

Dioxyde de manganèse

Fiche toxicologique n°52

Généralités

Edition _____ 2015

Formule :

MnO₂

Substance(s)

Formule Chimique	Détails	
MnO ₂	Nom	Dioxyde de manganèse
	Numéro CAS	1313-13-9
	Numéro CE	215-202-6
	Numéro index	025-001-00-3
	Synonymes	Bioxyde de manganèse

Etiquette



DIOXYDE DE MANGANÈSE

Attention

- H332 - Nocif par inhalation
- H302 - Nocif en cas d'ingestion

Les conseils de prudence P sont sélectionnés selon les critères de l'annexe 1 du règlement CE n° 1272/2008.
215-202-6

Selon l'annexe VI du règlement CLP

ATTENTION : pour les mentions de danger H302 et H332, se reporter à la section "Réglementation".

Caractéristiques

Utilisations

[1 à 4]

- Matière première pour la fabrication de manganèse métal et d'alliages manganésiens employés en métallurgie (élaboration de ferromanganèse pour la fabrication des fontes et des aciers ; métallurgie de l'aluminium, du cuivre, du nickel...).
- Constituant des piles sèches, notamment des piles alcalines.
- Oxydant ou catalyseur d'oxydation en synthèse organique.
- Agent de coloration pour verre, porcelaine, faïence, céramique, briques et tuiles.
- Constituant d'électrodes de soudage.
- Siccatif pour peintures et vernis (catalyseur d'oxydation de l'huile de lin).

Le dioxyde est le composé de manganèse le plus répandu dans la nature ; la variété appelée « pyrolusite » constitue le principal minerai du métal.

Plusieurs qualités commerciales sont disponibles, qui correspondent aux principales utilisations : la qualité métallurgique (élaboration de ferromanganèse et d'autres alliages) ; la qualité chimique (oxydation en synthèse organique, fabrication de permanganate ou d'autres composés manganésiens) ; la qualité électrochimique (fabrication de piles).

En milieu professionnel, les risques d'exposition au dioxyde de manganèse résultent non seulement de l'exploitation minière (extraction, broyage, tamisage et ensachage des minerais) ou des utilisations spécifiques du produit, mais aussi de toutes les opérations où du manganèse ou d'autres minerais manganifères sont chauffés à l'air, notamment dans les aciéries et autres installations métallurgiques.

Propriétés physiques

[1 à 6]

Le dioxyde de manganèse - de masse molaire 86,94 - existe sous au moins 6 variétés allotropiques distinctes, avec des formes cristallines et des états d'hydratation différents.

La variété la plus courante (β), présente dans la pyrolusite naturelle, se caractérise par un haut degré de cristallinité (structure tétragonale), la composition la plus proche de la constitution stœchiométrique et une faible réactivité. Sa coloration est gris acier pour les produits massifs, noir pour les poudres. Sa densité est de 5,026.

Le dioxyde de manganèse est insoluble dans l'eau et dans les acides nitrique et sulfurique. Il se dissout lentement dans l'acide chlorhydrique froid, avec dégagement de chlore.

Propriétés chimiques

[1, 3, 6]

Chauffé lentement en présence d'air, le dioxyde de manganèse se décompose vers 535 °C avec dégagement d'oxygène et formation de sesquioxyde de manganèse (Mn_2O_3).

C'est un composé très réactif en raison de son pouvoir oxydant puissant. Il peut réagir vivement à chaud sur de nombreuses substances réductrices notamment le soufre, le sulfure d'hydrogène, les sulfures... Il joue également un rôle d'oxydant vis-à-vis de certains acides.

Les chlorates, le peroxyde d'hydrogène, l'acide permonosulfurique peuvent réagir de manière explosive avec le dioxyde de manganèse.

Récipients de stockage

Le dioxyde de manganèse est habituellement stocké dans des sacs en papier, en polyéthylène ou en jute.

Valeurs Limites d'Exposition Professionnelle

[7, 8]

Des valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP) dans l'air des lieux de travail ont été établies pour le manganèse, les fumées de manganèse et les composés inorganiques du manganèse.

Substance	Pays	VME (ppm)	VME (mg/m ³)
Manganèse (fumées), en Mn	France (circulaire - 1983)	-	1
Manganèse (fumées), en Mn	États-Unis (ACGIH - 2013)	-	0,02 (alvéolaire) ; 0,1 (inhalable)
Manganèse (fumées), en Mn	Allemagne (valeurs MAK)	-	0,02 (alvéolaire) ; 0,2 (inhalable)
Composés inorganiques du manganèse, en Mn	États-Unis (ACGIH - 2013)	-	0,02 (alvéolaire) ; 0,1 (inhalable)
Composés inorganiques du manganèse, en Mn	Allemagne (valeurs MAK)	-	0,02 (alvéolaire) ; 0,2 (inhalable)

Une proposition de VLEP européenne a été adoptée par le Comité scientifique européen des valeurs limites d'exposition professionnelle (SCOEL) en novembre 2014 [26] : VLEP (8 heures) : 0,2 mg/m³ (fraction inhalable) et 0,05 mg/m³ (fraction alvéolaire).

Méthodes de détection et de détermination dans l'air

[28 à 36]

Les méthodes proposées et validées pour la détermination des composés inorganiques du manganèse sont les suivantes :

- Prélèvement de la fraction inhalable des particules par pompage de l'atmosphère au travers d'une cassette contenant un filtre (membrane en ester de cellulose, membrane PVC ou filtre en fibre de quartz).
- Mise en solution adaptée à la nature du filtre : à chaud, à l'aide des ultra-sons ou des micro-ondes par un mélange de l'un ou l'autre des acides fluorhydrique/ nitrique/ chlorhydrique/ perchlorique ou sulfurique.
- Dosage par spectrophotométrie d'absorption atomique flamme (SAA flamme), par spectrophotométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique (SAA- AET), par spectrométrie d'émission à plasma (ICP-AES), par spectrométrie de masse à plasma (ICP-MS) ou par spectrométrie de fluorescence X.

Les limites de détection obtenues lors de l'utilisation de membranes en ester de cellulose [29] sont nettement meilleures que celles obtenues lors de l'utilisation de filtres en fibres de quartz [28].

La perte de charge des membranes en ester de cellulose est cependant bien supérieure à celle des filtres en fibre de quartz. Ceci implique :

- des risques plus importants de colmatage dans une atmosphère fortement empoussiérée,
- des risques plus importants de fuites à l'intérieur des cassettes, ce qui impose une vigilance accrue pour la surveillance de ces fuites,

- la recommandation que les membranes soient placées sur un tampon de cellulose pour le prélèvement, ce qui impose l'ouverture de la cassette avant la mise en solution de la membrane et augmente donc le risque de pollution accidentelle,
- un risque accru de rebond des poussières peu adhérentes sur les membranes, ce qui peut accroître le phénomène « parois » et augmenter le risque de pertes de matière lors de l'ouverture des cassettes.

Incendie - Explosion

Le dioxyde de manganèse n'est pas un produit inflammable. Dans certaines conditions, particulièrement à chaud, il peut provoquer des incendies ou des explosions, par contact avec différents composés (cf. propriétés chimiques).

En cas d'incendie où le produit est impliqué, le choix des agents d'extinction sera fonction du milieu environnant.

Pathologie - Toxicologie

Toxicocinétique - Métabolisme

[11 à 20]

Bien absorbé par voie respiratoire, le dioxyde de manganèse se distribue après réduction dans les principaux organes et notamment le cerveau. Le métal est éliminé lentement de l'organisme et excrété principalement dans les fèces.

Chez l'animal

L'absorption du dioxyde de manganèse se fait essentiellement par voie respiratoire ; l'absorption digestive ne joue qu'un rôle secondaire ; l'absorption cutanée est négligeable.

On ne dispose pas de données quantitatives sur l'absorption pulmonaire. Celle-ci dépend beaucoup des dimensions des particules inhalées et de leurs caractéristiques physico-chimiques. Seules les particules respirables (diamètre inférieur 5 µm) peuvent atteindre les alvéoles et traverser leurs parois ; les plus grandes sont éliminées des voies respiratoires par l'action mucociliaire et passent dans le tractus gastro-intestinal.

Par voie digestive, l'absorption du manganèse est faible (< 5 %) tant chez l'animal que chez l'homme, aussi bien dans le cas du dioxyde que dans celui des sels solubles divalents ; elle varie toutefois en fonction de la dose administrée, de l'âge du sujet et de la concentration en fer dans le régime alimentaire (absorption plus forte dans le cas d'une carence en fer).

Quelle que soit la voie d'intoxication, il semble que le dioxyde soit réduit avant de pénétrer dans la circulation générale où l'on retrouve le manganèse sous forme d'ions divalents liés à une β₁-globuline (sidérophiline). Le manganèse est largement distribué dans tout l'organisme où il se concentre dans les tissus riches en mitochondries. Les concentrations les plus élevées sont trouvées dans le foie (principal site d'accumulation), le pancréas, les reins et le cerveau ; dans le foie, le manganèse se conjugue aux sels biliaires ; dans le cerveau, il se fixe en particulier dans les noyaux gris de la base (pallidum, noyau caudé et putamen). Il s'accumule aussi dans l'hypophyse, entraînant une réduction de la sécrétion d'hormones hypophysaires (notamment de la TSH).

L'élimination du métal est biphasique. La demi-vie biologique chez l'homme dépend de la charge de l'organisme en manganèse (valeur moyenne de 37 jours pour des sujets sains non exposés, 26,5 jours chez des mineurs souffrant de manganisme chronique mais qui ne sont plus exposés, 12,5 jours chez des mineurs exposés et non atteints de manganisme). Elle varie, par ailleurs, selon la région du corps considérée ; elle est la plus lente au niveau du cerveau (chez le singe, la demi-vie dans cet organe n'a pu être calculée après 278 jours alors qu'elle est de 95 jours pour l'ensemble du corps).

L'élimination se fait essentiellement par les fèces ; le principal véhicule d'excrétion est la bile avec un cycle entéro-hépatique ; il existe aussi une excrétion dans le suc pancréatique. L'excrétion urinaire est extrêmement faible (0,1 à 1,3 %) ; elle est généralement inférieure à 3 µg/L chez l'homme.

Les études réalisées chez l'animal (singe, chien, lapin et rat) montrent que le manganèse provoque une déplétion en dopamine et probablement en sérotonine dans les noyaux gris centraux. C'est pourquoi il a été évoqué l'intervention du système dopaminergique dans les manifestations extrapyramidales du manganisme, ce que corrobore l'efficacité thérapeutique de la L-dopa dans ces manifestations. Mais le fait qu'un certain nombre de malades ne répondent pas à cette thérapeutique prouve que cette explication est partielle. Le mécanisme biochimique des autres effets du manganèse reste aussi à élucider. On a signalé qu'il affecte, spécifiquement ou non, un grand nombre d'enzymes, qu'il agit sur le métabolisme des glucides et le métabolisme thyroïdien et on a suggéré que sa toxicité cellulaire pourrait être liée à une production excessive de superoxydes.

Surveillance biologique de l'exposition

Le dosage sanguin du manganèse, prélèvement fait en fin de poste et fin de semaine, reflèterait l'exposition de la veille ainsi que la charge corporelle. Le dosage plasmatique du manganèse en fin de poste le 1^{er} jour de travail est utile pour apprécier l'exposition récente au manganèse et serait à privilégier ; ce paramètre, plus spécifique et sensible que le manganèse urinaire et que celui sur sang total, apparaît bien corrélé à l'exposition.

Le dosage urinaire du manganèse, prélèvement fait en fin de poste de travail et fin de semaine, peut être utile au niveau d'un groupe de travailleurs pour confirmer l'exposition, mais la corrélation avec l'importance de l'exposition est très inconstante en raison de grandes variabilités individuelles. Aucune relation entre de possibles effets sur la santé et le manganèse urinaire n'a été mise en évidence.

Des valeurs biologiques de référence en population professionnellement exposée ont été établies pour le manganèse sanguin total (Voir Recommandations § Au point de vue médical) [27].

Toxicité expérimentale

Toxicité aiguë

[9 à 16]

L'inhalation de fortes concentrations provoque une irritation intense au niveau broncho-pulmonaire.

La DL50 par voie orale n'a pas été déterminée, vraisemblablement en raison de l'insolubilité du dioxyde de manganèse. La DL50 par voie sous-cutanée chez la souris est de 422 mg/kg.

Chez le rat et le cobaye, l'administration intratrachéale de dioxyde de manganèse entraîne rapidement des modifications des épithéliums bronchique et alvéolaire, une infiltration intense des alvéoles et de leurs parois par des cellules mononucléaires, surtout des macrophages. Cette infiltration persiste longtemps après l'instillation (plus d'un mois chez le rat pour une dose de 10 mg, plus de 6 mois chez le cobaye pour une dose unique de 50 mg de produit). On observe aussi la formation de granulomes avec réaction à cellules géantes, ainsi qu'une fibrose.

L'exposition de cobayes à une concentration atmosphérique de 22 mg/m³ de dioxyde de manganèse (87 % de particules respirables) pendant 24 h entraîne également un afflux de macrophages, mais sans modification histologique. L'exposition de souris à 70 mg/m³ (50 à 60 % de particules inférieures à 0,7 µm), 1 à 3 h/j, pendant 4 jours, provoque, au niveau des poumons, des infiltrations inflammatoires avec un œdème discret et une hyperémie, surtout marqués chez les animaux exposés sur des périodes de 3 h. Ces mêmes lésions, succédant à une exposition à 0,7 mg/m³ pendant 2 semaines, disparaissent après 2 mois, avec desquamation de l'épithélium bronchique.

L'exposition à un aérosol de dioxyde de manganèse (par exemple à 109 mg/m³ pendant 3 h) provoque chez la souris un affaiblissement de la résistance à l'infection par différents microorganismes tels que *Klebsiella pneumoniae*, *Diplococcus pneumoniae*, *Salmonella typhimurium*, virus grippal A.

Il existe d'autre part une synergie entre le dioxyde de manganèse et le dioxyde de soufre quant aux effets sur les voies respiratoires, quel que soit le critère objectif retenu (pouvoir d'élimination des particules inertes, mobilisation des mononucléaires, indice d'irritation de l'épithélium).

Toxicité subchronique, chronique

[11 à 16]

L'exposition répétée par inhalation provoque une atteinte du système nerveux, avec notamment un syndrome extrapyramidal, ainsi que de l'appareil respiratoire.

La toxicité chronique du dioxyde de manganèse a fait l'objet de nombreuses expérimentations par inhalation et par voie parentérale ; dans ces conditions, le produit exerce chez l'animal des effets sur le système nerveux central - étudiés surtout chez le singe - et l'appareil respiratoire.

Ces effets n'ont pas été retrouvés lors des essais par administration orale.

L'exposition de singes à 0,6 ou 3 mg/m³ de dioxyde de manganèse, pendant 95 périodes de 1 h réparties sur 4 mois, entraîne d'abord des alternances de clonies et de torpeur, des tremblements intenses, des mouvements de flexion-extension des membres supérieurs, des bâillements, une nervosité et une cyanose. Cinq mois après le début du traitement, les animaux présentent des tremblements de grande amplitude, une démarche incertaine et une parésie. Les examens histologiques montrent une atrophie du cortex cérébelleux, mais pas d'altération nette au niveau du noyau caudé ou du pallidum.

Un tableau clinique évocateur d'un dysfonctionnement extrapyramidal proche de celui de la maladie de Parkinson a été observé chez le singe après injections intramusculaires ou sous-cutanées répétées (par exemple 6 injections intramusculaires de 2 à 3 g à intervalle de 3 mois ou 9 injections sous-cutanées de 0,25 à 1 g à intervalle d'une semaine) ; les examens histologiques montrent une prolifération cellulaire et une destruction de neurones dans le noyau sous-thalamique et le pallidum, ainsi que des altérations diffuses au niveau de l'encéphale, du tronc cérébral et du cervelet. Une expérience réalisée chez des singes saïmiris (2 injections sous-cutanées de 0,2 g à intervalle de 5 semaines) a montré que les anomalies cliniques (hypertonie musculaire et tremblements) et biochimiques (diminution de la dopamine et de la sérotonine dans le noyau caudé) peuvent apparaître avant que l'on puisse déceler des altérations histologiques au niveau des tissus nerveux.

Une sclérose pérbronchique et péricapillaire a été observée chez le rat après instillations intratrachéales répétées (10 mg, 1 fois par mois pendant 4 mois, ou 10 à 30 mg en 6 à 10 doses réparties sur 7 mois et demi) ou après inhalations répétées (0,3 mg/m³, 5 à 6 h/j pendant 7 mois). Chez des singes exposés à 3 mg/m³, 22 h/j pendant 2 à 4 mois (diamètre particules < 1 µm), les examens radiographiques montrent des opacités pulmonaires et une accentuation de la trame vasculaire évocatrice de congestion pulmonaire.

D'autres effets chroniques ont été signalés (lésions dégénératives du foie et perturbations du métabolisme thyroïdien chez le rat ; néphrite tubulaire interstitielle et anémie normochrome chez le lapin).

Effets génotoxiques

Aucune donnée n'est disponible chez l'homme à la date de publication de cette fiche toxicologique.

Effets cancérogènes

Aucune donnée n'est disponible à la date de publication de cette fiche toxicologique.

Effets sur la reproduction

[9, 11]

Le dioxyde de manganèse produit un effet fœtotoxique.

L'exposition de souris femelles à 49 mg/m³ de dioxyde de manganèse, 7 h/j, avant et pendant la gestation (de J - 75 à J + 19), provoque chez les nouveau-nés des anomalies de croissance pondérale et du comportement.

Toxicité sur l'Homme

L'inhalation aiguë provoque une irritation des voies respiratoires. L'exposition répétée peut être à l'origine de troubles neurologiques plus ou moins sévères (notamment syndrome extrapyramidal) et d'effets bronchopulmonaires (pneumopathie manganique). Une irritation des muqueuses ORL est également rapportée. Des études insuffisantes ont montré une diminution de la fertilité et des risques d'avortements lors d'exposition au manganèse.

[10 à 18, 21 à 24]

Toxicité aiguë

Il n'a pas été signalé, dans la littérature, d'intoxication aiguë liée à l'ingestion de dioxyde de manganèse.

L'inhalation des poussières ou fumées d'oxydes de manganèse provoque une irritation intense avec alvéolite caustique.

Toxicité chronique

Une intoxication chronique liée à l'ingestion à long terme d'eau contaminée par des piles sèches a été rapportée : les symptômes étaient essentiellement neurologiques (léthargie, hypertonie musculaire, tremblements, troubles mentaux) ; ils étaient particulièrement marqués chez les personnes âgées. Sur les 16 personnes atteintes, 3 sont décédées dont l'une par suicide. L'examen du cerveau d'un des morts a révélé des modifications macroscopiques et microscopiques, notamment au niveau du pallidum, avec une teneur en manganèse 2 à 3 fois supérieure à la normale.

D'une façon très générale, les intoxications chroniques au manganèse sont provoquées par l'inhalation prolongée de quantités importantes de poussières ou de fumées d'oxydes contenant des particules respirables (diamètre inférieur à 5 µm). Les signes toxiques apparaissent après plusieurs mois ou années d'exposition. Les troubles provoqués sont essentiellement nerveux et respiratoires.

Troubles nerveux (manganisme chronique)

On peut distinguer 3 phases dans cette pathologie :

- une phase d'installation insidieuse et progressive, avec une symptomatologie peu précise (anorexie, asthénie, céphalées, troubles du sommeil et de la libido et troubles de la mémoire) ;
- une phase clinique précoce marquée par des troubles psychiques, neurologiques et moteurs, avec l'apparition de manifestations extrapyramidales : apathie ou irritabilité, instabilité émotionnelle, paresthésies, exagération des réflexes tendineux, altération de la précision des mouvements, troubles de la parole et de la démarche, hypertonie musculaire de la face ;
- la phase d'état où l'on retrouve un syndrome extrapyramidal caractérisé par une démarche hésitante et spasmodique, une incoordination motrice, une hypertonie musculaire de la face et des membres inférieurs, une incertitude de l'écriture et des tremblements qui, contrairement à ceux de la maladie de Parkinson, surviennent au cours des mouvements intentionnels ; des signes psychologiques sont associés (apathie, rires et pleurs incontrôlés, irritabilité, hallucinations) ainsi que des troubles végétatifs (sudation, hypersalivation).

Au tableau, peuvent s'associer une polyglobulie, une hyperthermie et une hyperthyroïdie.

Si les sujets sont soustraits à l'exposition peu après l'apparition des signes neurologiques (2^e phase), de nombreux symptômes régressent : il subsiste parfois des séquelles au niveau de la parole et de la démarche. Si, en revanche, l'exposition ne cesse qu'à la phase d'état, il n'y a pas de rémission : les lésions cérébrales sont irréversibles.

Il existe de très grandes différences de sensibilité individuelle en ce qui concerne cette pathologie, un petit nombre seulement de travailleurs sont atteints parmi ceux qui sont exposés à des concentrations excessives. Divers facteurs ont été évoqués pour expliquer une sensibilité particulière : éthylysme, infection chronique, dysfonctionnement hépatique ou rénal, déficience nutritionnelle (notamment anémie ferriprive).

La dose minimale pouvant induire ces effets sur le système nerveux central n'est pas connue, mais des signes toxiques ont été observés pour des concentrations allant de 3 à 8 mg/m³ de dioxyde de manganèse.

Des signes précliniques (tremblement des mains, dégradation du temps de réaction visuelle et de la mémoire auditive à court terme) ont été mis en évidence chez des ouvriers exposés moins de 20 ans à une concentration moyenne de 1 mg/m³ [21].

Troubles respiratoires (pneumonie manganique)

De nombreuses observations ont mis en évidence une augmentation de la morbidité et de la mortalité par atteinte pulmonaire chez les travailleurs exposés au dioxyde de manganèse. Le tableau clinique est celui d'une inflammation alvéolaire aiguë avec dyspnée intense, toux et cyanose importante ; l'atteinte des voies respiratoires est totale. L'évolution vers un état de détresse respiratoire est possible et la mort peut survenir dans un état de collapsus. Il n'y a pas d'altération permanente du poumon de type fibrose.

Une incidence plus élevée de bronchites aiguës et de maladies pulmonaires chroniques non spécifiques a été également signalée, en particulier quand l'exposition au manganèse se surajoute au tabagisme.

Les données disponibles ne permettent pas d'établir de relation exposition/effets, mais il semble que les concentrations en dioxyde de manganèse inférieures à 0,5-0,8 mg/m³ soient sans effet. Des signes précliniques (toux pendant la saison froide, dyspnée d'effort, épisodes de bronchite aiguë) ont été mis en évidence chez des ouvriers exposés moins de 20 ans à une concentration moyenne de 1 mg/m³ [21].

Autres effets chroniques

Les effets irritants sur les muqueuses se traduisent par une stomatite érythémato-ulcéreuse et une rhinite avec épistaxis.

Une polyglobulie, une hyperthyroïdie et une hyperthermie (probablement en rapport avec une atteinte des centres nerveux) ont été signalées, de même qu'une légère hypercalcémie ; ces troubles seraient cependant rares et proportionnels à la sévérité de l'intoxication.

Une étude épidémiologique portant sur 369 ouvriers travaillant à la fabrication d'alliages au manganèse a mis en évidence, en dehors d'une plus grande prévalence des maladies pulmonaires chroniques, une tension artérielle systolique moyenne plus faible, la tension diastolique n'étant pas affectée [22].

Effets sur la reproduction

Une étude réalisée auprès de 928 épouses de travailleurs employés dans les usines de traitement du manganèse a révélé des taux d'avortements spontanés et de mortalité supérieurs à ceux d'une population témoin appariée ; la signification de ce résultat est difficile à évaluer en l'absence notamment de données sur la profession de ces femmes [23]. Une étude par questionnaire portant sur 85 hommes exposés à des poussières de dioxyde et de sels de manganèse (concentration moyenne voisine de 1 mg/m³ pendant 8 ans) a montré un déficit significatif de fertilité pendant la période de leur exposition au métal [24].

Réglementation

Rappel : La réglementation citée est celle en vigueur à la date d'édition de cette fiche : 1^{er} trimestre 2015

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.

Douches

- Article R. 4228-8 du Code du travail et arrêté du 23 juillet 1947 modifié, fixant les conditions dans lesquelles les employeurs sont tenus de mettre les douches à la disposition du personnel effectuant des travaux insalubres ou salissants (régime général).

Valeurs limites d'exposition professionnelle (Françaises)

- Circulaire du 21 mars 1983 et du 13 mai 1987 modifiant et complétant 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.

Maladies professionnelles

- Article L. 461-4 du Code de la sécurité sociale : déclaration obligatoire d'emploi à la Caisse primaire d'assurance maladie et à l'inspection du travail ; tableau n° 39.

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.
- Salariés sous contrat de travail à durée déterminée et salariés temporaires : articles D. 4154-1 à D. 4154-4, R. 4154-5 et D. 4154-6 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 manganèse :

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 système général harmonisé de classification et d'étiquetage ou SGH. La classification et l'étiquetage du dioxyde de manganèse, harmonisés selon les deux systèmes (règlement CLP et directive 67/548/ CEE), figurent dans l'annexe VI du règlement CLP. La classification est :

- selon le règlement (CE) n° 1272/2008 modifié
 - Toxicité aiguë (par inhalation), catégorie 4(*) ; H 332
 - Toxicité aiguë (par voie orale), catégorie 4(*) ; H 302

() 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.*

Certains fournisseurs ajoutent l'auto-classification suivante pour cette substance :

- Toxicité spécifique pour certains organes cibles (poumons, cerveau) - Exposition répétée, catégorie 1 ; H 372
- selon la directive 67/548/CEE
 - Nocif ; R20/22

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

- Règlement (CE) n° 1272/2008 modifié

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.

Protection de la population

- Article L. 1342-2, articles R. 5132-43 à R. 5132-73, articles R. 1342-1 à R. 1342-12 du Code de la santé publique :
 - étiquetage (cf. Classification et étiquetage).

Protection de l'environnement

Installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE) : Les installations ayant des activités, ou utilisant des substances, présentant un risque pour l'environnement peuvent être soumises au régime ICPE. Pour savoir si une installation est concernée, se référer à la nomenclature ICPE en vigueur ; le ministère chargé de l'environnement édite une brochure téléchargeable et mise à jour à chaque modification (www.installationsclassees.developpement-durable.gouv.fr/La-nomenclature-des-installations.html). Pour plus d'information, consulter le ministère ou 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 au 1er janvier 2011 (www.developpement-durable.gouv.fr/-Transport-des-marchandises-.html). Pour plus d'information, consulter les services du ministère chargé du transport.

Recommandations

En raison de la nocivité du dioxyde de manganèse pour l'homme, des mesures strictes de prévention et de protection s'imposent lors de son utilisation.

Au point de vue technique

Stockage

- Stocker le produit à l'écart des substances facilement oxydables, dans des récipients soigneusement fermés et étiquetés. Reproduire l'étiquetage en cas de fractionnement des emballages.
- Le sol et les murs des locaux de stockage et des ateliers où est manipulé le produit seront lisses, faciles à nettoyer. Ces locaux seront maintenus en parfait état de propreté par des nettoyages quotidiens (aspiration mécanique, puis lavage).

Manipulation

- Informer le personnel des risques présentés par le dioxyde de manganèse, des précautions à observer et des mesures à prendre en cas d'accident.
- Éviter l'inhalation de poussières ou de fumées. On choisira de préférence les procédés de travail par voie humide. Toute opération industrielle qui s'y prête sera effectuée en appareil clos. Si cela est techniquement impossible, prévoir une aspiration aux postes de travail pour capter les émissions à leur source.
- Séparer les postes et locaux où s'effectuent des opérations pouvant donner lieu à une émission de poussières ou de fumées. Des appareils de protection respiratoire adaptés pour certains travaux de courte durée, à caractère exceptionnel, ou pour des interventions d'urgence, doivent être prévus.
- Contrôler la teneur de l'atmosphère en manganèse fréquemment et régulièrement (voir le chapitre 'Méthode de détection et de détermination dans l'air'). Seront contrôlées également les surfaces sur lesquelles le produit est susceptible de se déposer.
- Éviter le contact du produit avec la peau et les yeux. Mettre à la disposition du personnel des vêtements de protection individuelle adaptés : combinaison avec serenge au cou, aux poignets et aux chevilles, bottes, coiffe, gants et lunettes de sécurité. Ces effets seront maintenus en bon état et lavés quotidiennement sur place après dépeussierage par aspiration mécanique.
- Ne pas fumer, boire ou manger dans les ateliers.
- Observer une hygiène corporelle et vestimentaire très stricte : lavage des mains et du visage avant les repas, passage à la douche et changement de vêtements après le travail. À cet effet, chaque ouvrier devra disposer de deux armoires vestiaires séparées pour éviter toute contamination des vêtements de ville par les vêtements de travail.
- Ne jamais procéder à des travaux sur ou dans des cuves et réservoirs contenant ou ayant contenu du dioxyde de manganèse sans prendre les précautions d'usage [36].
- En cas de souillure sur le sol, récupérer le produit immédiatement par aspiration mécanique et laver à grande eau la surface souillée.
- Les rejets de manganèse à l'égout et dans l'atmosphère doivent être limités.
- Conserver les déchets dans des récipients clos, spécialement prévus à cet effet. Éliminer les déchets dans les conditions autorisées par la réglementation.

Au point de vue médical

- À l'embauchage, l'examen clinique recherchera plus particulièrement l'existence de troubles respiratoires chroniques ainsi que d'anomalies neurologiques extrapyramidales ou d'antécédents psychiatriques.
- Au cours des examens périodiques, qui devraient se dérouler tous les 6 mois en cas d'exposition habituelle, l'interrogatoire recherchera l'apparition de troubles subjectifs (nervosité, irritabilité, perte de mémoire...), traduisant les premiers signes de l'atteinte neurologique et d'une atteinte respiratoire (toux, dyspnée). Il sera effectué un examen neurologique soigneux, à la recherche de signes extrapyramidaux et un examen pulmonaire.
- Il appartiendra au médecin du travail de juger de l'opportunité d'effectuer des examens complémentaires en fonction, notamment, des résultats de l'examen clinique et de l'importance de l'exposition. Certains examens s'avèrent intéressants, en complément de la surveillance clinique, comme, par exemple, les tests psychomoteurs (notamment pour objectiver un tremblement), les explorations fonctionnelles respiratoires (au minimum courbe débit-volume) et la numération-formule sanguine.
- Surveillance biologique [26] : le dosage du manganèse sanguin serait le paramètre à privilégier pour la surveillance biologique de salariés exposés. Lors d'une exposition au manganèse et composés inorganiques (dont le dioxyde de manganèse), la Commission allemande (DFG) a fixé une BAT (Biologische Arbeitsstoff-Toleranzwerte) pour le manganèse sanguin total en fin de poste après plusieurs postes (sans valeur définie). Des taux sanguins de manganèse non nuls sont retrouvés dans la population générale non professionnellement exposée ; une valeur de référence dans la population en âge de travailler non professionnellement exposée (ou valeur BAR) a été établie par la DFG pour le manganèse sanguin total à 15 µg/L en fin de poste après plusieurs postes. Pour les dosages de manganèse, on se méfiera d'une contamination du prélèvement et dans l'interprétation des résultats, on tiendra compte des variabilités individuelles.
- Lors d'accidents aigus, demander dans tous les cas l'avis d'un médecin, du centre antipoison régional ou de services de secours d'urgence médicalisés.
- En cas de contact cutané important, les vêtements souillés doivent être retirés et la peau lavée à grande eau pendant quinze minutes. Les vêtements ne seront réutilisés qu'après décontamination.
- En cas de projection oculaire, laver immédiatement et abondamment à l'eau, 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, évacuer le sujet de la zone polluée, après avoir pris toutes les précautions nécessaires pour les intervenants. Si la victime est inconsciente, la placer en position latérale de sécurité ; en cas d'arrêt respiratoire, commencer les manœuvres d'assistance respiratoire ; même si l'état initial est satisfaisant, un transfert en milieu hospitalier s'impose, si nécessaire par ambulance médicalisée, où il pourra être pratiqué au minimum une radiographie pulmonaire ; une surveillance pulmonaire, neurologique, cardio-vasculaire et hépatorénale peut s'avérer nécessaire.
- En cas d'ingestion, si le sujet est parfaitement conscient, tenter de provoquer des vomissements et prévenir un médecin.
- En cas d'intoxication chronique, aux premiers stades de l'atteinte neurologique, les sujets peuvent bénéficier d'un traitement chélateur par l'EDTA ou le DTPA, celui-ci ne sera effectué qu'en milieu hospitalier spécialisé [16].

Bibliographie

- 1 | Kirk-Othmer. Encyclopedia of chemical technology, 5^e éd. Vol.15. New York, John Wiley & sons, 2005.
- 2 | Encyclopaedia of occupational health and safety, 3^e éd., vol.2. Genève, BIT, 1983, pp. 1279-1282.
- 3 | Manganese Dioxide. The Merck index. An encyclopedia of chemicals, drugs and biological. 14th ed. Whitehouse Station : Merck and Co ; 2006.
- 4 | Hawley's condensed chemical dictionary, 14^e Ed. New York, John Wiley & sons, 2001, p. 695.

- 5 | Kühn R, Birett K - Merkbücher gefährliche Arbeitsstoffe. Landsberg/Lech, Verlag Moderne Industrie, 1981. Blatt Nr M 03.
- 6 | Pascal P. - Nouveau traité de chimie minérale, vol. XVI. Paris, Masson, 1960, pp. 758-779.
- 7 | Manganèse (fumées), en Mn. Aide-mémoire technique « Les valeurs limites d'exposition professionnelles aux agents chimiques ». ED 984. INRS, 2012 (www.inrs.fr).
- 8 | Manganese (7439-96-5) and inorganic compounds, as Mn ; Manganese, fume, as Mn. In : Guide to Occupational Exposure Values. ACGIH, 2014.
- 9 | Registry of toxic effects of chemical substances, éd. 1985-86, vol. 3A. Cincinnati, NIOSH/DHHS, pp. 3060-49 à 51.
- 10 | Documentation of the threshold limit values and biological exposures indices, 6^e éd. Cincinnati, ACGIH, 1988, pp. 354-355.
- 11 | Manganèse. Critères d'hygiène de l'environnement 17. Genève, OMS, 1981, 123 p.
- 12 | Exposition aux métaux lourds : limites recommandées d'exposition professionnelle à visée sanitaire. Genève, OMS, 1980, série de rapports techniques 647, pp. 90-114.
- 13 | Stokinger HE - Manganese. In : Clayton FE, Clayton GD (éds) - Patty's industrial hygiene and toxicology, vol. 2A. 3^e éd. New York, John Wiley & sons, 1981, pp. 1749-1769.
- 14 | Haguenoer JM, Furon D - Toxicologie et hygiène industrielle. Les dérivés minéraux. vol. 1. Paris, Technique et Documentation, 1982, pp. 423-473.
- 15 | Friberg L, Nordberg GF, Vouk VB - Handbook on the toxicology of metals. Amsterdam, Elsevier, 1979. pp. 485-501.
- 16 | Lauwerys RR - Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles. 3^e éd. Paris, Masson, 1990, pp. 165-169.
- 17 | Seiler L, Sigel H - Handbook on toxicity of inorganic compounds. New York, Marcel Dekker Inc., 1987, pp. 406-415.
- 18 | Philbert M, Glomaud Y - Manganèse. Paris, Encyclopédie médico-chirurgicale, Intoxications, 11-1980, 16003 A-30, 6 p.
- 19 | Roels H et al. - Relationship between external and internal parameters of exposure to manganese in workers from a manganese oxide and salt producing plant. *American Journal of Industrial Medicine*, 1987, 11, pp. 297-305.
- 20 | Baselt RC - Biological monitoring methods for industrial chemicals, 2^e éd. Littleton, PSG Publ. Co., 1988, pp. 194-196.
- 21 | Roels H et al. - Epidemiological survey among workers exposed to manganese : effects on lung, central nervous system, and some biological indices. *American Journal of Industrial Medicine*. 1987 ; 11 : 307-327.
- 22 | Saric M, Hrustic O - Exposure to air-borne manganese and arterial blood pressure. *Environmental Research*. 1975 ; 10 : 314-318.
- 23 | Mandzgaladze RN - Données cliniques et expérimentales relatives à l'effet des composés de manganèse sur la fonction sexuelle. *Vaprosy Gigieny Truda i Profpatologii*. 1967 ; 11 : 126-130.
- 24 | Lauwerys RR - Fertility of male workers exposed to mercury vapor or to manganese dust : a questionnaire study. *American Journal of Industrial Medicine*. 1985 ; 7 : 171-176.
- 25 | Toxicological Profile for Manganese. ATSDR, 2012 (www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp151.pdf).
- 26 | Recommendation from the Scientific Committee on Occupational Exposure Limits for Manganese and inorganic manganese compounds. SCOEL/SUM/127, June 2011.
- 27 | Base de données Biotox. INRS MAJ juin 2014 (www.inrs.fr¹).
- 28 | Métaux - Métalloïdes. Fiche 003. In : MétroPol. Métrologie des polluants. INRS, 2008 (<http://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol.html>).
- 29 | Métaux - Métalloïdes sur membranes en ester de cellulose. Fiche 113. In : MétroPol. Métrologie des polluants. INRS, 2010 (www.inrs.fr/metropol/).
- 30 | Qualité de l'air. Air des lieux de travail. Dosage d'éléments présents dans l'air des lieux de travail par spectrométrie atomique. Norme NF X43-275. La Plaine Saint Denis : AFNOR ; 2002 : 35 p.
- 31 | Norme NF ISO 15202-1 (Indice de classement : X 43-265-1) : Air des lieux de travail - Détermination des métaux et métalloïdes dans les particules en suspension dans l'air par spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif - Partie 1 : échantillonnage (juillet 2012).
- 32 | Norme NF ISO 15202-2 (Indice de classement : X 43-265-2) : Air des lieux de travail - Détermination des métaux et métalloïdes dans les particules en suspension dans l'air par spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif - Partie 2 : préparation des échantillons (mars 2012).
- 33 | Norme NF ISO 15202-3 (Indice de classement : X 43-265-3) : Air des lieux de travail - Détermination des métaux et métalloïdes dans les particules en suspension dans l'air par spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif - Partie 3 : Analyse (décembre 2005).
- 34 | Metal & metalloid particulates in workplace atmospheres (atomic absorption). Method ID-121. In : Sampling and Analytical Methods. OSHA, 2002 (www.osha.gov/dts/sltc/methods/index.html).
- 35 | Norme NF ISO 30011 (Indice de classement : X 43-207) : Air des lieux de travail - Détermination des métaux et métalloïdes dans les particules en suspension dans l'air par spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif. Décembre 2010, 37 pages.
- 36 | Norme NF ISO 30011 (Indice de classement : X 43-207) : Air des lieux de travail - Détermination des métaux et métalloïdes dans les particules en suspension dans l'air par spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif. Décembre 2010, 37 pages.
- 37 | Cuves et réservoirs - Recommandation CNAMTS R 435. Paris : INRS ; 2008 (www.inrs.fr).

¹<http://www.inrs.fr/>

Auteurs

D. Jargot, F. Pillière, S. Robert, P. Serre

Historique des révisions

HISTORIQUE DES RÉVISIONS DE LA FICHE TOXICOLOGIQUE

1 ^{re} édition	1991
2 ^e édition (mise à jour partielle) <ul style="list-style-type: none">■ Réglementation	1997
3 ^e édition (mise à jour partielle) <ul style="list-style-type: none">■ Usages■ Valeurs limites d'exposition professionnelle■ Méthodes de détection et de détermination dans l'air■ Résumés toxicologiques■ Réglementation■ Bibliographie	2015