

Dioxyde de chlore

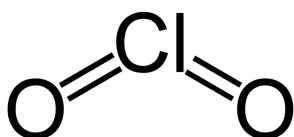
Fiche toxicologique n°258

Fiche

Généralités

Edition _____ Mai 2022

Formule :



Substance(s)

Nom	Détails	
Dioxyde de chlore	Numéro CAS	10049-04-4
	Famille chimique	Composés inorganiques du chlore
	Numéro CE	233-162-8
	Numéro index	017-026-00-3
	Synonymes	Oxyde de chlore (IV), Peroxyde de chlore
Dioxyde de chlore...% (en solution)	Numéro CAS	10049-04-4
	Famille chimique	Composés inorganiques du chlore
	Numéro CE	233-162-8
	Numéro index	017-026-01-0
	Synonymes	Oxyde de chlore (IV)...%, Peroxyde de chlore...%

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

Numéros index - Noms chimiques	Etiquetage selon le règlement CLP (CE n° 1272/2008)
N° 017-026-00-3 DIOXYDE DE CHLORE	 <p>Danger, H270, H280, H314, H330, H400</p>

Selon l'annexe VI du règlement CLP.

ATTENTION : pour les mentions de danger H280, H301 et H330, se reporter à la section "Réglementation".

Si cette substance est mise sur le marché sous forme d'une solution aqueuse, le fournisseur doit indiquer sur l'étiquette la concentration de la solution en pourcentage (note B).

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 8]

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 Liquide : 1,64 g/cm³ à 0 °C
	Pression de vapeur	101 à 142 kPa à 20 °C
	Point critique	192 °C
	Limites d'explosivité ou d'inflammabilité (en volume % dans l'air)	Limite inférieure : 10 %

À 20 °C (phase gazeuse) : 1 ppm = 2,80 mg/m³

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.

VLEP et mesurages

Valeurs Limites d'Exposition Professionnelle

[9, 10]

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)	Valeur Plafond /ppm	Valeur Plafond /mg/m ³
Dioxyde de chlore	France (VLEP indicatives - 1984)	0,1	0,3	0,3	0,8		
Dioxyde de chlore	États-Unis (ACGIH - 2018)					0,1	0,28
Dioxyde de chlore	Allemagne (valeurs MAK)	0,1	0,28	-	-		

Méthodes d'évaluation de l'exposition professionnelle

- Prélèvement de l'aérosol en suspension dans l'air sur un filtre en fibre de quartz imprégné de triéthanolamine. Désorption à l'eau ultra-pure immédiatement après le prélèvement. Dosage des ions chlorites par chromatographie ionique avec détection conductimétrique. Le prélèvement simultané du dioxyde de chlore et d'autres composés chlorés présents dans les milieux professionnels est possible par association de supports de collecte spécifiques [11].
- 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 nécessaire pour la comparaison avec les valeurs limites d'exposition professionnelle.

Incendie - Explosion

[1 à 8]

Le dioxyde de chlore gazeux, bien qu'inflammable, va favoriser l'inflammation des matières combustibles environnantes en raison de ses propriétés comburantes. Instable et possédant un fort pouvoir oxydant, il peut être à l'origine de réactions violentes, voire explosives, en présence de nombreux composés organiques ou minéraux (voir partie "propriétés chimiques").

Il est à noter que le dioxyde de chlore gazeux peut devenir explosif simplement en présence de chaleur ou de soleil dès que sa concentration est supérieure à 10 % dans l'air.

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

En cas d'incendie où serait impliqué du dioxyde de chlore, faire évacuer rapidement les locaux et combattre le feu avec toutes les précautions requises pour les produits oxydants. On veillera à ce que les agents d'extinction utilisés soient compatibles avec les éléments combustibles présents. Ne laisser intervenir que des personnes spécialisées dotées d'un équipement complet de protection. Refroidir à l'aide d'eau pulvérisée les récipients exposés au feu en évitant le contact direct de l'eau avec le produit. 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.

Pathologie - Toxicologie

[12 à 14]

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 $^{36}\text{Cl}\text{O}_2$ (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 $^{36}\text{Cl}\text{O}_2$ 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

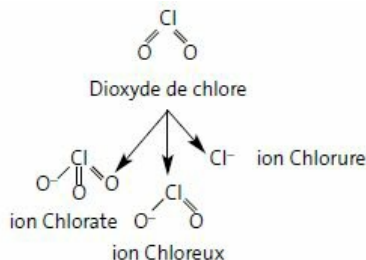
Le dioxyde de chlore est rapidement réduit en ion chlorure ($^{36}\text{Cl}^-$) dans l'estomac (87 % des molécules marquées dans l'urine et 80 % de celles du plasma, 72 heures après une dose orale de 100 mg/L de $^{36}\text{Cl}\text{O}_2$ chez le rat) et en ion chloreux ($^{36}\text{Cl}\text{O}_2^-$) (11 % dans l'urine et 21 % dans le plasma). L'ion chlorate ($^{36}\text{Cl}\text{O}_3^-$) 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 $^{36}\text{Cl}\text{O}_2$, 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 larment, 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 ■ aberrations chromosomiques	Souris CD1 (moelle osseuse)	0, 2, 5 ou 15 mg/kg ip	Négatif
Cytogénétique : ■ micronoyaux ■ aberrations chromosomiques	Souris CD1 (moelle osseuse)	0, 5, 10 ou 20 mg/kg, gavage pendant 5j	Négatif
Cytogénétique : ■ 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 fœtus vivants ; les fœtus 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.

[12 à 14]

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 inférieures 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 : mai 2022

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.

Travaux interdits

- Jeunes travailleurs de moins de 18 ans : article D. 4153-17 du Code du travail. Des dérogations sont possibles sous conditions : articles R. 4153-38 à R. 4153-49 du Code du travail.

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 figurent dans l'annexe VI du règlement CLP. La classification est :

- 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.
- dioxyde de chlore (gaz)**
 - Gaz sous pression (Gaz comprimés, Gaz liquéfiés ou Gaz dissous) ; H280
 - Gaz comburant, catégorie 1 ; H270
 - Corrosion cutanée, catégorie 1B ; H314
 - Toxicité aiguë (par inhalation), catégorie 2 (*) ; H330
 - Dangers pour le milieu aquatique - Danger aigu, catégorie 1 ; H400.

(*) Cette classification est considérée comme une classification minimale ; La classification dans une catégorie plus sévère doit être appliquée si des données accessibles le justifient. Par ailleurs, il est possible d'affiner la classification minimum sur la base du tableau de conversion présenté en Annexe VII du règlement CLP quand l'état physique de la substance utilisée dans l'essai de toxicité aiguë par inhalation est connu. Dans ce cas, cette classification doit remplacer la classification minimale.

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

- Règlement (CE) n° 1272/2008.

Des limites spécifiques de concentration pour la corrosion/irritation cutanée et oculaire ainsi que l'irritation des voies respiratoires ont été fixées pour le dioxyde de chlore en solution.

Un facteur M harmonisé a été fixé pour le dioxyde de chlore (sous forme gazeuse et en solution) ; ce facteur doit être pris en compte pour la classification relative aux dangers pour le milieu aquatique des mélanges contenant du dioxyde de chlore.

Pour plus d'informations, consulter le guide de l'Echa sur l'application des critères CLP (<https://echa.europa.eu/fr/guidance-documents/guidance-on-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 différents types de produits biocides. À la date de publication de cette fiche, le dioxyde de chlore peut être présent dans les types de produits suivants :

- TP 2 (Désinfectants et produits algicides non destinés à l'application directe sur des êtres humains ou des animaux)
- TP 3 (Hygiène vétérinaire)
- TP 4 (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 anti-biofilm)

D'autres usages sont en cours d'évaluation pour lesquels le dioxyde de chlore est généré à partir de chlorate de sodium et de peroxyde d'hydrogène en présence d'un acide fort.

Pour plus d'information, consulter le Helpdesk Biocides de l'Anses (<https://www.helpdesk-biocides.fr/>) ou le site de l'agence européenne (<https://echa.europa.eu/fr/home>).

Protection de la population

- Article L. 1342-2 du Code de la santé publique en application du règlement CE/1272/2008 (CLP) :
 - détention dans des conditions déterminées (art. R. 1342-21) ;
 - étiquetage (cf. § Classification & 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 autres à l'Accord européen relatif au transport international des marchandises dangereuses par route (dit " Accord ADR ") en vigueur (https://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 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 sauf sous forme de solutions fortement diluées. C'est un gaz instable et non stockable qui se décompose en chlore et en oxygène au moindre réchauffement lors d'une explosion. Même le gaz condensé peut exploser spontanément et extrêmement violemment sans aucune cause externe identifiable. Des mesures extrêmement strictes de prévention et de protection s'imposent lors de la manipulation de ce produit.

Au point de vue technique

Information et formation des travailleurs

- **Instruire le personnel** des risques présentés par la substance, des précautions à observer, des mesures d'hygiène à mettre en place ainsi que des mesures d'urgence à prendre en cas d'accident.
- **Former les opérateurs** à la manipulation des moyens d'extinction (extincteurs, robinet d'incendie armé...).
- Observer une **hygiène corporelle et vestimentaire** très stricte : lavage soigneux des mains (savon et eau) après manipulation et changement de vêtements de travail. Ces vêtements de travail sont fournis gratuitement, nettoyés et remplacés si besoin par l'entreprise. Ceux-ci sont rangés séparément des vêtements de ville. En aucun cas les salariés ne doivent quitter l'établissement avec leurs vêtements et leurs chaussures de travail.
- Ne pas **fumer, vapoter, boire** ou **manger** sur les lieux de travail.

Manipulation

- N'entreposer dans les ateliers que **des quantités réduites de substance** et ne dépassant pas celles nécessaires au travail d'une journée.
- **Éviter tout contact** de produit avec **la peau** et **les yeux**. **Éviter l'inhalation** de vapeurs et aérosols. Effectuer en **système clos** toute opération industrielle qui s'y prête. Dans tous les cas, prévoir une **aspiration** des vapeurs à leur source d'émission, ainsi qu'une **ventilation** des lieux de travail conformément à la réglementation en vigueur [15].
- **Réduire** le nombre de personnes exposées au dioxyde de chlore.
- Éviter tout rejet atmosphérique de dioxyde de chlore.
- Évaluer **régulièrement** l'exposition des salariés au dioxyde de chlore présent dans l'air (§ Méthodes de l'évaluation de l'exposition professionnelle).
- Les équipements et installations conducteurs d'électricité utilisant ou étant à proximité du dioxyde de chlore doivent posséder des **liaisons équipotentielles** et être **mis à la terre**, afin d'évacuer toute accumulation de charges électrostatiques pouvant générer une source d'inflammation sous forme d'étincelles [16].
- Les opérations génératrices de sources d'inflammation (travaux par point chaud type soudage, découpage, meulage...) réalisées à proximité ou sur les équipements utilisant ou contenant le dioxyde de chlore doivent faire l'objet d'un **permis de feu** [17].
- Au besoin, les espaces dans lesquels les solutions de dioxyde de chlore sont stockées et/ou manipulées doivent faire l'objet d'une **signalisation** [18].
- Ne jamais procéder à des travaux sur ou dans des cuves et réservoirs contenant ou ayant contenu du dioxyde de chlore sans prendre les précautions d'usage [19].
- Supprimer toute source d'exposition par contamination en procédant à un **nettoyage régulier** des locaux et postes de travail.

Équipements de Protection Individuelle (EPI)

Leur choix dépend des conditions de travail et de l'évaluation des risques professionnels.

Les EPI ne doivent pas être source d'**électricité statique** (chaussures antistatiques, vêtements de protection et de travail dissipateurs de charges) [20, 21]. Une attention particulière sera apportée lors du **retrait des équipements** afin d'éviter toute contamination involontaire. Ces équipements seront éliminés en tant que déchets dangereux [22 à 25].

- Appareils de protection respiratoire : Si un appareil filtrant peut être utilisé, il doit être muni d'un filtre de type B lors de la manipulation de la substance [26].
- Gants : le point 8 de la FDS peut renseigner quant à la nature des matériaux pouvant être utilisés pour la manipulation de cette substance.
- Vêtements de protection : Quand leur utilisation est nécessaire (en complément du vêtement de travail), leur choix dépend de l'**état physique** de la substance. **Seul le fabricant du vêtement** peut confirmer la protection effective d'un vêtement contre les dangers présentés par la substance. Dans le cas de vêtements réutilisables, il convient de **se conformer strictement à la notice du fabricant** [27].
- Lunettes de sécurité : La rubrique 8 « Contrôles de l'exposition / protection individuelle » de la FDS peut renseigner quant à la nature des protections oculaires pouvant être utilisées lors de la manipulation de la substance [28].

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.
- **Fermer soigneusement** les récipients et les étiqueter conformément à la réglementation. Reproduire l'étiquetage en cas de fractionnement.
- Le sol des locaux sera **imperméable** et formera une **cuvette de rétention** afin qu'en cas de déversement, les solutions ne puissent se répandre au dehors.
- Mettre le matériel **électrique** et **non-électrique**, y compris l'**éclairage** et la **ventilation**, en conformité avec la réglementation concernant les atmosphères explosives.

- Mettre à disposition dans ou à proximité immédiate du local/zone de stockage des moyens d'extinction adaptés à l'ensemble des produits stockés.
- **Séparer** les solutions de dioxyde de chlore des produits combustibles ou inflammables. Si possible, la stocker **à l'écart** des autres produits chimiques dangereux.
- Éloigner tout matériau combustible (bois, papiers, huile...).

Déchets

- Le stockage des déchets doit suivre les mêmes règles que le stockage des substances à leur arrivée (§ stockage).
- Ne pas rejeter à l'égout ou dans le milieu naturel les eaux polluées par le dioxyde de chlore.
- Conserver les déchets et les produits souillés dans des récipients spécialement prévus à cet effet, **clos et étanches**. Les éliminer dans les conditions autorisées par la réglementation en vigueur.

En cas d'urgence

- En cas de déversement accidentel de solutions aqueuses de dioxyde de chlore, laver à grande eau la surface ayant été souillée [29].
- Si le déversement est important, **aérer** la zone et **évacuer** le personnel en ne faisant intervenir que des opérateurs **entraînés et munis d'un équipement de protection approprié**.
- Supprimer toute source d'inflammation potentielle.
- Des appareils de protection respiratoire isolants autonomes sont à prévoir **à proximité et à l'extérieur** des locaux pour les interventions d'urgence.
- Prévoir l'installation de **fontaines oculaires** et de **douches de sécurité** [30].
- Si ces mesures ne peuvent pas être réalisées sans risque de sur-accident ou si elles ne sont pas suffisantes, contacter les équipes de secours interne ou externe au site.

Au point de vue médical

Lors des visites initiale et périodiques

rechercher particulièrement lors de l'interrogatoire et l'examen clinique, des antécédents de pathologies respiratoires chroniques, des symptômes d'irritation de la peau et des muqueuses oculaire et respiratoire, ainsi que des symptômes évocateurs d'une atteinte de la fonction respiratoire.

L'examen clinique pourra être complété par la réalisation d'épreuves fonctionnelles respiratoires qui serviront de référence.

La périodicité des examens médicaux et la nécessité ou non d'effectuer des examens complémentaires seront déterminées par le médecin du travail en fonction des données de l'examen clinique et de l'appréciation de l'importance de l'exposition.

- **Autres** : déconseiller le port de lentilles de contact souples hydrophiles lors de travaux pouvant potentiellement exposer à des vapeurs ou aérosols de la substance.

Conduites à tenir en cas d'urgence

- **En cas de contact cutané**, appeler immédiatement un SAMU. Retirer les vêtements souillés (avec des gants adaptés) et laver la peau immédiatement et abondamment à grande eau pendant au moins 15 minutes. Dans tous les cas consulter un médecin.
- **En cas de projection oculaire**, appeler immédiatement un SAMU. Rincer immédiatement et abondamment les yeux à l'eau courante pendant au moins 15 minutes, paupières bien écartées. En cas de port de lentilles de contact, les retirer avant le rinçage. Dans tous les cas consulter un ophtalmologiste, et le cas échéant signaler le port de lentilles.
- **En cas d'inhalation**, appeler immédiatement un SAMU, faire transférer la victime par ambulance médicalisée en milieu hospitalier dans les plus brefs délais. Transporter la victime en dehors de la zone polluée en prenant les précautions nécessaires pour les sauveteurs. Si la victime est inconsciente, la placer en position latérale de sécurité et mettre en œuvre, s'il y a lieu, des manœuvres de réanimation. Si la victime est consciente, la maintenir au maximum au repos. Si nécessaire, retirer les vêtements souillés (avec des gants adaptés) et commencer une décontamination cutanée et oculaire (laver immédiatement et abondamment à grande eau pendant au moins 15 minutes).
- **En cas d'ingestion sous forme liquide**, appeler immédiatement un SAMU ou un centre antipoison, faire transférer la victime en milieu hospitalier dans les plus brefs délais. Si la victime est inconsciente, la placer en position latérale de sécurité et mettre en œuvre, s'il y a lieu, des manœuvres de réanimation. Si la victime est consciente, faire rincer la bouche avec de l'eau, ne pas faire boire, ne pas tenter de provoquer des vomissements.

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. (<https://www.cdc.gov/niosh/nmam/>).
- 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 | Chlorine dioxide - In : Banque de données HSDB. (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>).
- 6 | Chlorine dioxide. In : Hazardous Substance Fact Sheet. New Jersey Department of Health and Senior Services. Right to Know Program. Trenton, mai 1992 (révision juin 1998).
- 7 | Chlorine dioxide. Fiche CHEMINFO n° 568, Canadian Centre for Occupational Health and Safety. CD-Rom CCInfo, 2005.
- 8 | Chlorine dioxide. In : Gestis Substance Database on hazardous substance. IFA (<https://gestis-database.dguv.de/>).
- 9 | Courtois B *et al.* - Les valeurs limites d'exposition professionnelle. Brochure ED 6443. INRS (<https://www.inrs.fr/>).
- 10 | Dioxyde de chlore. Liste des VLEP françaises. INRS (<https://www.inrs.fr/media.html?refINRS=outil65>).
- 11 | Dioxyde de chlore M-207. In : MétroPol. INRS, 2015 (<https://www.inrs.fr/metropol/>).
- 12 | Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Toxicological Profile for Chlorine Dioxide and Chlorite, TP 160, 2004. (<https://www.atsdr.cdc.gov/>).
- 13 | US Environmental Protection Agency. *Toxicological Review of Chlorine Dioxide and Chlorite* ; 2000 : 56 p.
- 14 | Chlorine Dioxide (Gas), Concise International Chemical Assessment Document. CICAD 37, Geneva : WHO ; 2002 (<https://www.inchem.org/pages/about.html>).
- 15 | Principes généraux de ventilation. Guide pratique de ventilation ED 695. INRS (<https://www.inrs.fr/>).
- 16 | Phénomènes électrostatiques. Brochure ED 6354. INRS (<https://www.inrs.fr/>).
- 17 | Le permis de feu. Brochure ED 6030. INRS (<https://www.inrs.fr/>).
- 18 | Signalisation de santé et de sécurité au travail - Réglementation. Brochure ED 6293. INRS (<https://www.inrs.fr/>).
- 19 | Cuves et réservoirs. Interventions à l'extérieur ou à l'intérieur des équipements fixes utilisés pour contenir ou véhiculer des produits gazeux, liquides ou solides. Recommandation CNAM R 435. Assurance Maladie, 2008 (https://www.ameli.fr/val-de-marne/entreprise/tableau_recommandations).
- 20 | Vêtements de travail et équipements de protection individuelle - Propriétés antistatiques et critère d'acceptabilité en zone ATEX. Note documentaire ND 2358. INRS (<https://www.inrs.fr/>).
- 21 | EPI et vêtements de travail : mieux comprendre leurs caractéristiques antistatiques pour prévenir les risques d'explosion. Notes techniques NT33. INRS (<https://www.inrs.fr/>).
- 22 | Risques chimiques ou biologiques. Retirer sa tenue de protection en toute sécurité. Cas n°1 : Décontamination sous la douche. Dépliant ED 6165. INRS (<https://www.inrs.fr/>).
- 23 | Risques chimiques ou biologiques. Retirer sa tenue de protection en toute sécurité. Cas n°3 : Sans décontamination de la tenue. Dépliant ED 6167. INRS (<https://www.inrs.fr/>).
- 24 | Risques chimiques ou biologiques. Retirer ses gants en toute sécurité. Gants à usage unique. Dépliant ED 6168. INRS (<https://www.inrs.fr/>).
- 25 | Risques chimiques ou biologiques. Retirer ses gants en toute sécurité. Gants réutilisables. Dépliant ED 6169. INRS (<https://www.inrs.fr/>).
- 26 | Les appareils de protection respiratoire - Choix et utilisation. Brochure ED 6106. INRS (<https://www.inrs.fr/>).
- 27 | Des gants contre le risque chimique. Fiche pratique de sécurité ED 112. INRS (<https://www.inrs.fr/>).
- 28 | Quels vêtements de protection contre les risques chimiques. Fiche pratique de sécurité ED 127. INRS (<https://www.inrs.fr/>).
- 29 | Les équipements de protection individuelle des yeux et du visage - Choix et utilisation. Brochure ED 798. INRS (<https://www.inrs.fr/>).
- 30 | Equipements de premiers secours en entreprise : douches de sécurité et lave-œil. Fiche pratique de sécurité ED 151. INRS (<https://www.inrs.fr/>).

Historique des révisions

1 ^e édition	2005
2 ^e édition (mise à jour partielle)	2011
3 ^e édition (mise à jour partielle)	Mai 2022
■ Etiquettes	
■ Valeurs limites d'exposition professionnelle	
■ Incendie - Explosion	
■ Réglementation	
■ Recommandations techniques et médicales	
■ Bibliographie	

