

FICHE TOXICOLOGIQUE

FT 27

Brome

Fiche établie par les services techniques et médicaux de l'INRS
(N. Bonnard, T. Clavel, M. Falcy, D. Jargot, A. Hesbert, J.-C. Protois, O. Schneider)

CARACTÉRISTIQUES

UTILISATIONS

- Synthèse organique: fabrication du dibromure d'éthylène, d'ignifugeants, de pesticides, de colorants, de produits pharmaceutiques, etc.
- Fabrication de bromures inorganiques.
- Traitement des eaux.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES [1 à 5]

À température ambiante, le brome est un liquide rouge brun, très dense, d'odeur perceptible dès 0,05 ppm. Il émet à froid d'abondantes vapeurs suffocantes.

Il est modérément soluble dans l'eau (34 g/l à 20 °C), mais miscible en toutes proportions avec de nombreux solvants organiques.

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes.

Masse molaire	159,8
Température d'ébullition	58,8 °C
Point de fusion	- 7,3 °C
Température critique	311 °C
Pression critique	10 300 kPa
Densité (D ₄ ²⁰)	3,1
Densité de vapeur (air = 1)	5,5
Tensions de vapeur	9 kPa à 0 °C 24 kPa à 20 °C 55 kPa à 40 °C

À 25 °C et 101 kPa, 1 ppm : 7 mg/m³.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES [1 à 5]

Le brome est un produit oxydant très réactif qui peut réagir vivement avec de nombreux composés: matières organiques combustibles, ammoniacque, aluminium, titane, mercure, antimoine, hydrogène, phosphore, sodium, potassium... En présence d'eau, il y a formation d'acides bromhydrique et hypobromeux, et l'ensemble constitue un milieu doué d'un pouvoir oxydant encore plus marqué.

À température ambiante, le brome *rigoureusement anhydre* ne réagit qu'avec certains métaux comme l'aluminium et le titane. Par contre le brome *humide* corrode la plupart des métaux.

Br₂

Numéro CAS
7726-95-6

Numéro CE (EINECS)
231-778-1

Numéro Index
035-001-00-5



T+ - Très toxique



C - Corrosif



N - Dangereux pour l'environnement

BROME

R 26 - Très toxique par inhalation.

R 35 - Provoque de graves brûlures.

R 50 - Très toxique pour les organismes aquatiques.

S 7/9 - Conserver le récipient bien fermé et dans un endroit bien ventilé.

S 26 - En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste.

S 45 - En cas d'accident ou de malaise, consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette).

S 61 - Éviter le rejet dans l'environnement. Consulter les instructions spéciales/la fiche de données de sécurité.

231-778-1 - Étiquetage CE.

Récipients de stockage

Le stockage du brome peut s'effectuer dans des récipients en verre ou en acier émaillé ou, si sa teneur en humidité est inférieure à 30 ppm, des récipients recouverts intérieurement de plomb ou en monel. Les polymères fluorés sont largement utilisés pour les équipements au contact du brome.

VALEURS LIMITES D'EXPOSITION PROFESSIONNELLE

Des valeurs limites indicatives de moyenne d'exposition pondérée (8 h/jour ; 40 h/semaine) et des valeurs limites indicatives d'exposition à court terme (15 min au maximum) dans l'air des locaux de travail ont été établies pour le brome.

- Union européenne :
0,1 ppm soit 0,7 mg/m³ (VLE)
- France :
0,1 ppm soit 0,7 mg/m³ (VLE)
- États-Unis (ACGIH) :
0,1 ppm (TLV-TWA) ; 0,2 ppm (TLV-STEL)

MÉTHODES DE DÉTECTION ET DE DÉTERMINATION DANS L'AIR

- Prélèvement du brome par barbotage dans une solution tampon carbonate/bicarbonate de sodium. Dosage par chromatographie ionique des ions bromure et bromate formés [6].
- Prélèvement du brome sur un ensemble constitué d'un préfiltre en PTFE (pour piéger le brome particulaire) et d'un filtre-membrane en argent. Désorption de la membrane d'argent par le thiosulfate de sodium et dosage des ions bromure formés par chromatographie ionique avec détection conductimétrique [7].
- Appareils à réponse instantanée (Gastec) équipés des tubes réactifs chlore 8La qui indiquent également le brome dans la gamme [0,05 – 0,8 ppm] avec une coloration très voisine et un facteur correctif.

RISQUES

RISQUES D'INCENDIE

Le brome est ininflammable mais du fait de sa grande réactivité vis-à-vis de nombreux produits organiques ou minéraux, il peut être à l'origine d'explosions et d'incendies.

En cas d'incendie où serait impliqué le brome, les intervenants seront équipés d'appareils de protection respiratoire autonomes isolants. Refroidir par arrosage à l'eau les récipients exposés au feu.

PATHOLOGIE – TOXICOLOGIE

Toxicocinétique – Métabolisme [11, 12]

Après ingestion, l'ion bromure est rapidement et complètement absorbé par le tractus gastro-intestinal. Il est

distribué presque exclusivement dans les fluides extracellulaires (à l'exception des érythrocytes) ; il s'accumule dans la paroi des vaisseaux sanguins, le cartilage, les tendons, la dentine et les organes excréteurs ; il franchit les barrières méningée et placentaire. Après application cutanée, il pénètre rapidement dans l'organisme et se distribue dans le tissu adipeux et des organes comme le foie et les poumons.

Dans les conditions normales, la demi-vie biologique du brome dans le sang, la salive et l'urine est approximativement de 12 jours chez l'homme et de 3 jours chez le rat ; elle est fortement dépendante de l'ingestion d'ion chlorure. La majorité du brome contenu dans la salive et le suc gastrique est réabsorbée au niveau de l'intestin grêle et excrétée dans l'urine par filtration glomérulaire, une quantité négligeable est excrétée dans les fèces. Au niveau rénal, il existe une compétition avec l'ion chlorure pour la réabsorption tubulaire.

Surveillance biologique de l'exposition

Les dosages urinaire et sanguin de bromures en fin de poste sont utiles au diagnostic d'intoxication au brome mais aussi pour la surveillance des salariés exposés [20].

Toxicité expérimentale

Aiguë

Le brome et ses solutions aqueuses semblent exercer une faible toxicité aiguë orale chez l'animal. Chez le rat, la DL50 serait de 2 600 à 3 500 mg/kg et de 3 100 à 7 000 mg/kg chez la souris, ces données sont fournies d'après un article ancien sans précision sur le dérivé du brome étudié [8].

Par inhalation, la CL50 est de 2 700 mg/m³ chez le rat [8] et 1 569 mg/m³/100 min ou 4 903 mg/m³/9 min chez la souris [9]. Les vapeurs de brome sont très irritantes et induisent chez le lapin et le cobaye (1 961 mg/m³/3 h) un œdème du poumon, des dépôts pseudo-membranaires sur la trachée et les bronches et des hémorragies de la muqueuse gastrique. Des foyers de broncho-pneumonie sont décelés chez les animaux morts quelques jours après l'exposition [10].

Par voie percutanée, la DL50 du brome, en solution alcoolique, est de 400-450 mg (soit environ 2 000 mg/kg) déposés sur 10 cm² de peau de rat ; la mort survient entre la 20^e et la 48^e heure. Le brome se combine rapidement à l'épiderme formant un coagulat peu visible qui masque la constitution de lésions dermiques évolutives ; ces lésions aboutissent à une nécrose et à une ulcération profonde de guérison lente. Par ailleurs, le brome montre une affinité importante pour le pelage qu'il détruit immédiatement. L'examen des organes ne met en évidence aucune lésion des poumons, du foie et des reins [11].

Subaiguë et subchronique

Il n'y a pas eu d'étude publiée concernant la toxicité du brome ou de ses solutions aqueuses. Il existe de nombreuses données concernant des sels inorganiques du brome qui indiquent un dysfonctionnement de nombreuses glandes endocrines et des organes de la reproduction. Ces données sont obtenues par ingestion de doses élevées de bromure de sodium et ces effets ne peuvent être extrapolés à ceux que pourraient donner des expositions au brome (essentiellement par inhalation) [12].

Toxicité sur l'homme

Aiguë

L'exposition à de faibles concentrations de vapeurs de brome provoque une réaction inflammatoire cutanéomuqueuse associant irritation oculaire, larmolement, toux, dyspnée et dermatite d'aspect polymorphe (érythème, pustule, ulcères). Des céphalées ont aussi été décrites.

Après exposition à de plus fortes concentrations de vapeurs, surviennent toux, épistaxis, sensation d'oppression, broncho-pneumonie, photophobie, blépharospasme et brûlures cutanées sur les zones découvertes. La survenue de pneumomédiastin par rupture alvéolaire périphérique a été décrite comme complication possible d'une intoxication aiguë [16]. Dans un cas, une bronchiolite a été observée plusieurs mois après une pneumonie aiguë provoquée par un mélange de dérivés bromés [19]. Dans un autre cas, aucune séquelle n'a pu être mise en évidence à la suite d'une exposition accidentelle à des vapeurs de brome tant au plan pulmonaire que des fonctions reproductrices [13, 18].

En cas d'exposition massive, des symptômes pulmonaires peuvent se développer après un intervalle libre de quelques heures. La symptomatologie clinique retrouve alors un syndrome de détresse respiratoire aiguë de l'adulte (ARDS) en rapport avec une alvéolite hémorragique massive et diffuse d'évolution souvent létale.

Une étude épidémiologique réalisée dans une population urbaine lors d'une exposition accidentelle aux vapeurs de brome a retrouvé un excès de pathologies oculaires (conjonctivite), respiratoire (toux) et de céphalées [17].

Chronique [13, 14, 15, 17]

Les intoxications chroniques sont surtout caractérisées par des manifestations cutanées : œdème de la face suivi d'une acné et coloration jaune des phanères. Des kératites et des conjonctivites ont également été décrites. Des troubles neuro-comportementaux sont rapportés après ingestion chronique de médicaments contenant des sels de brome mais jamais après exposition professionnelle.

RÉGLEMENTATION

HYGIÈNE ET SÉCURITÉ DU TRAVAIL

1. Règles générales de prévention des risques chimiques

- Articles R. 231-54 à R. 231-54-17 du Code du travail.

2. Aération et assainissement des locaux

- Articles R. 232-5 à R. 232-5-14 du Code du travail.
- Circulaire du ministère du Travail du 9 mai 1985 (non parue au 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.

3. Cuves et réservoirs

- Article R. 233-46 du Code du travail et circulaire du ministère du Travail du 11 avril 1952 (non parue au JO).

4. Valeurs limites d'exposition professionnelle

- Directive 2006/15/CE de la Commission du 7 février 2006 (JOCE du 09/02/2006).
- Circulaire du ministère du Travail du 19 juillet 1982 (non parue au JO).

5. Maladies de caractère professionnel

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

6. Surveillance médicale spéciale

- Arrêté du 11 juillet 1977 (JO du 24 juillet 1977) fixant la liste des travaux nécessitant une surveillance médicale spéciale et circulaire du 29 avril 1980 (non parue au JO).

7. Classification et étiquetage

a) du brome *pur* :

- Arrêté du 27 juin 2000 (JO du 25 juillet 2000) modifiant l'arrêté du 20 avril 1994, qui prévoit la classification suivante :
 - Très toxique, R 26
 - Corrosif, R 35
 - Dangereux pour l'environnement, R 50

b) des *préparations* contenant du brome :

- Arrêté du 9 novembre 2004 (JO du 18 novembre 2004).

8. Travaux interdits

- Salariés sous contrat à durée déterminée, salariés des entreprises de travail temporaire : arrêté du 8 octobre 1990 modifié (JO du 9 novembre 1990) et circulaire DRT n° 90/24 du 26 novembre 1990 (non parue au JO).

9. Entreprises extérieures

- Arrêté du 19 mars 1993 (JO du 27 mars 1993) fixant en application de l'article R. 237-8 du Code du travail la liste des travaux dangereux pour lesquels il est établi par écrit un plan de prévention.

PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT

Installations classées pour la protection de l'environnement, Paris, imprimerie des Journaux officiels, brochure n° 1001 :

- n° 1110 : fabrication de substances et préparations très toxiques.
- n° 1111 : emploi ou stockage de substances et préparations très toxiques.
- n° 1172 : stockage et emploi de substances dangereuses pour l'environnement – A – très toxiques pour les organismes aquatiques.

PROTECTION DE LA POPULATION

- Article L. 5132.2, articles R. 5132-43 à R. 5132-73 et R. 1342-1 à R. 1342-12 du Code de la santé publique :
 - détention dans des conditions déterminées (art. R. 5132-66) ;
 - étiquetage (cf. 7) ;
 - cession réglementée (art. R. 5132-58 et R. 5132-59).

TRANSPORT

Se reporter éventuellement aux règlements suivants.

1. Transport terrestre national et international (route, chemin de fer, voie de navigation intérieure)

- ADR, RID, ADN : Brome
- N° ONU : 1744
- Classe : 8
- Groupe d'emballage : I

2. Transport par air

- IATA

3. Transport par mer

- IMDG

RECOMMANDATIONS

I. AU POINT DE VUE TECHNIQUE

Stockage

■ Stocker le brome dans des locaux spéciaux, secs et frais, munis d'une ventilation efficace, à l'abri de toute source de chaleur et à l'écart des autres produits chimiques et des matières combustibles. Le sol de ces locaux sera imperméable et formera cuvette de rétention afin qu'en cas de déversement accidentel, le liquide ne puisse se répandre au-dehors.

■ Conserver le brome à l'abri de l'humidité. Afin d'éviter la solidification du produit, la température ne doit pas être inférieure à $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$.

■ Contrôler régulièrement l'étanchéité des récipients. Étiqueter correctement les emballages et reproduire l'étiquetage en cas de fractionnement.

■ Prévoir, à proximité et à l'intérieur des locaux, des postes d'eau et des équipements de protection respiratoire autonomes isolants.

Manipulation

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

■ Instruire le personnel des risques présentés par le brome, des précautions à observer et des mesures à prendre en cas d'accident. Les procédures spéciales en cas d'urgence feront l'objet d'exercices d'entraînement.

■ Éviter l'inhalation de vapeurs. 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 des travaux exceptionnels de courte durée ou les interventions d'urgence.

■ Contrôler régulièrement la teneur en brome de l'atmosphère.

■ Éviter le contact du produit avec la peau et les yeux. Mettre à la disposition du personnel des vêtements de protection, des gants (en polychloroprène) et des lunettes de sécurité. Ces effets seront maintenus en bon état et nettoyés après chaque usage.

■ Prévoir des douches de sécurité et des fontaines oculaires dans les ateliers où le produit est utilisé de façon constante.

■ Ne pas procéder à des travaux sur et dans des cuves et réservoirs contenant ou ayant contenu du brome sans prendre les précautions d'usage [21].

■ Éviter tout rejet à l'égout et dans le milieu naturel.

■ En cas de fuite ou de déversement accidentel, faire évacuer le personnel et ne laisser intervenir que des opérateurs entraînés et équipés d'appareils respiratoires autonomes isolants.

■ Pour la neutralisation de fuites liquides de faible importance, utiliser avec précaution une solution réductrice (thiosulfate de sodium, bicarbonate de sodium, chaux,...) et récupérer le tout avec un matériau absorbant inerte. Laver ensuite la surface souillée à grande eau.

■ Récupérer les déchets dans des récipients prévus à cet effet et les éliminer dans les conditions autorisées par la réglementation.

■ Les fuites de **vapeurs de brome** peuvent être neutralisées avec du gaz ammoniac anhydre. Toutefois, cette technique est à utiliser par un personnel spécialisé et très averti des risques que comporte cette opération. En effet, l'ammoniac, outre qu'il est toxique et corrosif, est un gaz inflammable et explosible en mélange avec l'air dans les limites de 16 à 25 % en volume.

II. AU POINT DE VUE MÉDICAL

■ À l'embauchage, rechercher les sujets atteints d'affections respiratoires ou cutanées chroniques.

■ Lors des examens systématiques, vérifier l'absence de signes d'intolérance (irritation cutanée, oculaire ou respiratoire). Des épreuves fonctionnelles respiratoires ou une radiographie pulmonaire pourront être réalisées périodiquement.

■ En cas d'inhalation, retirer la victime de la zone contaminée, l'allonger et la mettre au repos. Les secouristes devront se prémunir contre tout risque d'intoxication. Une atteinte pulmonaire retardée pouvant survenir, le sujet sera hospitalisé.

■ En cas de projection cutanée, retirer les vêtements souillés et laver immédiatement et abondamment, au moins 15 minutes avec de l'eau. Du fait de la survenue rapide de brûlures cutanées, montrer à un médecin pour traitement symptomatique éventuel.

■ En cas de projection oculaire, laver immédiatement et abondamment, au moins 15 minutes avec de l'eau. Consulter un spécialiste.

BIBLIOGRAPHIE

1. *Occupational Safety and Health Guideline for Bromine*. Cincinnati, NIOSH, 1992.
2. *Brome*. In : *L'Air liquide, Encyclopédie des gaz*. Paris, Elsevier, pp. 159-164.
3. KIRK-OTHMER – *Encyclopedia of chemical technology*, 4^e éd., vol. 4. New York, John Wiley & Sons, 1992, pp. 536-560.
4. *SAX's dangerous properties of industrial materials*, 8^e éd. New York, Van Nostrand Reinhold, 1992, pp. 539-540.
5. *Brome*. International Chemical Safety Cards. IPCS. ICSC n° 0107, 2004. Consultable sur le site <http://www.cdc.gov/niosh/ipcs/icstart.html>.
6. Occupational Safety and Health Administration. *Sampling and Analytical Methods*, Washington, DC, 1990. Méthode OSHA ID-108 – *Bromine in workplace atmospheres*. Consultable sur le site <http://www.osha.gov/dts/sltc/methods/>.
7. NIOSH – *Manual of Analytical Methods (NMAM)*, 4^e éd., Cincinnati, Ohio, 1994. Méthode 6011 – *Bromine and chlorine*. Consultable sur le site <http://www.cdc.gov/niosh/nmam>.
8. CCHST – *Bromine*. Base de données RTECS, CD-ROM 1994, n° EF9100000.
9. WITHERS R.M.J., LEES F.P. – *The assessment of major hazards : the letal toxicity of bromine*. *Journal of Hazardous Material*, 1986, 13, 3, pp. 279-299.
10. PERRY W.G., SMITH F.A., KENT M.B. – *Bromine*, Br₂. In : Clayton G.D., Clayton F.E. (éds) – *Patty's industrial hygiene and toxicology*, 4^e éd. New York, John Wiley & Sons, 1994, vol. IIF, pp. 4505-4513.
11. CHAMPEIX J., PETIT G., RENARD J. – *Étude expérimentale des propriétés du brome sur la peau. Lésions, pénétration*. *Archives des Maladies Professionnelles*, 1971, 32, 10, pp. 674-678.
12. VAN LEEUWEN F.X.R., SANGSTER B. – *The toxicology of bromide ion*. *Critical Review in Toxicology*, 1987, 18, 3, pp. 189-213.
13. CAREL R.S., BELMAKER I. et coll. – *Delayed health sequelae of accidental exposure to bromine gas*. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 1992, 36, 3, pp. 273-277.
14. HABIB M., DESESTRET P. et coll. – *Syndrome démentiel réversible par intoxication chronique au brome d'origine médicamenteuse*. *La Presse Médicale*, 1989, 18, 31, p. 1528.
15. LAUWERYS R. – Le brome. In : LAUWERYS R. (éd.) – *Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles*, 3^e éd. Paris, Masson, 1992, p. 393.
16. LOSSOS I.S., ABOLNIK I. et coll. – *Pneumomediastinum : a complication of exposure to bromine*. *British Journal of Industrial Medicine*, 1990, 47, 11, p. 784.
17. MORABIA A., SELLEGER C. et coll. – *Accidental bromide exposure in an urban population : an acute epidemiological assessment*. *International Journal of Epidemiology*, 1988, 17, pp. 148-152.
18. POTASHNIK G. et coll. – *Spermatogenesis and reproductive performance following human accidental exposure to bromine vapor*. *Reproductive Toxicology*, 1992, 6, 2, pp. 171-174.
19. KRAUT A., LILIS R. – *Chemical pneumonitis due to exposure to bromine compounds*. *Chest*, 1988, 94, 1, pp. 208-210.
20. *Base de données Biotox*. INRS. Consultable sur le site <http://www.inrs.fr>.
21. *Cuves et réservoirs*. Recommandation CNAM R 276. INRS.

