toxicité du permaganate de potassium

publié le 16.03.23 |par edith antonot

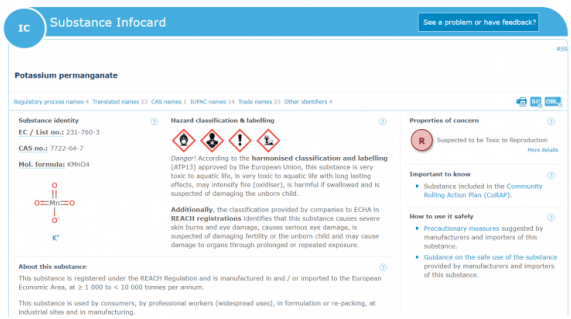
le quatrième et dernier article du dossier « sécurité en travaux pratiques de chimie » illustre la démarche à utiliser pour la recherche d'informations sur la toxicité d'un réactif courant de laboratoire, le permanganate de potassium, et les conséquences de ces informations toxicologiques sur son utilisation dans les laboratoires des lycées. il montre également l'importance de maintenir une « veille technologique » dans le domaine de la sécurité en chimie.

1. introduction

lors de la rédaction en avril 2021 d'un sujet de travaux pratiques pour les épreuves régionales des olympiades de la chimie, j'ai constaté que les mentions de danger concernant le permanganate de potassium ont évolué depuis novembre 2014, date à laquelle j'avais rédigé à la demande de mes inspecteurs pédagogiques régionaux (ipr) un document sur la sécurité en chimie [1]. le texte qui suit a été rédigé à la suite d'un échange avec pascal serre de l'inrs (institut national de recherche et de sécurité).

2. recherche des mentions de danger du permanganate de potassium

la recherche sur le site de l'echa (european chemicals agency, *en français,* agence européenne des produits chimiques) [1] à partir du numéro cas du permanganate de potassium (7722-64-7) conduit à la page intitulée « simple search for chemicals ». en cliquant sur le nom « potassium permanganate », on ouvre une seconde page contenant « l'infocard » de la substance mentionnant la toxicité pour la reproduction du permanganate de potassium (figure 1).



auteur(s)/autrice(s) : inrs
licence : reproduit avec autorisation

plus bas, sur la même page dans la rubrique « c&l inventory », on trouve, dans le paragraphe « summary of classification and labelling », les pictogrammes de danger mais également les mentions de danger :

- **h272 (ox. sol. 2) : peut aggraver un incendie ; comburant ;**
- **h302 (acute tox 4) : nocif en cas d'ingestion ;**
- **h400 (aquatic acute 1) : très toxique pour les organismes aquatiques ;**
- **h410 (aquatic chronic 1) : très toxique pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme ;**
- **h361d (repr. 2) : susceptible de nuire au fœtus.**

on peut remarquer qu'il n'existe pas d'information dans la colonne correspondant aux « limites de concentrations spécifiques ».

dans le « mémento du règlement clp » publié par l'inrs [2] et téléchargeable gratuitement, on peut trouver à quoi correspond chaque catégorie (1a, 1b et 2) pour les substances cmr (cancérogènes, mutagènes ou toxiques pour la reproduction).

ainsi, en ce qui concerne la toxicité pour la reproduction, on distingue :

- **catégorie 1a : substance dont la toxicité pour la reproduction humaine est avérée (en s'appuyant largement sur des données humaines) ;**
- **catégorie 1b : substance présumée toxique pour la reproduction humaine (en s'appuyant largement sur des données provenant d'études animales) ;**
- **catégorie 2 : substance suspectée d'être toxique pour la reproduction humaine. c'est la catégorie dans laquelle est classé le permanganate de potassium**

3. de quand date ce classement « substance toxique pour la reproduction de catégorie 2 » ?

dans le paragraphe « summary of classification and labelling », on voit également l'indication clp00/atp13 qui indique qu'il s'agit de la 13^{e} adaptation au progrès technique de la réglementation clp.

on peut alors rechercher sur le site du service national d'assistance réglementaire clp dépendant de l'ineris (institut national de l'environnement industriel et des risques), dans l'onglet « réglementation/adaptations au progrès technique » la 13^{e} atp.

elle porte l'indication « règlement (ue) n°2018/1480 de la commission du 04 octobre 2018 ». elle est téléchargeable en français (extrait du *journal officiel*). en lisant ce règlement, on peut retrouver, dans l'annexe page 7, la classification repr.2 et la mention de danger h361d pour le permanganate de potassium. page 5 du même règlement, est indiquée la date de mise en application de ce nouveau classement : le 1 mai 2020.

4. quelles conséquences pour l'enseignement expérimental ?



auteur(s)/autrice(s) : inrs licence : reproduit avec autorisation source : inrs

4.1. code du travail : la substitution des agents chimiques dangereux

dans la brochure *la substitution des agents chimiques dangereux* éditée par l'inrs, il est rappelé que, dans le cadre de la prévention des risques chimiques, la substitution est le remplacement d'un produit chimique dangereux par un autre produit ou procédé qui n'est, dans l'idéal, pas dangereux ou qui est moins dangereux (article l.4121-2 du code du travail).

la substitution des agents cmr avérés est obligatoire, sauf impossibilité technique, et l'employeur doit pouvoir justifier des tentatives effectuées. les résultats de ces investigations doivent être consignés dans le document unique d'évaluation des risques professionnels (article r. 4412-66 du code du travail). les agents cmr avérés sont les substances ou mélanges de substances qui font l'objet d'une classification en tant que cmr de catégorie 1a ou 1b au sens du règlement clp. les mentions de danger correspondantes sont h350 (peut provoquer le cancer), h340 (peut induire des anomalies génétiques) ou h360 (peut nuire à la fertilité ou au fœtus).

pour les autres agents chimiques dangereux (acd), dont les agents cmr suspectés qui font l'objet d'une classification en tant que cmr de catégorie 2, la substitution n'est pas une mesure de prévention prioritaire.

toutefois, lorsque la substitution de ces acd n'est pas possible au regard de la nature de l'activité et de l'évaluation des risques, d'autres mesures peuvent être mises en place si elles permettent d'assurer la protection de la santé et de la sécurité des travailleurs (mesures de protection collectives et individuelles).

les agents cmr suspectés correspondent aux mentions de danger : h351 (susceptible de provoquer le cancer), h 341 (susceptible d'induire des anomalies génétiques), h361 (susceptible de nuire à la fertilité et au fœtus).

4.2. le permanganate de potassium reste un substituant du dichromate de potassium

les mentions de danger correspondant au dichromate de potassium (recherchées à partir de son numéro cas : 7778-50-9 sur le site de l'echa) sont : h330, h301, h314, h340, h350, h360fd, h372, h400, h410, h272, h312, h317, h334. le dichromate de potassium est classé cancérogène catégorie 1b, mutagène catégorie 1b et toxique pour la reproduction catégorie 1b. il est donc tout à fait justifié de remplacer le dichromate de potassium, cmr avéré (c1b, m1b et r1b) par le permanganate de potassium, cmr suspecté (r2), qui est moins dangereux.

4.3. les solutions de permanganate de potassium utilisées pour les titrages redox

les solutions de permanganate de potassium utilisées pour les tirages redox ont une concentration voisine en général de $2,0 \times 10^{-2}$ $mol.l^{-1}$ ce qui correspond à une masse de $kmno_4$ de 3,2 g par litre de solution soit environ 0,32 % de $kmno_4$ en solution (pourcentage massique). il n'y a pas de limite de concentration spécifique indiquée pour la mention de danger h361d dans le cas du permanganate de potassium, c'est donc la limite de concentration générique qui détermine la classification du mélange. en ce qui concerne la toxicité pour la reproduction de catégorie 2, la limite est de 3 %. les solutions utilisées pour les titrages redox ne sont donc pas classées toxiques pour la reproduction de catégorie 2 (pas de mention h361d).

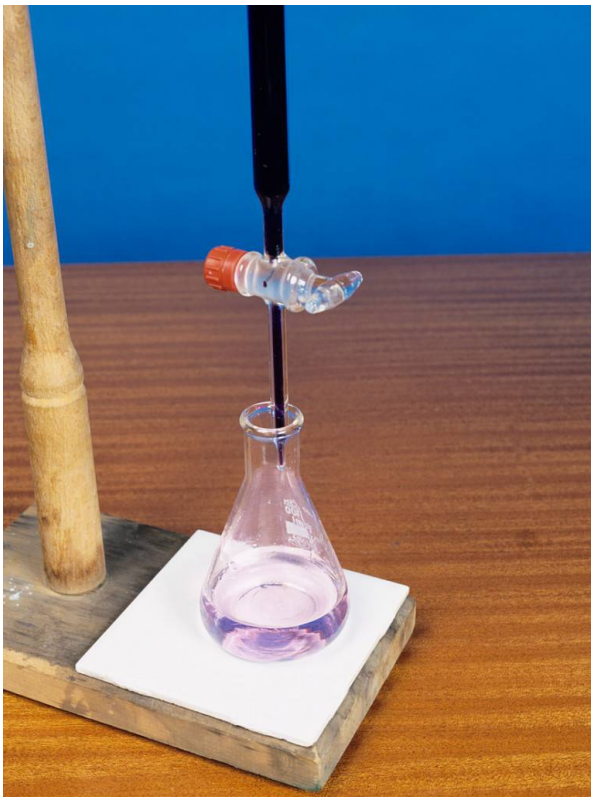


figure 1 - titrage des ions fer(ii) par une solution de permanganate de potassium, placée dans la burette

auteur(s)/autrice(s) : science photo library / andrew lambert photography source : science photo library

4.4. le permanganate de potassium utilisé en solution concentrée pour des oxydations organiques

4.4.1. exemple d'utilisation de $kmno_4$ et substitutions possibles

des solutions concentrées de permanganate de potassium permettent d'oxyder un groupement méthyle sur un cycle aromatique en groupement carboxyle. le permanganate de potassium à chaud permet d'oxyder la majorité des composés organiques. si l'objectif est par exemple de montrer uniquement une oxydation organique, on peut utiliser un autre oxydant qui n'est pas classé comme agent cmr suspecté : l'eau de javel. si l'oxydant est nécessairement l'ion permanganate, on peut envisager de remplacer le permanganate de potassium $kmno_4$ par du permanganate de sodium $namno_4$.

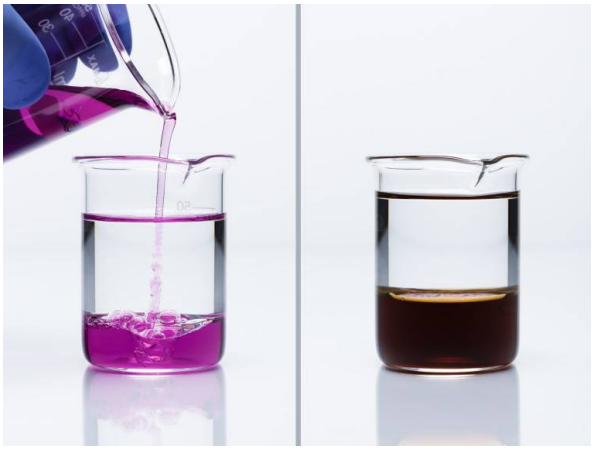


figure 2 - oxydation du toluène par le permanganate de potassium
l'ion permanganate est réduit en dioxyde de manganèse mno_2, de couleur brune.

auteur(s)/autrice(s) : science photo library / turtle rock scientific source : science photo library

4.4.2. substitution de $kmno_4$ par $namno_4$, bonne ou mauvaise solution ?

avantages de la substitution de $kmno_4$ par $namno_4$

$namno_4$ est plus soluble que $kmno_4$ ce qui est un avantage s'il faut préparer une solution concentrée. en faisant une recherche à partir du numéro cas de $namno_4$ (10101-50-5) sur le site de l'echa, on trouve dans brief – profile (bp) les pictogrammes de danger suivants (figure 2) :



figure 3 - pictogrammes de danger du permanganate de sodium

et comme seules mentions de danger dans les notifications des dossiers d'enregistrement à l'echa :

- h272 (ox. sol. 2) : peut aggraver un incendie ; comburant ;
- h400 (aquatic acute 1) : très toxique pour les organismes aquatiques ;

- **h302 (acute tox 4) : nocif en cas d'ingestion ;**
- **h314 (skin cor. 1b) : provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves.**

inconvénients de la substitution de $kmno_4$ par $namno_4$

il existe très peu de fournisseurs de permanganate de sodium (sous forme de sel monohydraté ou de solution aqueuse à 40 % en masse). le prix ramené à la mole d'oxydant est au moins 3 fois plus élevé pour $namno_4$ que pour $kmno_4$.

le classement comme susceptible de nuire au fœtus (rep 2) de $kmno_4$ est dû à l'ion permanganate donc il est fort probable que ce classement sera prochainement appliqué également à $namno_4$. pour s'en convaincre, on peut, toujours sur le site de l'echa, dans la page « simple search for chemicals » consacrée à $namno_4$, cliquer sur le nom « sodium permanganate » : on ouvre une seconde page contenant dans le paragraphe « key datasets », l'onglet « reach registered substance factsheets ». on ouvre alors le dossier d'enregistrement du permanganate de sodium et dans la rubrique « toxicological information », paragraphe « toxicity to reproduction/end point summary/additional information », on trouve l'indication ci-dessous.

> ***« potassium permanganate has been used as a surrogate for sodium permanganate where data are not available. read-across from potassium permanganate to sodium permanganate is appropriate from the toxicological point of view as the most toxicologically relevant part of the substances is the same (permanganate). the contribution of the sodium/potassium ions to the toxicity of the respective substances is likely to be minimal. »***
>
> **— european chemical agency**

il est donc probable que le classement rep 2 sera appliqué à terme également à $namno_4$.

4.4.3. conclusion pour la manipulation de $kmno_4$

il n'y a pas d'obligation de substitution de $kmno_4$ puisqu'il n'est pas classé cmr de catégorie 1a ou 1b. cependant, à titre de prévention, il est conseillé de manipuler $kmno_4$ solide avec des gants, sous hotte ventilée et en évitant de faire réaliser ces opérations par des femmes enceintes. cela concerne le personnel qui est amené à préparer les solutions dans les laboratoires des lycées ainsi que les élèves si le professeur ne peut pas proposer une réaction mettant en jeu un oxydant qui soit moins dangereux.

5. remerciements

l'autrice remercie pascal serre de l'inrs pour les réponses apportées à ses questions.

6. bibliographie

[1] e. antonot, « la sécurité en travaux pratiques de chimie », novembre 2014. page consultée le 9 novembre 2021 sur le site de physique-chimie de l'académie de poitiers.

[2] site de l'inrs :

- **« mémento du règlement clp : classification, étiquetage et emballage des produits chimiques », brochure inrs ed 6207, novembre 2015 ;**

- « la substitution des agents chimiques dangereux », brochure inrs ed 6004, 2e édition, octobre 2011 ;
- « liste des substances chimiques classées cmr : classification réglementaire des cancérogènes, mutagènes et toxiques pour la reproduction », outil 66, mis à jour en juin 2021 ;
- « laboratoires d'enseignement de la chimie », brochure inrs ed 1506, 2e édition, décembre 2015 ;
- fiche d'aide à la substitution (fas 12) - *produit à substituer :* dichromate de potassium - cancérogène 1b de l'union européenne.

CRÉDITS

AUTEUR(S)/AUTRICE(S)

edith antonot

edith antonot est professeure agrégée de chimie, retraitée depuis septembre 2020. elle a enseigné en section de technicien supérieur métiers de la chimie à metz et a écrit plusieurs articles dans le bup consacrés à la chimie expérimentale et à la sécurité en tp.

RELECTURE SCIENTIFIQUE

claire vilain

responsable éditoriale de culturesciences-chimie

RELECTURE SCIENTIFIQUE ET MISE EN LIGNE

emma monnier

stagiaire au sein de l'équipe éditoriale du site culturesciences-chimie

PARTENAIRE(S)

les articles de ce dossier ont été préalablement publiés dans le bup, revue de l'union des professeurs de physique et chimie.

udppc