les tests in vivo .

Test	Souche, cellules ou espèce	Dose	Résultat
In vitro			
Ames	<i>S. typhimurium</i> TA1535	10 - 100 - 1000 µg/mL +/- activation métabolique	Négatif
Mutation	Cellules L5178Y TK +/- de lymphome de souris	0 à 65 µg/mL +/- activation métabolique	Positif, fonction de la dose avec et sans activateurs métaboliques
Cytogénétique : ■ aberrations chromosomiques	Cellules ovariennes Hamster chinois	0 à 75 µg/mL +/- activation métabolique	Positif : ■ sans activateurs métaboliques à partir de 2,5 µg/mL ■ avec activateurs métaboliques à 50 µg/mL
Transformation cellulaire	Cellules BALB/3T3	0 à 6 µg/mL	Négatif
In vivo			
Cytogénétique : ■ index mitotique	Souris CD1 (moelle osseuse)	0, 2, 5 ou 15 mg/kg ip	Négatif

<ul style="list-style-type: none"> aberrations chromosomiques 			
Cytogénétique : <ul style="list-style-type: none"> micronoyaux aberrations chromosomiques 	Souris CD1 (moelle osseuse)	0, 5, 10 ou 20 mg/kg, gavage pendant 5j	Négatif
Cytogénétique : <ul style="list-style-type: none"> échanges entre chromatides-sœurs 	Souris ICR (moelle osseuse)	0, 9, 21, 28 ou 39 mg/kg ip	Négatif
Létalité dominante	Rat	0 à 20 mg/kg ip	Négatif

Effets cancérogènes

Le dioxyde de chlore n'a pas été testé dans les tests classiques de cancérogenèse. Quelques tests à court terme sont négatifs par voie orale ; par voie cutanée, il induit une hyperplasie épidermique.

Il n'y a pas d'étude de cancérogenèse chez l'animal par inhalation. Par voie orale, des tests à court terme ont été effectués avec de l'eau de boisson traitée par le dioxyde de chlore et concentrée 2000 ou 4000 fois :

- test d'initiation/promotion : négatif chez la souris SENCAR (0,5 mL du concentré 4000 fois, 3 fois/semaine pendant 2 semaines, suivi d'application cutanée de 12-tétradécanoylphorbol-13-acétate (TPA) 3 fois/semaine pendant 20 semaines) ;
- test d'induction d'adénomes pulmonaires : négatif chez la souris de souche A/J (0,25 mL de concentré par gavage 3 fois/semaine pendant 8 semaines) ;
- test de développement de foyers positifs en γ -glutamyltranspeptidase dans le foie : négatif chez le rat partiellement hépatectomisé (1 dose de solution concentrée par gavage puis, après 1 semaine, 500 mg/L de phénobarbital de sodium dans l'eau de boisson pendant 56 jours).

Un test d'induction de prolifération épithéliale chez la souris, après exposition par voie cutanée (0, 1, 10, 100, 300 ou 1000 ppm de dioxyde de chlore liquide, 10 min/j pendant 4 jours), montre une augmentation de l'épaisseur épidermique interfolliculaire et une hyperplasie des cellules basales à la forte dose.

Effets sur la reproduction

Le dioxyde de chlore n'est pas toxique pour la fertilité ou le développement ; il induit chez les nouveau-nés une baisse d'activité en corrélation avec une baisse de thyroxine.

Fertilité

Chez le rat, le dioxyde de chlore n'a pas d'effet sur la fertilité jusqu'à 10 mg/kg/j par gavage (7 j/sem. avant et pendant l'accouplement pour les deux sexes, pendant la gestation et la lactation pour les femelles) ; les mâles exposés à 13 mg/kg/j dans l'eau de boisson, accouplés avec des femelles non exposées, induisent une légère diminution du nombre d'implants. Une baisse de synthèse d'ADN a été mesurée dans les testicules des animaux exposés à $\geq 1,3$ mg/kg/j dans l'eau de boisson pendant 3 mois.

Chez la souris, un gavage pendant 5 jours jusqu'à 16 mg/kg/j ne modifie pas la morphologie de la tête des spermatozoïdes.

Développement

Des rates exposées à des doses ≤ 13 mg/kg/j dans l'eau de boisson ne présentent qu'une légère baisse de prise de poids à partir de 7 mg/kg/j ainsi qu'une faible baisse du nombre d'implants et de foetus vivants ; les foetus n'ont aucune anomalie. Les nouveau-nés, exposés *in utero* à 13 mg/kg/j, présentent une légère baisse de poids entre les jours 4 et 21, une baisse d'activité locomotrice en corrélation avec une baisse de thyroxine (hormone thyroïdienne T4) sérique. Des nouveau-nés de parents non exposés, exposés du 5^e au 21^e jour par gavage à 14 mg/kg/j de dioxyde de chlore, ont une baisse du poids corporel, de l'activité locomotrice et du taux de T4 sérique, du poids du cerveau et du contenu en ADN ainsi que du nombre de cellules du cerveau antérieur et du cervelet.

Toxicité sur l'Homme

Les intoxications aiguës se traduisent par des irritations des muqueuses du tractus respiratoire et des yeux. Des séquelles respiratoires sont possibles. L'exposition répétée occasionnelle est responsable d'irritations modérées du tractus respiratoire. Aucune donnée n'est disponible sur d'éventuels effets génotoxiques ou cancérogènes. Concernant la toxicité sur la reproduction, des effets mineurs ont été rapportés après exposition environnementale mais les données sont insuffisantes.

Toxicité aiguë

Quelques publications ont rapporté des cas d'exposition humaine aiguë par inhalation. Irritations oculaire, nasale et respiratoire ainsi que des céphalées sont observées avec parfois des séquelles respiratoires. Dans un cas, une femme a été victime d'une détresse respiratoire aiguë sept heures après exposition, réversible sous traitement symptomatique. Les observations sont cependant de qualité variable, avec parfois des expositions conjointes au dioxyde de soufre. Une publication de 1959 rapporte deux décès sans indication sur leur cause et les lésions observées ; elle signale que le niveau d'exposition était de 19 ppm sans en préciser la durée.

Une observation rapporte des anomalies nasales (injection, télangectasie, aspect pavimenteux, pâleur des muqueuses, œdème et mucosités épaisses à l'examen clinique) chez treize personnes exposées accidentellement à du dioxyde de chlore et présentant une hyper-réactivité nasale aux irritants respiratoires. Des biopsies nasales ont révélé une inflammation chronique de la *lamina propria* chez 11 des 13 personnes. Seul l'un des trois sujets contrôles présentait les mêmes signes.

Il n'a pas été rapporté, dans la littérature, d'effet sensibilisant que ce soit par voie cutanée ou par inhalation.

Toxicité chronique

Plusieurs auteurs ont examiné l'état de santé respiratoire de travailleurs exposés occasionnellement au dioxyde de chlore. De la toux, une respiration sifflante, des essoufflements ont été observés. Des expositions conjointes au chlore sous forme gazeuse ou au dioxyde de soufre ne permettent pas d'imputer ces effets au dioxyde de chlore.

Plusieurs études ont rapporté des observations sur des hommes ingérant, volontairement ou non, de l'eau contenant du dioxyde de chlore pendant plusieurs semaines (concentration maximale correspondant à 0,34 mg/kg de poids corporel chez des volontaires). Aucun effet sur la santé n'a été rapporté. L'intégrité des fonctions hématologiques, hépatiques et rénales a été vérifiée par des examens biologiques.

Effets génotoxiques

Aucune étude n'a été rapportée.

Effets cancérogènes

Aucune étude n'a été rapportée.

Effets sur la reproduction

Seules quelques études épidémiologiques ont observé l'effet sur la grossesse de femmes habitant dans des zones où l'eau potable est désinfectée par du dioxyde de chlore. Certaines études rapportent des modifications mineures telles qu'une augmentation des cas de jaunisses périnatales, des périmètres crâniens et des tailles de nouveau-nés inférieurs à la moyenne. Les nombreux biais (absence de données sur l'exposition, sur la composition des eaux...) ne permettent cependant pas de prendre en compte ces effets en l'absence de résultats d'autres études.

Réglementation

Rappel : La réglementation citée est celle en vigueur à la date d'édition de cette fiche : 2^{ème} trimestre 2011

Les textes cités se rapportent essentiellement à la prévention du risque en milieu professionnel et sont issus du Code du travail et du Code de la sécurité sociale. Les rubriques "Protection de la population", "Protection de l'environnement" et "Transport" ne sont que très partiellement renseignées.

Sécurité et santé au travail

Mesures de prévention des risques chimiques (agents chimiques dangereux)

- Articles R. 4412-1 à R. 4412-57 du Code du travail.
- Circulaire DRT du ministère du travail n° 12 du 24 mai 2006 (non parue au JO).

Aération et assainissement des locaux

- Articles R. 4222-1 à R. 4222-26 du Code du travail.
- Circulaire du ministère du Travail du 9 mai 1985 (non parue au JO).
- Arrêtés des 8 et 9 octobre 1987 (JO du 22 octobre 1987) et du 24 décembre 1993 (JO du 29 décembre 1993) relatifs aux contrôles des installations.

Prévention des incendies et des explosions

- Articles R. 4227-1 à R. 4227-41 du Code du travail.
- Articles R. 4227-42 à R. 4227-57 du Code du travail.
- Articles R. 557-1-1 à R. 557-5-5 et R. 557-7-1 à R. 557-7-9 du Code de l'environnement (produits et équipements à risques).

Valeurs limites d'exposition professionnelle (Françaises)

- Circulaire du 10 mai 1984 modifiant la circulaire du ministère du Travail du 19 juillet 1982 (non parues au JO).

Maladies à caractère professionnel

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

Entreprises extérieures

- Article R. 4512-7 du Code du travail et arrêté du 19 mars 1993 (JO du 27 mars 1993) fixant la liste des travaux dangereux pour lesquels il est établi par écrit un plan de prévention.

Classification et étiquetage

a) **substance** dioxyde de chlore :

Le règlement CLP (règlement (CE) n° 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 (JOUE L 353 du 31 décembre 2008)) introduit, dans l'Union européenne le nouveau système général harmonisé de classification et d'étiquetage ou SGH. La classification et l'étiquetage du dioxyde de chlore, harmonisés selon les deux systèmes (règlement et directive 67/548/CEE) figurent dans l'annexe VI du règlement CLP. La classification est :

- selon le règlement (CLP) (1^{er} ATP = règlement (CE) n° 790/2009 de la Commission du 10 août 2009)

1) dioxyde de chlore (gaz)

- Gaz comburant, catégorie 1 ; H270
- Toxicité aiguë (par inhalation), catégories 1, 2 ; H330
- Corrosion cutanée, catégorie 1B ; H314
- Dangers pour le milieu aquatique - Danger aigu, catégorie 1 ; H400.

(*) Pour les solutions de dioxyde de chlore, consulter l'annexe VI du règlement CLP (1^{re} ATP) pour les limites spécifiques de concentration et le facteur M.

2) dioxyde de chlore (en solution) (*)

- Toxicité aiguë (par voie orale), catégorie 3 ; H301
- Corrosion cutanée, catégorie 1B ; H314
- Dangers pour le milieu aquatique - Danger aigu, catégorie 1 ; H400.

■ selon la directive 67/548/CEE (30^e ATP = directive 2008/58/CE de la Commission du 21 août 2008)

1) Dioxyde de chlore (gaz)

- R 6 - R 8
- Très toxique ; R 26
- Corrosif ; R 34
- Dangereux pour l'environnement N ; R 50.

2) Dioxyde de chlore (en solution) (*)

- Toxique ; R 25
- Corrosif ; R 34
- Dangereux pour l'environnement ; R 50.

b) **mélanges** (préparations) contenant du dioxyde de chlore :

- Règlement (CE) n° 1272/2008.

Des limites spécifiques de concentration ont été fixées pour le dioxyde de chlore.

Les lots de mélanges classés, étiquetés et emballés selon la directive 1999/45/CE peuvent continuer à circuler sur le marché jusqu'au 1er juin 2017 sans réétiquetage ni réemballage conforme au CLP.

Interdiction / Limitations d'emploi

Produits biocides

Ils sont soumis à la réglementation biocides (articles L. 522-1 et suivants du Code de l'environnement). À terme, la totalité des produits biocides seront soumis à des autorisations de mise sur le marché.

Le dioxyde de chlore est une substance active identifiée à l'annexe I et notifiée à l'annexe II du règlement (CE) n° 1451/2007 pour les types de produits suivants : TP 2 (Désinfectants utilisés dans le domaine privé et dans le domaine de la santé publique et autres produits biocides), TP 3 (Produits biocides destinés à l'hygiène vétérinaire), TP 4 (Désinfectants pour les surfaces en contact avec les denrées alimentaires et les aliments pour animaux), TP 5 (Désinfectants pour eau de boisson), TP 11 (Produits de protection des liquides utilisés dans les systèmes de refroidissement et de fabrication), TP 12 (Produits antimoisissures).

Mais le dioxyde de chlore sera interdit en 2011 dans les TP 20 (Produits de protection des denrées alimentaires destinées à l'alimentation humaine, ou des aliments pour animaux) : la mise sur le marché pour ces usages biocides sera interdite au 09/02/2011 (décision de la Commission européenne n° 2010/72/UE) et l'arrêté du 22 juin 2010 prévoit une interdiction d'utilisation de ces produits en France à partir du 09/08/2011.

Pour plus d'information, consulter le ministère chargé de l'environnement.

Protection de la population

- Article L. 1342-2, articles R. 5132-43 à R. 5132-73 et articles R. 1342-1 à 1342-12 du Code de la santé publique :
 - détention dans des conditions déterminées (art. R 5132-66) ;
 - étiquetage (cf. § Classif. & étiquetage) ;
 - cession réglementée (art. R 5132-58 et 5132-59).

Protection de l'environnement

Installations classées pour la protection de l'environnement : les installations ayant des activités, ou utilisant des substances, présentant un risque pour l'environnement peuvent être soumises au régime ICPE.

Pour consulter des informations thématiques sur les installations classées, veuillez consulter le site (<https://aida.ineris.fr>) ou le ministère chargé de l'environnement et ses services (DREAL (Directions Régionales de l'Environnement, de l'Aménagement et du logement) ou les CCI (Chambres de Commerce et d'Industrie)).

Transport

Se reporter entre autre à l'Accord européen relatif au transport international des marchandises dangereuses par route (dit " Accord ADR ") en vigueur (www.unece.org/fr/trans/danger/publi/adr/adr_f.html). Pour plus d'information, consulter les services du ministère chargé du transport.

Recommandations

En raison de sa toxicité et de sa grande instabilité, le dioxyde de chlore est toujours produit sur le lieu d'utilisation et n'est jamais stocké, sinon sous forme de solutions fortement diluées (concentrations < 10 %). Des mesures extrêmement sévères de prévention et de protection s'imposent lors de la manipulation de ce produit.

Au point de vue technique

Stockage

- Stocker les solutions diluées de dioxyde de chlore au froid, si possible à l'état congelé, dans des locaux bien ventilés, à l'abri des rayons du soleil et de toute source de chaleur ou d'ignition (flammes, étincelles...), à l'écart des matières incompatibles.
- Le sol des locaux sera imperméable et formera cuvette de rétention, afin qu'en cas de déversement accidentel le liquide ne puisse se répandre au-dehors.
- Les locaux seront construits en matériaux non combustibles et séparés de toute autre construction ou installation.
- Interdire de fumer.
- Mettre le matériel électrique, y compris l'éclairage, en conformité avec la réglementation en vigueur. Prendre toutes dispositions pour éviter l'accumulation d'électricité statique.
- Fermer soigneusement les récipients et les étiqueter correctement. Reproduire l'étiquetage en cas de fractionnement des emballages.
- Prévoir des moyens d'extinction et des appareils de protection respiratoire autonomes pour les interventions d'urgence.

Manipulation

Les prescriptions relatives aux zones de stockage sont applicables aux ateliers où est utilisé le dioxyde de chlore. En outre :

- Instruire le personnel des risques présentés par le produit, des précautions à observer et des mesures à prendre en cas d'accident.
- Les solutions de dioxyde de chlore, tout comme le produit pur, ne devront pas être exposées aux frottements ni aux chocs et les outils et matériels utilisés pour ouvrir et refermer les fûts seront conçus de façon à ne pas générer d'étincelles. Les fûts seront inspectés pour confirmer l'absence de corrosion ou d'endommagements.
- Éviter l'inhalation de vapeurs ou de brouillards. Effectuer en appareil clos toute opération industrielle qui s'y prête. Prévoir une aspiration des vapeurs à leur source d'émission ainsi qu'une ventilation générale des locaux. Prévoir également des appareils de protection respiratoire pour certains travaux de courte durée, à caractère exceptionnel ou pour des interventions d'urgence.
- Éviter tout contact du produit (solutions aqueuses ou vapeur) avec la peau et les yeux. Mettre à la disposition du personnel des combinaisons imperméables, des bottes, des gants (en néoprène), des lunettes de sécurité et des masques spéciaux de protection contre les éclaboussures ou les vapeurs. Ces effets seront maintenus en bon état et nettoyés après chaque usage. En cas de souillures, les retirer immédiatement et les laver abondamment à l'eau pour éviter tout risque d'incendie. Le personnel affecté au nettoyage sera informé des risques présentés par le produit.
- Prévoir l'installation de douches et de fontaines oculaires.
- Ne pas fumer, boire et manger dans les ateliers.
- Ne jamais procéder à des travaux sur ou dans des cuves et réservoirs contenant ou ayant contenu une solution diluée de dioxyde de chlore sans prendre les précautions d'usage [14].
- En cas de fuite ou de déversement accidentel, évacuer immédiatement le personnel en ne faisant intervenir que des opérateurs entraînés munis d'un équipement de protection approprié, supprimer toute source potentielle d'ignition et aérer la zone. Éloigner tout matériau combustible (bois, papiers, huile...). Stopper les fuites de dioxyde de chlore gazeux (arrêt de la production) ou éloigner à l'air libre les récipients concernés en prenant toutes les précautions possibles pour éviter les chocs et les frottements.
- Laver ensuite à grande eau la surface souillée.
- Ne pas rejeter à l'égout les eaux polluées par le produit.
- Conserver les déchets dans des récipients spécialement prévus à cet effet et les éliminer dans les conditions autorisées par la réglementation.

Au point de vue médical

À l'embauchage et aux examens périodiques

- Éviter d'affecter à des postes comportant un risque d'exposition importante et répétée les sujets atteints d'affections pulmonaires chroniques sévères. L'examen clinique d'embauchage pourra utilement être complété par des épreuves fonctionnelles respiratoires de base en vue d'une comparaison avec les examens réalisés ultérieurement.
- Lors des examens périodiques, on recherchera essentiellement des signes d'irritation.

En cas d'accident

- Lors d'accidents aigus, demander dans tous les cas l'avis d'un médecin ou du centre antipoison régional ou des services des secours médicalisés d'urgence.
- En cas de contact cutané, retirer les vêtements souillés et laver la peau à grande eau pendant 15 minutes. Les vêtements ne seront réutilisés qu'après décontamination. Si une irritation apparaît ou si la contamination est étendue ou prolongée, une consultation médicale s'imposera.
- En cas de projection oculaire, laver immédiatement et abondamment à l'eau, les paupières bien écartées, pendant 10 à 15 minutes. Une consultation ophtalmologique sera indispensable s'il apparaît une douleur, une rougeur oculaire ou une gêne visuelle.
- En cas d'inhalation massive, retirer le sujet de la zone polluée après avoir pris toutes les précautions nécessaires.
- En cas d'ingestion, ne pas provoquer de vomissements et ne pas faire ingérer de lait ou de matières grasses.
- Dans les deux derniers cas, si la victime est inconsciente, la placer en position latérale de sécurité ; en cas d'arrêt respiratoire, commencer les manœuvres de respiration assistée. Même si l'état initial est satisfaisant, transférer la victime, si nécessaire par ambulance médicalisée, en milieu hospitalier, où pourra être effectuée une radiographie du thorax. Une surveillance de l'état de conscience, des fonctions cardiovasculaires, pulmonaires et hépato-rénales, ainsi qu'un traitement symptomatique en milieu de soins intensifs peuvent s'avérer nécessaires.

Bibliographie

- 1 | Kirk-Othmer - Encyclopedia of Chemical Technology, 4^e ed. Vol 5. New York : John Wiley and sons ; 1992 : 932-1016.
- 2 | Dioxyde de chlore. Fiche internationale de sécurité chimique. 1999. (www.cdc.gov/niosh).
- 3 | SAX's Dangerous Properties of Industrial Materials, 11^e ed., Richard J. Lewis. Consultable sur CD Rom, 2005.
- 4 | PerryWG, Smith FA and Kent MB - The halogens. In : Clayton GD, Clayton FE - Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, 4^e ed. Vol II, part F. New York : John Wiley and sons ; 1995 : 4449-4521.
- 5 | The Merck Index, 12^e ed. Rahway : Merck and Co ; 1996 : 350.
- 6 | Chlorine dioxide - Banque de données HSDB. (toxnet.nlm.nih.gov/).
- 7 | Chlorine dioxide. Hazardous Substance Fact Sheet. New Jersey Department of Health and Senior Services. Right to Know Program. Trenton, mai 1992 (révision juin 1998).

- 8 | Chlorine dioxide. Fiche CHEMINFO n° 568, Canadian Centre for Occupational Health and Safety. CD-Rom CCIInfo, 2005.
- 9 | Falcy M, Malard S - Comparaison des seuils olfactifs de substances chimiques avec des indicateurs de sécurité utilisé en milieu professionnel. Note documentaire ND 2221. *Hyg Secur Trav. Cah Notes Doc.* 2003 ; 198 : 7-21.
- 10 | Dioxyde de chlore (analyse par chromatographie ionique). Fiche 033. In : MétroPol. Métrologie des polluants. INRS, 2006 (www.inrs.fr/metropol/).
- 11 | Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Toxicological Profile for Chlorine Dioxide and Chlorite, TP 160, 2004. (atsdr1.atsdr.cdc.gov/toxprofiles¹).
- 12 | US Environmental Protection Agency. *Toxicological Review of Chlorine Dioxide and Chlorite* ; 2000 : 56 p.
- 13 | Chlorine Dioxide (Gas), Concise International Chemical Assessment Document. CICAD 37, Geneva : WHO ; 2002 (www.inchem.org/pages/cicads.html²)
- 14 | Cuves et réservoirs - Recommandations CNAMTS R 435 ; 2008.
- ¹<http://atsdr1.atsdr.cdc.gov/%20toxprofiles>
- ²<http://www.inchem.org/pages/cicads.html>

Auteurs

N. Bonnard, M.-T. Brondeau, D. Jargot, D. Lafon, O. Schneider