

ARGENT ET NANO-ARGENT

Dernière mise à jour : 19/05/2015

RESPONSABLE DU PROGRAMME

J.-M. BRIGNON : jean-marc.brignon@ineris.fr

EXPERTS AYANT PARTICIPÉ A LA REDACTION

A. GOUZY : aurelien.gouzy@ineris.fr

C. DENIZE : cynthia.denize@ineris.fr

Veillez citer ce document de la manière suivante :

INERIS, 2014. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Argent et Nano-argent, DRC-14-136881-07002A, 44 p. (<http://rsde.ineris.fr/> ou <http://www.ineris.fr/substances/fr/>).

ARGENT ET NANO-ARGENT

SOMMAIRE

Résumé	4
Abstract.....	5
1 Généralités	6
1.1 Définition et caractéristiques principales	6
1.2 Réglementations	8
1.3 Valeurs et normes appliquées en France	9
1.4 Autres textes	9
1.5 Classification et étiquetage	10
1.6 Sources naturelles d'argent	11
1.7 Sources non-intentionnelle d'argent	11
2 Production et utilisations.....	12
2.1 Production et vente.....	12
2.2 Utilisations	16
3 Rejets dans l'environnement	28
3.1 Emissions anthropiques totales	28
3.2 Emissions atmosphériques	28
3.3 Emissions vers les eaux.....	28
3.4 Emissions vers les sols	29
3.5 Pollutions historiques.....	29
4 Devenir et présence dans l'environnement.....	31
4.1 Comportement dans l'environnement	31
4.2 Présence dans l'environnement.....	31
5 Perspectives de réduction des rejets.....	37
5.1 Alternatives aux usages	37
5.2 Réduction des émissions	39
6 Conclusions	41
7 Références.....	42
7.1 Sites Internet consultés	42
7.2 Bibliographie	43

ARGENT ET NANO-ARGENT

ARGENT ET NANO-ARGENT

RESUME

L'argent est un métal, de formule chimique Ag et de numéro CAS 7440-22-4. Le nano-argent se définit comme un matériau composé de particules d'argent de dimensions comprises entre 1 et 100 nm.

La production mondiale d'argent augmente chaque année pour répondre à la demande. Les secteurs d'utilisation de l'argent sont très variés : monnaie, électrique et électronique, bijouterie, alliage, photographie (en déclin). Le nano-argent présente aussi une grande variété d'utilisations : biocide, textile, électronique et électroménager, emballages alimentaires et traitement de l'eau.

Il est difficile d'évaluer les rejets d'argent et de nano-argent dans l'environnement, du fait du peu de mesures réalisées.

L'usage de l'argent pour la photographie tend à diminuer avec le passage au numérique. Des alternatives au nano-argent utilisé en tant que biocide existent dans les domaines du textile et des emballages alimentaires.

La réduction des émissions passe notamment par le traitement des effluents dans les STEP, la réduction des émissions industrielles pendant le raffinage, le recyclage des matériaux photographiques et le recyclage des cartes électroniques.

ARGENT ET NANO-ARGENT

ABSTRACT

Silver is a metal, its chemical formula is Ag and its CAS number is 7440-22-4. Nanosilver is defined as a material composed of Ag particles of size between 1 and 100 nm.

The world production of silver increases each year to meet demand. Sectors of silver uses are varied: currency, electrical and electronics, jewellery, alloy, photography (declining). Nanosilver also presents a variety of uses: biocide, textiles, electronic appliances, food packaging and water treatment.

It is difficult to estimate releases of silver and nanosilver in the environment, because of the lack of monitoring data.

There are possibilities of substitution of silver for certain uses and opportunities to reduce emissions.

There are possibilities of substitution silver primarily for photography with the digital switchover. Alternatives to nanosilver used as a biocide exist in the areas of textiles and food packaging.

Reducing emissions involve effluent treatment in WTP, reducing industrial emissions during refining, during recycling of photographic materials and recycling of electronic cards.

ARGENT ET NANO-ARGENT

Dans toute la fiche, le terme argent désigne l'argent métallique.

1 GENERALITES

Une bibliographie importante est disponible sur l'argent. Afin de ne pas alourdir cette fiche nous n'avons présenté ici que les références les plus significatives. Ce document ne se veut donc en aucun cas exhaustif mais indicatif des aspects technico-économiques de l'argent et du nano-argent.

1.1 Définition et caractéristiques principales

L'argent existe naturellement sous plusieurs degrés d'oxydation, les plus courants étant le degré 0 (Ag métal) et le degré +1 (sels AgCl , Ag_2S , AgNO_3 , ...).

Le nano-argent est défini comme étant de l'argent sous forme d'un matériau naturel, formé accidentellement ou manufacturé, contenant des particules libres, sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, dont au moins 50 % des particules présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 et 100 nm (Recommandation de la Commission européenne du 20 octobre 2011 sur la définition des nanomatériaux).

1.1.1 Présentation de la substance

Le Tableau 1 synthétise l'identification de l'argent et de ses principaux composés.

ARGENT ET NANO-ARGENT

Tableau 1. Identification de l'argent et de ses principaux composés, selon l'ECHA¹.

Nom	EC	CAS	SANDRE
argent Ag	231-131-3	7440-22-4	1368
carbonate d'argent Ag ₂ CO ₃	208-590-3	534-16-7	n.d.
docosanoate d'argent C ₂₁ H ₄₃ COOAg	219-641-4	2489-05-6	n.d.
nitrate d'argent AgNO ₃	231-853-9	7761-88-8	n.d.
chlorure d'argent AgCl	232-033-3	7783-90-6	n.d.
bromure d'argent AgBr	232-076-8	7785-23-1	n.d.
oxyde d'argent Ag ₂ O	243-957-1	20667-12-3	n.d.
iodure d'argent AgI	232-038-0	7783-96-2	n.d.
thiosulfate d'argent Ag ₂ O ₃ S ₂	245-458-4	23149-52-2	n.d.
sulfure d'argent Ag ₂ S	244-438-2	21548-73-2	n.d.
doré ² alliage Au-Ag	273-793-6	69029-47-6	n.d.

n.d. : données non disponibles à la date de rédaction de la fiche

1.1.2 Toxicité de la substance

De nombreuses études ont été réalisées quant à la toxicité de l'argent et ses composés. Une compilation bibliographique des études et données, limites toxicologiques et

¹ ECHA : European Chemicals Agency : <http://echa.europa.eu/> (consulté en décembre 2014).

² Le doré est présenté dans ce tableau bien qu'il s'agisse d'un alliage métallique et non d'un composé de l'argent.

ARGENT ET NANO-ARGENT

écotoxicologiques est ainsi disponible sur Internet sur le site de l'INERIS (<http://www.ineris.fr> ; Rubrique Etudes et Recherches / Fiches toxicologiques).

Le nano-argent est suspecté de provoquer des dysfonctionnements dans les stations d'épuration en raison de son action biocide. Ainsi selon le WERF³ (2011), des études sur le traitement aérobie et anaérobie suggèrent que l'accumulation de nano-argent dans les boues activées peut avoir un effet néfaste sur la nitrification. Le nano-argent pourrait donc conduire les STEP à moins bien traiter les effluents, ce qui aurait des incidences indirectes en termes de pollution.

De plus le nano-argent, en raison de sa taille nanomoléculaire, peut présenter une réactivité accrue par rapport à l'argent. Brook et al. (2004), cité par EPA (2010), fait état d'une forte corrélation entre une pollution de l'air au nano-argent et des maladies respiratoires et cardiovasculaires et divers cancers.

1.2 Réglementations

1.2.1 Textes généraux

REACH

Le règlement⁴ REACH oblige notamment les producteurs et les importateurs de substances en quantité supérieure à une tonne à soumettre une demande d'enregistrement. Ces substances sont ensuite, pour certaines, évaluées et éventuellement leur usage est ensuite soumis à autorisation. A ce jour, aucun des composés de l'argent listé dans le Tableau 1 n'a été enregistré dans le cadre de ce règlement.

Directive-Cadre sur l'Eau

L'argent n'est pas mentionné dans la liste des substances prioritaires de la Directive Cadre sur l'Eau (Directive 2000/60 du 23 octobre 2000 modifiée).

1.2.2 Cosmétiques

Plusieurs composés de l'argent sont cités dans le règlement 1223/2009 relatif aux produits cosmétiques.

Le nitrate d'argent (CAS 7761-88-8) est cité à l'annexe III, il est autorisé sous certaines conditions : uniquement pour la coloration des cils et sourcils à une concentration maximale de 4 %.

³ Water Environment Research Foundation.

⁴ Règlement 1907/2006 concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques.

ARGENT ET NANO-ARGENT

L'annexe IV cite les colorants que peuvent contenir les produits cosmétiques, parmi lesquels l'argent.

L'annexe V liste les agents conservateurs admis dans les cosmétiques, parmi lesquels le chlorure d'argent déposé sur dioxyde de titane (CAS 7783-90-6) avec une concentration maximale de 0,004 % en AgCl.

1.2.3 Additifs alimentaires

Le règlement UE 2012/231 de la Commission du 9 mars 2012 établit les spécifications des additifs alimentaires. Le E 175 (or) ne peut pas contenir plus de 7 % d'argent et le E 174 (argent) est autorisé.

1.3 Valeurs et normes appliquées en France

En France, les valeurs utilisées pour la qualité de l'air en milieu de travail sont publiées par l'INRS. Le Tableau 2 ci-après montre les valeurs moyennes d'exposition pour l'argent. Il s'agit de valeurs limites indicatives.

Tableau 2. Valeurs moyennes d'exposition pour l'argent, d'après INRS (2012).

Composé	CAS	VME ⁵ (mg/m ³)
Argent (composés solubles ⁶) en Ag		0,01
Argent (métal)	7440-22-4	0,1

Il n'y a pas, en France, de valeurs ou de normes pour la population générale concernant l'argent ou ses composés listés au Tableau 1.

1.4 Autres textes

1.4.1 Actions de recherche RSDE

L'argent n'est pas cité dans l'annexe 1 de la circulaire du 5 janvier 2009 relative à la mise en œuvre de la 2^{ème} phase des actions RSDE⁷ pour les ICPE soumise à autorisation. Cette annexe regroupe les listes par secteurs d'activité industrielle des substances dangereuses.

⁵ VME : valeurs moyennes d'exposition.

⁶ Les composés solubles de l'argent ne sont pas précisés.

⁷ Actions RSDE : actions visant à réduire les rejets dans les eaux en provenance des installations classées pour la protection de l'environnement.

ARGENT ET NANO-ARGENT

L'argent n'appartient pas à la liste des micropolluants à mesurer dans les stations de traitement des eaux usées traitant une charge brute de pollution supérieure ou égale à 6000 kg DBO₅/jour (Circulaire du 29 septembre 2010 relative à la surveillance de la présence de micropolluants dans les eaux rejetées au milieu naturel par les stations de traitement des eaux usées).

1.4.2 Nanoparticules

Le décret n° 2012-232 du 17 février 2012 relatif à la déclaration annuelle des substances à l'état nanoparticulaire précise que le seuil de la déclaration est fixé à 100 g/an pour la fabrication, l'importation ou la mise sur le marché de nanomatériaux. Le nano-argent est concerné par ce décret (cf. § 2.2.2).

1.4.3 Autres textes

L'argent n'est pas cité dans la directive n°2013/39/UE du 12 août 2013 modifiant les directives DCE (2000/60/CE) et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau.

L'argent n'appartient pas à la liste des 823 substances du plan micropolluants 2010-2013⁸.

L'argent ne fait pas partie des substances potentiellement préoccupantes définies par OSPAR⁹.

1.5 Classification et étiquetage

Le règlement (CE) 790/2009 de la Commission européenne du 10 août 2009 modifiant le règlement dit CLP¹⁰ (CE) 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil indique la réglementation relative à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage du nitrate d'argent AgNO₃ (CAS 7761-88-8), qui est le seul composé de l'argent à avoir une classification.

⁸ <http://www.developpement-durable.gouv.fr/Les-micropolluants-dans-les.html> (consulté en décembre 2014).

⁹ Convention OSPAR : Convention pour la protection du milieu marin de l'Atlantique du nord-est. http://www.ospar.org/content/content.asp?menu=30200304000000_000000_000000 (consulté en décembre 2014).

¹⁰ Le règlement (CE) 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 dit CLP (Classification, Labelling, Packaging, en français : classification, étiquetage, emballage) modifie et abroge les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifie le règlement (CE) 1907/2006. Ce texte européen définit les nouvelles règles en matière de classification, d'étiquetage et d'emballage des produits et des substances chimiques pour les secteurs du travail et de la consommation, dans le cadre de la mise en application du SGH (Système Général Harmonisé).

ARGENT ET NANO-ARGENT



Figure 1. Pictogramme du nitrate d'argent.

Le Tableau 3 regroupe les codes de danger du nitrate d'argent.

Tableau 3. Codes de danger associé au nitrate d'argent et leur signification.

Codes de danger	
H272	Peut aggraver un incendie, comburant
H314	Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves
H400	Très toxique pour les organismes aquatiques
H410	Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme

1.6 Sources naturelles d'argent

La teneur moyenne de l'écorce terrestre en argent est de 0,075 g/tonnes (Vignes, 2013a).

Le FOREGS¹¹ construit des cartes (voir paragraphe 4.2) représentant les concentrations en argent pour 26 pays européens et dans différents milieux (sol couche profonde et de surface).

1.7 Sources non-intentionnelle d'argent

Sans objet

¹¹ Forum of the European Geological Surveys : Atlas Géochimique de l'Europe : <http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/> (consulté en décembre 2014).

ARGENT ET NANO-ARGENT

2 PRODUCTION ET UTILISATIONS

2.1 Production et vente

2.1.1 Données économiques

La production mondiale d'argent est en constante augmentation depuis près d'une dizaine d'années, en effet, elle est passée de 19 000 tonnes en 2004 à plus de 25 000 tonnes en 2013, d'après le Silver Institute¹².

D'après cette même source, près de la moitié de l'argent extrait provient du continent américain. En effet, six des dix plus grands pays producteurs sont dans cette région, y compris les deux plus importants, le Mexique et le Pérou.

La majeure partie (environ 70 %) de l'argent extrait est un sous-produit issu de l'extraction d'autres métaux tels le cuivre, le plomb ou le zinc. En 2013, 38 % de la production minière mondiale d'argent provient de mines de plomb-zinc, 20 % de mines de cuivre et 13 % de mines d'or, seulement 29 % de la production provient de mines extrayant principalement l'argent, d'après le Silver Institute.

Le Mexique est le premier producteur d'argent au monde, suivi par le Pérou, la Chine, l'Australie et la Russie. En Europe, les deux plus importants producteurs d'argent sont la Pologne et la Suède avec des productions s'élevant en 2013 à 1 170 tonnes pour la Pologne et à 336 tonnes pour la Suède, d'après le Silver Institute. La société KGHM, premier producteur mondial d'argent en 2012, exploite principalement trois mines souterraines dans le sud-ouest de la Pologne, à Lubin, Polkowice-Sieroszowice et Rudna, ainsi qu'une mine au Chili (Vignes, 2013a).

En France, la production minière d'argent est nulle depuis l'arrêt de l'exploitation des mines d'or du Bourneix (87) en 2002 et de Salsigne (11) en 2004 (Vignes, 2013a).

Le Tableau 4 ci-dessous classe les 20 plus grands producteurs d'argent dans le monde en 2013.

¹² <https://www.silverinstitute.org/site/supply-demand/> (consulté en décembre 2014).

ARGENT ET NANO-ARGENT

Tableau 4. Classement des 20 plus grands producteurs d'argent en 2013, d'après le site Silver Institute¹³ (pays de l'UE en gras).

Classement	Pays	Production en 2013 (tonnes)
1	Mexique	5279
2	Pérou	3674
3	Chine	3670
4	Australie	1841
5	Russie	1412
6	Bolivie	1282
7	Chili	1219
8	Pologne	1170
9	Etats-Unis	1089
10	Argentine	768
11	Canada	647
12	Kazakhstan	616
13	Inde	376
14	Suède	336
15	Guatemala	323
16	Maroc	255
17	Turquie	187
18	Indonésie	187
19	Arménie	100
20	Papouasie Nouvelle Guinée	90

En 2012, la France a importé 511 tonnes d'argent provenant principalement d'Allemagne¹⁴ (39 % des quantités importées), de Suisse (25 %), et des Etats-Unis (13 %) (Vignes, 2013a).

La production mondiale d'argent issu du secteur du recyclage est estimée en 2012 à 8 108 tonnes, soit 24,5 % de la consommation mondiale, dont 1 500 tonnes aux Etats-Unis et

¹³ <https://www.silverinstitute.org/site/supply-demand/silver-production/> (consulté en décembre 2014).

¹⁴ Cette information semble en contradiction avec le Tableau 4 dans lequel l'Allemagne n'apparaît pas. Une explication possible serait une importation en Allemagne depuis un pays producteur, suivie d'une exportation vers la France.

ARGENT ET NANO-ARGENT

1 000 tonnes en Chine (Vignes, 2013a). En 2013, elle était estimée par une autre source à une valeur de l'ordre de 6 000 tonnes (cf. § 2.1.3.2) (The Silver Institute, 2014).

2.1.2 Minerais

Dans les minerais, l'argent est associé, dans les sulfures, au cuivre¹⁵, au plomb et au zinc, ainsi que parfois au bismuth et à l'antimoine. Il accompagne toujours l'or dans ses gisements. A titre d'exemple, la mine de Salsigne a produit de l'or, de l'argent et du cuivre à partir des minerais sulfurés : pyrite FeS_2 , pyrrhotite Fe_{1-x}S (avec $0 < x < 0,2$) et mispickel FeAsS . Au total, la production a été de 100 tonnes d'or et de 300 tonnes d'argent. La mine du Bourneix était constituée de filons siliceux avec ou sans sulfures : mispickel et pyrite et galène PbS (Vignes, 2013b).

2.1.3 Procédés de production de l'argent

2.1.3.1 Secteur de la métallurgie

La technique d'extraction de l'argent contenu dans les minerais dépend du type de minerai exploité.

Dans le cas de l'argent contenu dans des minerais de Pb-Zn, il se retrouve dans les concentrés de plomb et de zinc et est récupéré lors des opérations métallurgiques de traitement de ces concentrés. Il en est de même pour l'argent contenu dans des minerais sulfurés de cuivre (Vignes, 2013a).

Lors des opérations de purification du plomb, à l'état liquide, l'ajout de zinc (procédé Parkes) se traduit par une dissolution préférentielle de l'argent, du cuivre et de l'or dans le zinc avec, en particulier, formation de l'alliage Ag_2Zn_3 solide qui est récupéré à la surface du bain liquide. Le zinc est ensuite éliminé par chauffage sous vide puis recyclé. Les diverses impuretés sont oxydées à chaud à l'air et ainsi éliminées. Il reste un alliage Ag-Au (appelé le « doré ») qui est traité par électrolyse à anode soluble. Le doré est placé à l'anode, la cathode est en acier inoxydable ou en argent, l'électrolyte est une solution aqueuse de nitrate d'argent et de cuivre en présence d'acide nitrique. Les cristaux d'argent se déposent sur la cathode d'où ils sont récupérés périodiquement, lavés puis fondus et enfin l'argent est coulé en lingots. Les impuretés contenues (or, palladium, platine...) restent insolubles et forment des boues anodiques qui sont traitées pour récupérer les métaux contenus (Vignes, 2013a).

¹⁵ Des fiches technico-économiques pour le cuivre, le plomb et le zinc sont disponibles sur le site http://www.ineris.fr/rsde/fiches_technico.php.

ARGENT ET NANO-ARGENT

Lors du traitement hydrométallurgique du zinc, l'argent reste insoluble, avec le plomb, lors de l'opération de lixiviation dans l'acide sulfurique. Ces résidus insolubles sont ensuite traités selon les techniques de la métallurgie du plomb (voir ci-dessus) (Vignes, 2013a).

L'argent contenu dans les minerais de cuivre se retrouve, lors des opérations métallurgiques, dans le blister¹⁶ qui est ensuite purifié selon le procédé à anode soluble. L'argent et l'or, insolubles, se retrouvent dans les boues anodiques qui après purification donnent par fusion un doré qui est traité par électrolyse (Vignes, 2013a).

Dans le cas de l'argent contenu dans des minerais d'or, l'argent est extrait, avec l'or, par cyanuration. Ensuite, au contraire des minerais pauvres en argent pour lesquels l'or est récupéré par adsorption sur du charbon actif, l'argent s'adsorbant mal, la solution de lixiviation est traitée par cémentation à l'aide de poudre de zinc (procédé Merrill-Crowe). L'argent et l'or se retrouvent sur les particules de zinc et le ciment ainsi obtenu est traité par un mélange d'acide chlorhydrique et de peroxyde d'hydrogène. L'or et le zinc passent en solution et l'argent, précipitant sous forme de chlorure d'argent, est récupéré (Vignes, 2013a).

2.1.3.2 Secteur du recyclage

La production secondaire mondiale d'argent était estimée, en 2012, à 8 108 tonnes, soit 24,5 % de la consommation mondiale. En 2013, la production secondaire mondiale d'argent est tombée à 5 966 tonnes, soit environ 20 % de la consommation mondiale. Cette baisse s'explique par la baisse des prix de l'argent, mais aussi une baisse du recyclage des pièces et des bijoux (The Silver Institute, 2014). Ce secteur est également sensible à des variations rapides du cours de l'argent.

En France, les cartes électroniques et les panneaux photovoltaïques sont collectés en vue de leur recyclage. Il existe une société de recyclage des cartes électroniques en France, Terra Nova à Isbergues (62), le reste du recyclage étant effectué en Allemagne, en Belgique, en Suède et au Canada (ADEME, 2010).

2.1.4 Procédés de production du nano-argent

Il existe deux types de synthèse du nano-argent, d'après EPA (2010) : les techniques « top-down » et les techniques « bottom-up ».

¹⁶ Blister : étape de traitement des concentrés de cuivre, pureté de 98 à 99,5 % de Cu, non suffisant pour la plupart des applications.

ARGENT ET NANO-ARGENT

Les techniques « top-down » génèrent des atomes isolés. Les méthodes physiques employées sont le broyage, l'attrition¹⁷ et la trempe répétée.

Les techniques « bottom-down » partent d'un sel d'argent comme précurseur, qui est réduit. Les nanoparticules se forment par nucléation.

2.2 Utilisations

2.2.1 Utilisations de l'argent métallique

En 2012, il a été consommé dans le monde 33 156 tonnes d'argent, dont 5 900 tonnes aux Etats-Unis et 5 309 tonnes en Chine en 2011.

En 2013, plus de 33 600 tonnes d'argent ont été consommées dans le monde (The Silver Institute, 2014).

Le Tableau 5 classe les différents secteurs d'utilisation de l'argent en fonction de leur utilisation.

Tableau 5. Répartition de la demande mondiale d'argent en 2013, d'après The Silver Institute (2014).

Secteur d'activité	Part de la consommation
Monnaie et lingots	22,7 %
Electrique et électronique	21,6 %
Autres domaines industriels	22,2 %
Bijouterie	18,4 %
Alliage pour brasage	5,8 %
Photographie et radiographie	4,7 %
Argenterie	4,6 %

2.2.1.1 Secteur des monnaies et lingots

L'argent métal (sous forme de lingot ou de pièces de monnaie) est une solution de placement financier qui rencontre un certain succès depuis quelques années. Ce succès est sans doute à l'origine de la hausse de consommation mondiale d'argent destiné à la fabrication de pièces de monnaie et de lingots, cette dernière est passée de 1 650 tonnes en 2004 à 7 650 tonnes en 2013, représentant alors 23 % de la demande mondiale en argent (The Silver Institute, 2014).

¹⁷ Séparation de particules ou usure de matériaux par frottements et par chocs.

ARGENT ET NANO-ARGENT

De nos jours en Europe, l'argent n'est plus utilisé dans la fabrication des pièces de monnaie, seul le Mexique incorpore de l'argent (en petites quantités) dans sa monnaie, d'après le Silver Institute. D'autres métaux tels que le cuivre et le nickel sont plus fréquemment observés. A titre anecdotique, notons que de nombreux pays, y compris la France, utilisent l'argent pour créer des pièces de monnaie de collection.

2.2.1.2 Secteur de l'électricité/électronique

L'argent est utilisé pour les contacts électriques. Il est souvent mélangé à de l'oxyde de cadmium CdO ou, de plus en plus, de l'oxyde d'étain SnO₂ afin d'absorber l'énergie de l'arc électrique et diminuer les forces de soudure des contacts. Le mélange est préparé soit par oxydation interne (par diffusion de O₂) dans un alliage Ag-Cd, soit par métallurgie des poudres, soit par réduction et co-précipitation à partir d'une solution (Vignes, 2013a).

L'argent est un bon conducteur électrique, c'est pourquoi l'argent est présent dans les cartes de circuits imprimés, les interrupteurs (pour télévisions, micro-ondes, jouets pour enfants, claviers d'ordinateur, ...), les écrans de télévisions, ... (Vignes, 2013a).

Par exemple, les écrans plasma de plus de 42 pouces contiennent plus de 30 g d'argent. Plus de 90 % des cellules photovoltaïques renferment de l'argent sous forme d'une couche mince permettant d'extraire le courant de la cellule. La consommation mondiale dans le secteur du photovoltaïque a été, en 2011, de 1 820 t, représentant 15 % du coût de revient des panneaux photovoltaïques (Vignes, 2013a).

Le Tableau 6 liste des objets de consommation comportant de l'argent, les quantités d'argent que comportent ces objets et des estimations des quantités produites en 2012 impliquant une consommation estimée pour la même année.

ARGENT ET NANO-ARGENT

Tableau 6. Données quantitatives sur des produits électroniques de consommation comportant de l'argent, d'après The Silver Institute (2012).

	Consommation d'argent /unité produite	Production mondiale estimée en 2012 (quantité d'unités produites)	Consommation mondiale totale d'argent estimée en 2012 (tonnes)
Automobile	10 - 30 g	80.10 ⁶	684 - 2 400
Cellule photovoltaïque	70 - 80 kg/MW	16 MW	1 244
Téléphone portable	0,05 - 0,25 g	1,6.10 ⁹	81 - 404
Ordinateur & Ordinateur portable	0,3 - 0,5 g	361.10 ⁶	109 - 180
Téléviseur (en majorité LCD)	0,05 - 0,4 g	228.10 ⁶	25 - 31

La consommation d'argent en 2012 dans les produits électroniques de consommation serait comprise entre 2 000 et 4 000 tonnes.

2.2.1.3 Secteur de la bijouterie

L'argent est un métal très répandu dans le domaine de la joaillerie. Trop mou pour être utilisé pur dans les bijoux, l'argent est souvent associé sous forme d'alliage à d'autres métaux (comme le cuivre) pour le durcir. Par exemple, l'argent sterling, un alliage couramment utilisé en bijouterie, est composé de 92,5 % d'argent et 7,5 % d'autres métaux, généralement du cuivre, d'après le Silver Institute¹⁸.

En 2013, près de 6 200 tonnes d'argent ont été nécessaires pour la fabrication de bijoux, ce qui représentait 18 % de la demande mondiale en argent (The Silver Institute, 2014).

En 2005, la fabrication de bijoux à base d'argent a nécessité 5 345 t d'argent dans le monde dont 1 444 t dans l'Union européenne. Thaïlande : 1 005 t, Italie : 980 t, Inde : 560 t, Chine : 540 t, Mexique : 434 t. (Vignes, 2013a).

L'usage de l'argent dans le secteur de la bijouterie est en augmentation, d'après le Silver Institute.

¹⁸ <https://www.silverinstitute.org/site/silver-you-your-home-2/jewelry/> (consulté en décembre 2014).

ARGENT ET NANO-ARGENT

2.2.1.4 Brasage à l'argent

Le brasage est l'assemblage de deux pièces métalliques par un métal d'apport. Le brasage à l'argent est utilisé dans différents domaines tels que la mécanique de précision (lunetterie, horlogerie...), la bijouterie, en climatisation, et en plomberie pour assembler des pièces de cuivre ou de fer, des métaux précieux, des alliages durs de type carbure, des aciers inoxydables... Dans le cas du brasage à l'argent, le métal d'apport est un alliage de type Cuivre/Argent/Phosphore, Cuivre/Argent/Etain, Cuivre/Argent/Zinc, Etain/Argent, Cadmium/Argent (INRS, 2012).

Près de 2 000 t d'argent ont été consommées pour le brasage dans le monde en 2013 (The Silver Institute, 2014).

2.2.1.5 Secteur de la photographie et radiographie

Un film photographique comporte deux couches, la première est constituée de matière plastique et sert de support, la seconde est une émulsion contenant des cristaux d'halogénure d'argent (bromure, chlorure ou iodure d'argent). Ces cristaux, soumis à la lumière dans le cas de la photographie et aux rayons X dans le cas de la radiographie, se dissocient en ions créant ainsi une image latente. L'image latente est ensuite transformée en image réelle après plusieurs étapes se déroulant dans l'obscurité ou sous une lumière inactinique¹⁹.

La consommation mondiale d'argent destiné à produire des films photographiques est en baisse constante depuis près d'une dizaine d'années, en effet elle est passée de 5 562 tonnes en 2004 à moins de 1 600 tonnes en 2013 (The Silver Institute, 2014). Cette chute de consommation est liée à la domination du numérique dans les domaines de la photographie et de l'imagerie médicale.

2.2.1.6 Secteur de l'argenterie

Dans le domaine de l'argenterie, tout comme dans le domaine de la bijouterie, l'argent est associé à un autre métal pour le renforcer. Du cuivre est ainsi mélangé avec de l'argent pour créer un alliage en vue d'être utilisé comme couverts, bols et objets décoratifs.

Le secteur de l'argenterie ne représente en que 5 % de la demande mondiale en argent, cette dernière étant relativement stable depuis près une dizaine d'année (de l'ordre de 1 500 à 1 800 tonnes/an).

¹⁹ Inactinique : se dit d'un éclairage qui n'altère pas le film ou le papier dans la chambre noire. Elle n'agit pas sur les émulsions.

ARGENT ET NANO-ARGENT

2.2.1.7 Autres secteurs

Catalyseur

L'oxyde d'argent peut être utilisé comme catalyseur de réactions chimiques. Par exemple, il peut être employé pour la production de formaldéhyde et d'oxyde d'éthylène, qui sont des ingrédients essentiels des plastiques. 90 % de l'argent utilisé comme catalyseur est employé pour la production d'oxyde d'éthylène à partir d'éthylène. La consommation mondiale est, dans ce secteur, de plus de 700 t/an (Vignes, 2013a).

Bactéricide et algicide

L'argent est employé dans le traitement de l'eau, notamment dans les piscines. Son action bactéricide est telle que les solutions contenant des ions Ag^+ ne doivent pas être rejetées dans les circuits d'eaux usées car leur présence empêche le fonctionnement des stations d'épuration. On assiste également au développement de l'utilisation de pansements imprégnés aux sels d'argent (Vignes, 2013a).

Batteries à l'oxyde d'argent

Les piles dites « bouton » peuvent être faites à base d'argent. Elles sont typiquement utilisées pour les pendules, montres, appareils photographiques, appareils de pesée. En 2012, 36,8 millions de piles de ce type ont été mises sur le marché (ADEME, 2012).

Fabrication de miroirs

Les miroirs sont fabriqués par dépôt sous vide en phase vapeur de divers métaux (Al...) : le principe de leur fabrication repose sur le procédé traditionnel utilisé depuis la moitié du XIX^{ème} siècle. En solution aqueuse de nitrate d'argent, les ions Ag^+ , complexés par l'ammoniac, sont réduits par du formaldéhyde, de l'hydrazine, du glucose ou du tartrate double de sodium et de potassium (sel de Rochelle). Le procédé a été amélioré en pulvérisant sur la surface du miroir une solution de chlorure d'étain. Les ions Sn^{2+} ont pour fonction d'initier la réduction des ions Ag^+ , afin de créer un grand nombre de germes de cristallisation de l'argent. Enfin une fine couche de cuivre est déposée selon le même procédé de réduction d'une solution de sel de cuivre. Le cuivre joue le rôle d'anode sacrificielle afin de protéger l'argent de la corrosion (Vignes, 2013a).

Amalgames dentaires

Ils sont obtenus par trituration (mélange) à froid d'une poudre (par exemple : Ag : 70 %, Sn : 25 %, Cu : 4 %, Zn : 1 %) avec du mercure (Vignes, 2013a). D'après Vignes (2013c), les amalgames dentaires sont constitués de 50 % de mercure et de 50 % de poudre. En France, il est utilisé environ 15 t/an de mercure dans les amalgames dentaires, donc environ un ordre de grandeur probable de 10 t/an d'argent dans les amalgames dentaires.

ARGENT ET NANO-ARGENT

2.2.2 Utilisations des composés de l'argent

Le **carbonate d'argent** (CAS 534-16-7) est utilisé dans les crèmes antibiotiques, bien que cet usage ne semble pas exister en France, dans la production de l'argent métallique et de ses composés, notamment l'oxyde d'argent. Il est par ailleurs employé comme catalyseur dans l'oxydation de l'éthylène (site internet de l'ECHA).

Le **docosanoate d'argent** (CAS 2489-05-6) est utilisé dans les émulsions photographiques (site internet de l'ECHA)

Le **nitrate d'argent** (CAS 7761-88-8) est employé dans la fabrication de miroirs, comme catalyseur, dans le matériel photographique, comme intermédiaire dans la synthèse du docosanoate d'argent et d'halogénure d'argent, utilisés dans la photographie. Il est aussi utilisé en tant qu'agent anti-infectieux (site internet de l'ECHA, site internet de l'OMS²⁰).

Le **chlorure d'argent** (CAS 7783-90-6), le **bromure d'argent** (CAS 7785-23-1) et l'**iodure d'argent** (CAS 7783-96-2) sont utilisés dans les émulsions photographiques. Le premier est aussi employé dans la production d'argent métallique, ainsi que pour contrôler les odeurs dans le textile (site internet de l'ECHA, site internet Patagonia²¹).

L'**oxyde d'argent** (CAS 20667-12-3) est utilisé comme catalyseur et adsorbant et dans la fabrication de batteries (site internet de l'ECHA).

Le **thiosulfate d'argent** (CAS 23149-52-2) est employé comme biocide dans des plastiques utilisés pour des appareils électroniques grand public. Le thiosulfate d'argent est en ce qui concerne les pesticides, le seul composé de l'argent répertorié dans la base de données e-phy²², mais son usage est interdit en France.

De nombreux composés de l'argent²³ (plusieurs dizaines) sont enfin utilisés dans les cosmétiques, notamment dans des déodorants, antitranspirants, produits pour les ongles et les cheveux (base UE Cosing).

²⁰ <http://apps.who.int/medicinedocs/fr/d/Jh2919f/25.2.html#Jh2919f.25.2> (consulté en mars 2015).

²¹ <http://www.patagonia.com/us/patagonia.go?assetid=87983> (consulté en mars 2015).

²² E-phy : catalogue des produits phytopharmaceutiques et de leurs usages des matières fertilisantes et des supports de culture homologués en France : <http://e-phy.agriculture.gouv.fr/> (consulté en février 2015).

²³ <http://ec.europa.eu/consumers/cosmetics/cosing>.

ARGENT ET NANO-ARGENT

2.2.3 Utilisations du nano-argent

Sur les 800 nano-produits répertoriés dans le monde par le Woodrow Wilson Institute, 56 % sont fabriqués à partir de nano-argent. De plus, d'après le Project on Emerging Nanotechnologies (2014), les sociétés basées aux Etats-Unis ont le plus de produits, avec un total de 741, suivies par les sociétés européennes (Royaume-Uni, France, Allemagne, Finlande, Suisse, Italie, Suède, Danemark, Pays-Bas) (440), puis les compagnies asiatiques (y compris la Chine, Taiwan, Corée, Japon) (276), et ailleurs dans le monde (Australie, Canada, Mexique, Israël, Nouvelle-Zélande, la Malaisie, la Thaïlande, Singapour, les Philippines, Malaisie) (86).

Depuis la fin des années 1990, l'utilisation de nanoparticules d'argent colloïdal connaît un essor extrêmement important en raison de leur réactivité élevée et de leur capacité à libérer progressivement, et de manière contrôlée et durable, les ions Ag^+ . Aujourd'hui, on assiste à une véritable explosion du marché économique des produits contenant des nanoparticules d'argent. Le marché européen des produits et équipements contenant de l'argent sous forme de nanoparticules est passé de 30 tonnes environ en 2004 à 130 tonnes en 2010. En 2008, Mueller et Nowack (2008) estimaient la production mondiale de nano-argent à environ 500 tonnes/an (MTIMET, 2012).

D'après l'ANSES (2014), il a été déclaré en France en 2013 un tonnage entre 0,1 et 1 kg de nano-argent, dans le cadre de la réglementation sur les nanoparticules (cf. § 1.4.2). Les usages associés sont la formulation de préparations et/ou le reconditionnement (sauf alliages) et la recherche scientifique et développement.

Les chiffres de l'utilisation française de nano-argent de l'ANSES (2014) sont très faibles par rapport au tonnage mondial. La faiblesse des chiffres de l'ANSES s'explique peut-être par le fait que le seuil de déclaration est fixé à 100 g/an. Seules la fabrication, l'importation ou la mise sur le marché de quantité de nanoparticules supérieures à 100 g/an est soumise à déclaration. Il pourrait aussi s'agir d'un déficit de déclarations.

2.2.3.1 Nano-argent pour usage biocide

Domaine médical

L'utilisation la plus répandue de l'argent sous forme de nanoparticules correspond aux pansements et aux différents soins employés dans le domaine médical. Des pansements dits «argentiques» contiennent des nanoparticules d'argent colloïdal adsorbées sur leur surface. C'est le cas par exemple des pansements Acticoat® (Smith & Nephew), qui ont toutefois disparu du marché européen entre 2007 et 2010, Actisorb Silver® (Johnson and Johnson), Silverlon® (Argentum Medical) ou certains produits de la gamme Hansaplast®, dont certains, contenant des ions argent, sont disponibles en France²⁴. Ces produits ont prouvé leur

²⁴ Site de parapharmacie en ligne : http://www.viata.fr/fr_FR/ (consulté en février 2015).

ARGENT ET NANO-ARGENT

efficacité antimicrobienne envers différentes bactéries à Gram positif et négatif²⁵ et les levures. Ils sont aujourd'hui couramment utilisés dans les hôpitaux et centres de soins (MTIMET, 2012 ; RIVM, 2010). Des contraceptifs féminins et masculins élaborés en Chine en 2005 contiendraient du nano-argent.

D'autres produits également employés dans le domaine médical, peuvent contenir du nano-argent :

- des cathéters urinaires, vasculaires et péritonéaux fabriqués à partir de polymères imprégnés d'argent sous forme métallique ou oxydée, afin de prévenir la formation de biofilms bactériens sont utilisés aux Etats-Unis et à l'étude en France ;
- des masques chirurgicaux contenant des nanoparticules d'argent ;
- un ciment pour os (NanoSilver®), constitué de polyméthacrylate de méthyle contenant des particules d'argent métallique est à l'étude en France (MTIMET, 2012 ; AFSSAPS²⁶, 2011).

Textile

Parmi les domaines d'application se trouve l'ensemble du domaine textile, dont plusieurs marques sont référencées (Gaffet, 2009). Les articles pouvant contenir du nano-argent sont les chaussettes, les tenues de sport, les baskets, le linge de maison. Plusieurs fabricants (Polartec®, Meryl Skinlife®, Adidas®) utiliseraient du nano-argent dans leurs produits, néanmoins nous n'avons pas identifié de sources quant à leur distribution en France.

Le système de certification volontaire des textiles dans l'industrie textile Bluesign® ne liste pas le nano-argent dans sa liste de substances à bannir, ce qui laisse supposer que le nano-argent pourrait être effectivement utilisé par des industriels du textile. Adidas® incorpore dans certains de ses produits de « billes d'aluminium-argent » sans qu'il soit précisé s'il s'agit de nanoparticules ou non.

Toutefois, des microparticules d'argent sont également utilisées : sur le site internet de Patagonia (designer de vêtement de sport), il est fait mention du traitement Polygiene® contenant des sels d'argent, dont il est précisé qu'ils ont une taille cent fois supérieure aux nanoparticules. Les vêtements Meryl Skinlife® contiennent des ions argent « microparticulaire » (document du site Nylstar²⁷).

Des industriels du textile, interrogés lors de la rédaction de cette fiche, nous ont dit ne pas utiliser de nano-argent dans leurs produits.

²⁵ Les bactéries peuvent être divisées en deux groupes basés sur la différence de la structure et de la composition chimique de la paroi cellulaire.

²⁶ AFSSAPS : Agence Française de Sécurité Sanitaire des Produits de Santé.

²⁷ <http://www.nylstar.com/shops/products/250-meryl-skinlife> (consulté en mars 2015).

ARGENT ET NANO-ARGENT

Electronique et électroménager

Dans le domaine de l'électronique et de l'électroménager, les applications pour des produits en Europe concernent :

- des aspirateurs sans sac, dont le réservoir est revêtu de nano-argent ;
- des claviers d'ordinateurs, recouvert d'un vernis composé de nanoparticules d'argent ;
- des machines à laver ;
- des réfrigérateurs, disposant d'un revêtement en nanoparticules ;
- des climatiseurs, dans lesquels l'air passe sur des nanoparticules d'argent.

Le but du nano-argent est dans tous les cas l'élimination des bactéries. (RIVM, 2010)

Emballages alimentaires

L'utilisation des particules d'argent permet aux produits d'augmenter l'efficacité bactéricide des emballages alimentaires. Les particules sont déposées sur un support nanoparticulaire de silice. L'intérêt de ce traitement particulier réside dans l'allongement de la durée de conservation des aliments. L'efficacité de ces produits est alors en effet multipliée par mille par rapport au procédé de fabrication classique selon (Gaffet, 2009).

Selon Gaffet (2009), des tomates conservées dans un emballage classique ne sont plus consommables au bout de quinze jours, contrairement à celles dont l'emballage contient du nano-argent. L'utilisation de cette technique serait en expansion : toujours selon (Gaffet, 2009), entre 2000 et 2004, la quantité en nanoparticules introduite sur le marché dans certains produits a été multipliée par 500,

Des boîtes plastiques contenant des nanoparticules d'argent, pour le stockage de denrées alimentaires, sont également commercialisées par la société Blue Moon Goods LLC (Fresh Box Silver™) et la société A-DO Global Company. Des produits de la marque Melitta® contenant des nanoparticules (sans précision de type) existeraient sur le marché européen (RIVM, 2010).

Parmi les nouveaux développements dans le domaine des films d'emballage, du nano-argent mélangé à de la silice est incorporé dans le plastique durant sa production, ce qui permet que le nano-argent soit relâché de manière contrôlée à la surface du plastique. Cette technique est compatible avec une large gamme de matières plastiques (Rosato).

D'après Rosato, des chercheurs ont développé un papier revêtu de nano-argent. Ce papier pourrait être utilisé dans les emballages alimentaires selon le même principe, c'est-à-dire en relâchant lentement de l'argent comme biocide.

ARGENT ET NANO-ARGENT

Cosmétiques

Dans le domaine des cosmétiques, on recourait selon (Gaffet, 2009) depuis longtemps aux ions argent sous forme de nanoparticules d'argent, par exemple pour la fabrication de dentifrices, de savons «nanoargent», qui revendiquent des principes actifs contre les microbes, *gram*, bactéries et mousses. Toutefois, les bases de données, telles que le Cosing de l'UE²⁸, SpecialChem Cosmetics²⁹, Le Flacon³⁰, CosmeticsInfo³¹ ou HPD³², ne répertorient explicitement pas de cosmétiques contenant du nano-argent. Seul RIVM (2010) a répertorié des gels douche, des déodorants, des shampoings et des teintures pour les cheveux contenant explicitement du nano-argent sur le marché européen. Il est toutefois possible que, sous la dénomination « argent » qui est effectivement rencontrée, soient présent du nano-argent non explicitement déclaré.

Traitement de l'eau et de l'air

Les nanoparticules d'argent sont également utilisées pour empêcher le développement d'agents infectieux, notamment les *Legionella*, dans les circuits de distribution d'eau potable (MTIMET, 2012).

Des filtres de polyuréthane, de céramique ou de charbon actif contenant des nanoparticules d'argent ont été développés pour leur efficacité antimicrobienne (MTIMET, 2012).

De manière similaire, des systèmes de filtration de l'air contiennent des nanoparticules d'argent incorporées dans le charbon actif composant la membrane (MTIMET, 2012).

Films et vernis pour peinture

Les nanoparticules sont appliquées sur des films plastiques ou acier. Cette méthode aux revendications bactéricides est également appliquée pour la fabrication de plans de travail dans le domaine de la médecine.

Des liquides contenant des nanoparticules d'argent et d'oxyde de titane sont pulvérisés dans le métro de Hong-Kong, pour leur propriété biocide (Gaffet, 2009).

Synthèse des utilisations biocides du nano-argent

Le Tableau 7 ci-après synthétise les différentes utilisations de l'argent.

²⁸ <http://ec.europa.eu/consumers/cosmetics/cosing>.

²⁹ <http://cosmetics.specialchem.com/> (consulté en mars 2015).

³⁰ <http://leflacon.free.fr/liste-ingredients.php?range=A> (consulté en mars 2015).

³¹ <http://www.cosmeticsinfo.org/search/node> (consulté en mars 2015).

³² Household Products Database : <http://hpd.nlm.nih.gov/index.htm> (consulté en mars 2015).

ARGENT ET NANO-ARGENT

Tableau 7. Domaines d'application de produits contenant des nanoparticules d'argent, d'après MTIMET (2012) et RIVM (2010).

Catégories	Produits	Présent en France, Europe ?	Remarques
Vêtements et textiles	Fibres et fils (SilverSTAT®)	probablement en France	Objectifs : - retarder le développement de bactéries et de champignons ; - éviter les mauvaises odeurs ; - empêcher l'adhésion des pollens responsables d'allergies.
	Chaussettes, tenue de sport (Polartec®, Power Dry®, Meryl Skinlife®, Eclectic Silver), baskets (Adidas®, Polartec®)	en France, mais pas d'information si contenant du nano-argent	
	Serviette de toilette, linge de literie, sac de couchage, matelas (SpringAir)	n.d.	
Hygiène	Beiersdorf, Philips, Valera, Skybright	Europe	
	Produits cosmétiques (Japon)	Ni en France, ni en Europe	
	Spray pour chaussures (Simplicity)	n.d.	
	Siège de toilettes publiques (Toto - Japon)	n.d.	
Equipements électroménagers (*certains appareils ne sont plus en vente actuellement)	Machine à laver le linge* (Samsung Electronics - SilverWash®, Sharp), lave-vaisselle (Samsung, Hitachi)	Europe	Principe : libération d'ions d'Ag ⁺ à partir d'argent métallique sous forme nanoparticulaire grâce à un courant électrique.
	Réfrigérateurs* (Samsung Electronics)	Europe	
	Aspirateurs (LG Electronics, Daewoo, Polti)	n.d.	
	Climatisation (Samsung)	n.d.	
Equipement électronique grand public	Ordinateurs, PDA (Samsung –technologie SilverNano®)	Europe	
	Combinés téléphoniques, calculatrice, clavier d'ordinateurs (technologie Amenitop® – Japon)	n.d.	
Désinfection des surfaces	Revêtement de surfaces d'acier inoxydable pour équipements médicaux, industries agro-alimentaires ou pharmaceutiques (Engineered nanoProducts Germany)	n.d.	

n.d. : pas de données identifiées

ARGENT ET NANO-ARGENT

Les utilisations biocide du nano-argent sont extrêmement variées et touchent de nombreux secteurs.

2.2.3.2 Nano-argent pour d'autres utilisations

Dispositifs électroniques

Le nano-argent possède des conductivités électrique et thermique élevées, qui peuvent être utilisées dans l'électronique. Ainsi le nano-argent peut être utilisé dans les équipements électroniques, notamment pour des soudures pour les connexions de circuit (DiRienzo, 2006).

Des nanofils d'argent peuvent être utilisés comme nanoconnecteurs et nanoélectrodes pour la conception et la fabrication de dispositifs nanoélectroniques (Kim et al., 2007).

Des encres argent peuvent être utilisées pour remplacer les fils et agir comme des fils plats dans les circuits imprimés. En outre, les encres argent peuvent être également utilisées pour réparer les ruptures dans les circuits imprimés, permettant ainsi d'allonger leur durée de vie (DiRienzo, 2006).

Catalyseurs

Le rapport surface sur volume élevé du nano-argent peut le rendre utile en catalyse. Ainsi il peut être employé pour catalyser certaines réactions :

- l'oxydation de CO (en CO₂) ;
- l'oxydation du benzène en phénol, lequel est utilisé dans la synthèse des plastiques, comme intermédiaire de réaction, en parfumerie, ... ;
- la photodégradation d'acétaldéhyde gazeux (Tolaymat *et al.*, 2010).

Des catalyseurs nano-argent sur un support en silice (5 % en poids d'Ag) sont utilisés pour catalyser la décomposition du N₂O (en azote et oxygène) et la réduction de colorants par le borohydrure de sodium (NaBH₄) (Nikolaj *et al.*, 2006).

ARGENT ET NANO-ARGENT

3 REJETS DANS L'ENVIRONNEMENT

3.1 Emissions anthropiques totales

Lors de cette étude, nous n'avons pas identifié de sources d'informations quantifiant précisément les émissions anthropiques d'argent.

Compte tenu des différences d'utilisation du nano-argent, il est relativement difficile d'évaluer les quantités de nano-argent émis. La fourchette actuellement estimée est de l'ordre de 0,3 à 15 % sur le volume total par rapport au volume d'argent utilisé. D'autres études, centrées sur l'activité plastique et textile, estiment que celle-ci représente 15 % de l'argent émis dans les eaux de l'Union européenne (Gaffet, 2009).

La production mondiale de nano-argent était en 2010 d'environ 130 tonnes, il est donc possible d'estimer les émissions de nano-argent entre 0,4 et 20 tonnes/an.

3.2 Emissions atmosphériques

Lors de cette étude, il n'a pas été identifié d'informations sur les émissions d'argent ou de nano-argent vers l'atmosphère.

3.3 Emissions vers les eaux

3.3.1 Argent

L'argent d'origine humaine en milieu aquatique provient du lessivage des sols modifiés par l'homme, de la corrosion des équipements industriels et des rejets atmosphériques issus de la combustion des déchets urbains. La contamination par les rejets de l'industrie photographique tend à devenir minoritaire, du fait de la diminution considérable de l'activité argentique et de la généralisation du traitement des effluents (thiosulfate d'argent) avant rejet (Seine-Normandie, 2008).

L'argent est recherché dans le cadre du projet AMPERES³³. Il a été quantifié dans plus de 70 % des eaux usées brutes de STEU étudiées. Les concentrations moyennes en argent sont comprises entre 1 et 10 µg/L. L'argent a été quantifié dans 30 à 70 % des eaux traitées secondaires à des concentrations comprises entre 0,1 et 1 µg/L et dans moins de 30 % des eaux traitées tertiaires à des concentrations comprises entre 0,01 et 0,1 µg/L (Coquery, 2011).

L'argent est quantifié dans plus de 70 % des boues à des concentrations comprise entre 10 et 100 µg/L (Coquery, 2011).

³³ Analyse de micropolluants prioritaires et émergents dans les rejets et les eaux superficielles.

ARGENT ET NANO-ARGENT

Il semblerait donc que l'argent soit très significativement transféré vers les boues. Toutefois nous verrons au § 4.2.2 que ces apports n'auraient qu'une influence marginale sur la teneur en argent des sols superficiels, dont la teneur en argent semble expliquée par la géologie.

3.3.2 Nano-argent

3.3.2.1 Textiles

Le nano-argent peut être relargué par les textiles en contenant lors du lavage. Des études, centrées sur l'activité plastique et textile, estiment que celle-ci représente 15 % du nano-argent relargué dans les eaux de l'Union européenne (Gaffet, 2009).

Le relargage n'a pas de lien de proportionnalité avec la quantité initiale. En outre, pour un même type de textile, le relargage obtenu différera suivant le mode de lavage et le détergent utilisé. (Gaffet, 2009).

3.3.2.2 Electroménager

D'après les données Samsung® concernant ses machines à laver, chacune d'elles relargue annuellement 0,05 g de nanoparticules d'argent, mais on ignore si celles-ci ont la forme de nanoparticules d'argent ou d'ions. Une incertitude relativement importante demeure donc sur les émissions dans ce type d'applications (Gaffet, 2009).

3.4 Emissions vers les sols

Lors de cette étude, il n'a pas été identifié d'informations sur les émissions d'argent ou de nano-argent vers les sols. Néanmoins, l'épandage agricole des boues de STEP (vers lesquelles l'argent semble être transféré) peut constituer une source d'émissions importante d'argent vers les sols.

3.5 Pollutions historiques

La base de données ARIA³⁴ (Analyse, Recherche et Informations sur les Accidents) recense les incidents ou accidents qui ont, ou auraient pu, porter atteinte à la santé ou à la sécurité publique, l'agriculture, la nature et l'environnement. En France, sept accidents impliquant l'argent ont été recensés depuis 1992.

Parmi ces sept accidents, un concernait le transport routier de fret, un la collecte de déchets non dangereux, deux le traitement et revêtement des métaux, un la fabrication d'articles de

³⁴ <http://www.aria.developpement-durable.gouv.fr/> (consulté en décembre 2014).

ARGENT ET NANO-ARGENT

joaillerie et bijouterie, un la fabrication d'appareils d'éclairage électrique et un une activité indéterminée. Ces accidents ont été classés sur l'échelle européenne des accidents³⁵:

- 6 ont présenté un indice « matières dangereuses relâchées » de 1³⁶ ;
- 1 a présenté un indice « conséquences humaines et sociales » de 2 ;
- 4 ont présenté un indice « conséquences humaines et sociales » de 1 ;
- 3 ont présenté un indice « conséquences environnementales » de 1 ;

Aucun accident impliquant le nano-argent n'a été recensé.

³⁵ <http://www.aria.developpement-durable.gouv.fr/outils-dinformation/echelle-europeenne-des-accidents-industriels/> (consulté en décembre 2014).

³⁶ L'échelle européenne des accidents est croissante et va de 1 (gravité faible) à 6 (gravité très forte).

ARGENT ET NANO-ARGENT

4 DEVENIR ET PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

4.1 Comportement dans l'environnement

4.1.1 Dans l'atmosphère

L'argent est probablement présent dans l'atmosphère sous forme d'aérosols, qui se déposent par précipitation (ATSDR, 1990).

4.1.2 Dans le milieu aquatique

Dans les eaux douces, l'argent forme des ions complexes avec les chlorures, l'ammonium, les sulfates, ainsi que de composés organiques solubles (acétate). Ces phénomènes sont influencés par le pH, les conditions rédox et la teneur en matière organique (Seine-Normandie, 2008).

L'ion Ag^+ présente une complexation en général rapide et durable qui contribue à diminuer sa toxicité. En particulier, son affinité pour le chlore rend les eaux marines protectrices. La dureté de l'eau, les pH basiques et les fortes teneurs en matière organique dissoute ont le même effet (Seine-Normandie, 2008).

4.1.3 Dans le milieu terrestre

L'argent dans les sols est principalement immobilisé par précipitation dans des sels insolubles ou par complexation ou adsorption sur de la matière organique, des argiles, des oxyde de fer et de manganèse (WHO, 2002).

4.2 Présence dans l'environnement

4.2.1 Dans le milieu aquatique

Le Tableau 8 ci-après montre la concentration en argent total dans différents compartiments.

ARGENT ET NANO-ARGENT

Tableau 8. Concentration en argent dans différents compartiments, d'après Seine-Normandie (2008)

Compartiment	Lieu/Année	Concentration
Eau douce	Seine à Poses 2005	2 - 3 mg/kg MES ³⁷
Sédiment de cours d'eau	Seine 1980 - 2005	1 - 9 µg/kg
Eau marine	au large hors influence de la côte	0,0002 µg/L
	Etude Seine Normandie 2003	0,004 - 0,008 µg/L
	Etretat	0,003 - 0,004 µg/L
	Omaha Beach	0,002 µg/L

Les valeurs sont très faibles pour les eaux marines, de l'ordre du millième de µg/L. Les concentrations de l'eau douce sont plus de mille fois supérieures à celle de l'eau marine.

Johnson *et al.* (2014) ont mesuré les concentrations en argent dans les effluents de STEP en Angleterre et au Pays de Galles. Le Tableau 9 ci-après montre les concentrations en argent.

Tableau 9. Concentration en argent dans les effluents de STEP en fonction de la taille des particules, d'après Johnson *et al.* (2014).

Taille des particules	Médiane (en ng/L)	Moyenne (en ng/L)
2 - 450 nm	5,3	6,2
> 450 nm	28	78

Le nano-argent est compris dans la fraction 2 - 450 nm, qui présente les plus faibles concentrations, plus de cinq fois inférieures à celles de la fraction > 450 nm.

Les concentrations en argent des effluents relevées dans les STEP dans le cadre du projet AMPERES sont comprises entre 1 et 10 µg/L, soit bien supérieures aux concentrations relevées par Johnson *et al.* (2014).

³⁷ MES : Matières en suspension.

ARGENT ET NANO-ARGENT

4.2.2 Dans le milieu terrestre

Sols

Les valeurs ci-dessous sont extraites du site internet du FOREGS³⁸. Les pays ayant participé à la campagne de mesure sont : l'Albanie, l'Autriche, la Belgique, la Croatie, la République tchèque, le Danemark, l'Estonie, la Finlande, la France, l'Allemagne, la Grèce, la Hongrie, l'Irlande, l'Italie, la Lettonie, la Lituanie, les Pays-Bas, la Norvège, la Pologne, le Portugal, la Slovaquie, la Slovénie, l'Espagne, la Suède, la Suisse et le Royaume-Uni.

Tableau 10. Teneurs en argent dans les sols, d'après le FOREGS.

Milieu	Unité	Nombre d'échantillons	Minimum	Médiane ³⁹	Moyenne	Maximum
Sol couche profonde	mg/kg	783	0,02	0,25	0,289	2,07
Sol couche de surface	mg/kg	840	0,01	0,27	0,304	3,15

Les teneurs en argent sont du même ordre de grandeur, que ce soit en profondeur ou en surface.

Les Figure 2 et Figure 3 montrent la distribution géographique de l'argent en Europe dans les couches profondes et de surface des sols.

³⁸ <http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/article.php?id=15> (consulté en décembre 2014).

³⁹ Médiane : valeur d'une série statistique telle que le nombre de valeurs inférieures soit égal au nombre de valeurs supérieures.

ARGENT ET NANO-ARGENT

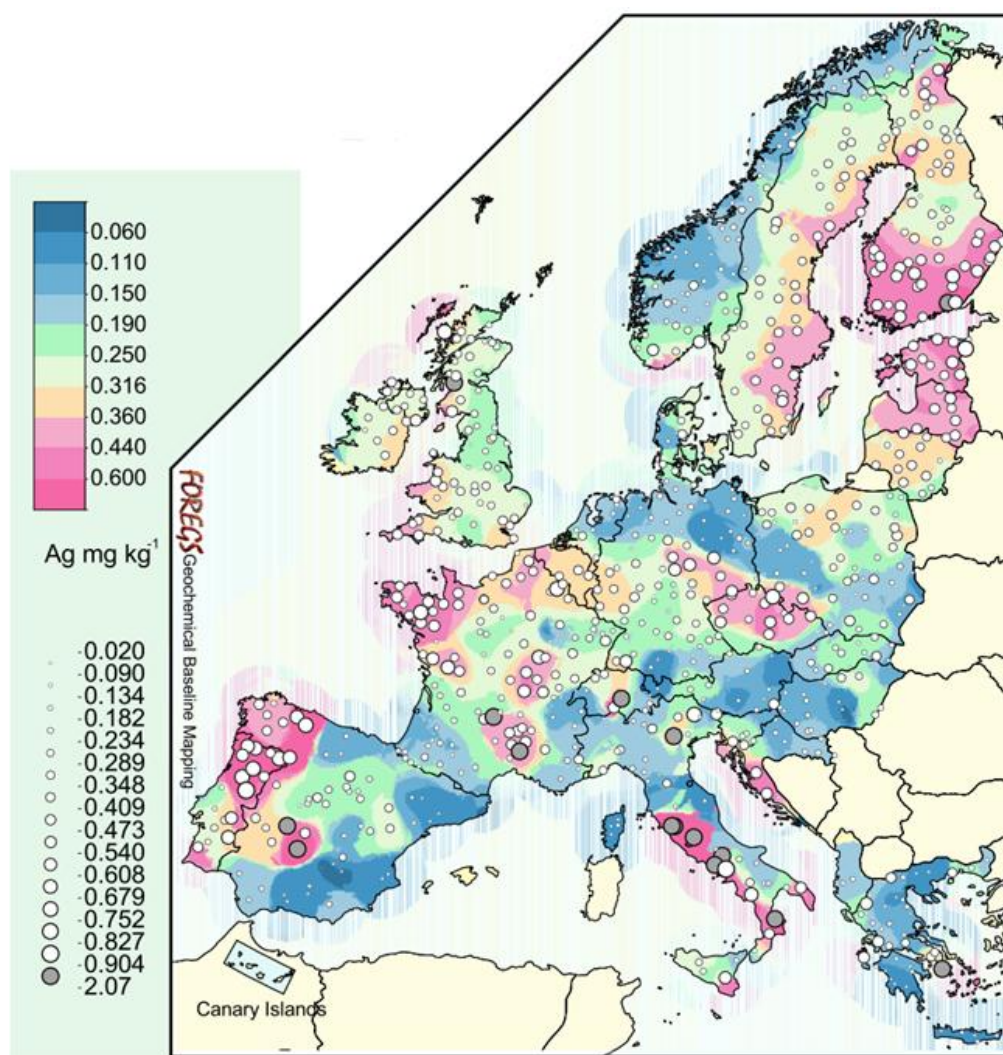


Figure 2. Distribution géographique de l'argent dans les couches profondes des sols, d'après le site internet du FOREGS.

Les teneurs les plus élevées sont observées au Portugal, dans le nord-ouest de l'Espagne, sur la côte ouest de l'Italie, en Bretagne, en République tchèque, dans le sud de la Finlande, l'Estonie et la Lettonie. Les concentrations les plus faibles sont relevées en Grèce, dans le sud de l'Espagne, dans le nord-est de l'Allemagne et en Norvège.

ARGENT ET NANO-ARGENT

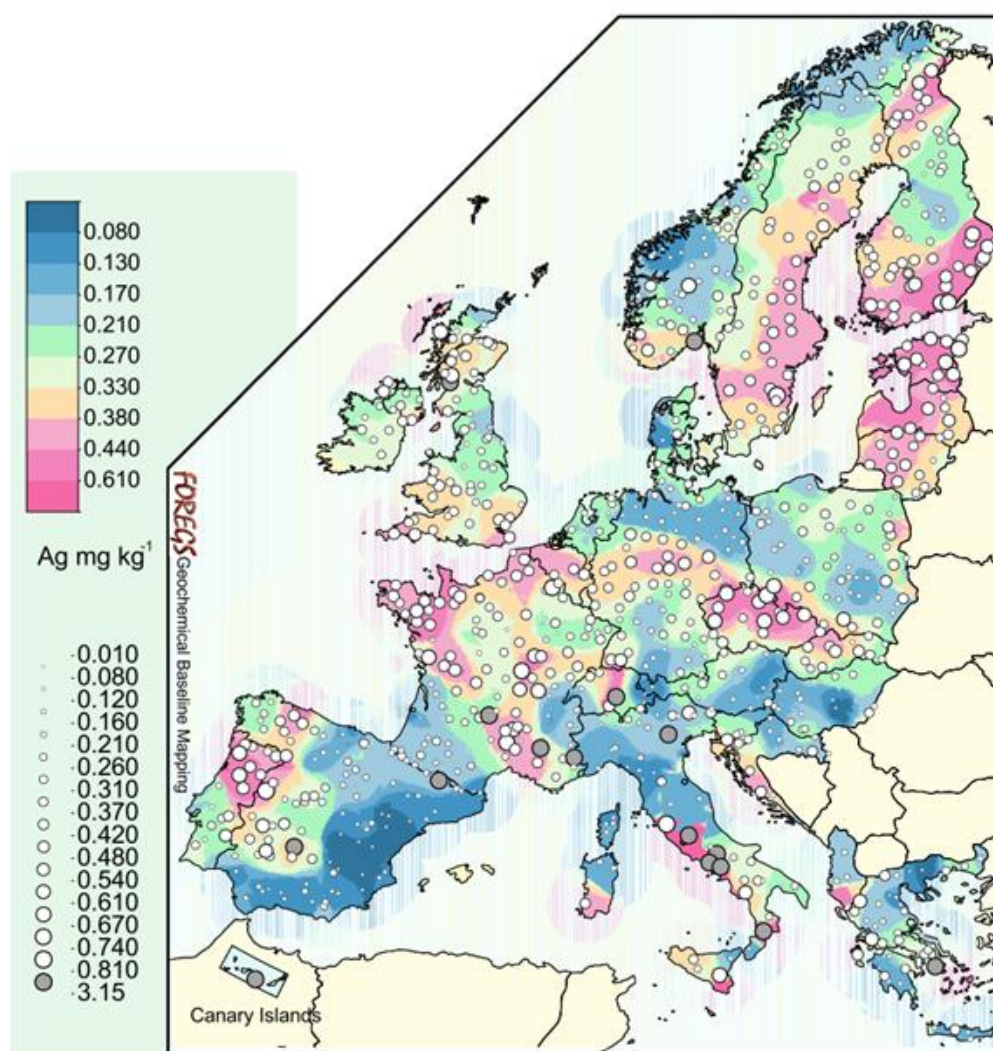


Figure 3. Distribution géographique de l'argent dans les couches superficielles des sols, d'après le site internet du FOREGS.

La distribution géographique de l'argent est la même entre la couche superficielle et la couche profonde du sol.

Il semble donc que l'influence de la géologie soit plus importante que celle de l'homme et de la pollution pour expliquer ces valeurs dans les couches superficielles.

ARGENT ET NANO-ARGENT

Sédiments

Concernant le bassin de la Seine, selon Seine-Normandie (2008), les concentrations en argent dans les sédiments des cours d'eau (Seine Ile de France) sont inférieures à 13,5 mg/kg PS⁴⁰ dans l'estuaire de la Seine, avec un fond géochimique moyen de 2,7 mg/kg PS (données de 2003-2004).

4.2.3 Dans l'atmosphère

Les composés de l'argent dans les émissions atmosphériques sont probablement le sulfure d'argent, le sulfate d'argent (Ag_2SO_4), le carbonate d'argent (Ag_2CO_3), les halogénures d'argent et l'argent métallique. Environ 50 % de l'argent rejeté dans l'atmosphère par des opérations industrielles est transporté sur plus de 10 km et se dépose par précipitations (OMS, 2002).

⁴⁰ PS : poids sec.

ARGENT ET NANO-ARGENT

5 PERSPECTIVES DE REDUCTION DES REJETS

5.1 Alternatives aux usages

Il existe relativement peu d'information sur la substitution de l'argent, car les quantités émises sont relativement faibles. Les principaux secteurs émetteurs d'argent sont la photographie, qui a fortement baissé ses usages, et l'électronique. Pour ce dernier secteur, il n'a pas été identifié d'alternatives possibles, mais des techniques de recyclage existent.

5.1.1 Alternatives aux usages de l'argent

5.1.1.1 Photographie

Le secteur de la photographie a été un important émetteur d'argent dans l'environnement, mais le développement de la photographie numérique a provoqué une baisse importante des rejets.

Aux Etats-Unis, la baisse de l'utilisation de l'argent pour la photographie a commencé en 2000. Entre 2010 et 2011, la quantité d'argent utilisée pour la photographie a diminué de 11 %, passant de 628 t à 556 t, soit un ralentissement de la baisse annuelle qui était en moyenne de 18 % depuis 2006 (USGS, 2013).

5.1.1.2 Brasage à l'argent

Le brasage est l'assemblage de deux pièces métalliques par un métal d'apport. Les domaines d'application du brasage sont par exemple la mécanique de précision, l'électronique, la bijouterie.

Le métal d'apport est typiquement un alliage de type cuivre/argent/phosphore, cuivre/argent/étain, cuivre/argent/zinc, étain/argent ou cadmium/argent. Cet alliage peut être remplacé par un alliage de type étain/cuivre ou cuivre/phosphore. La brasure étain/cuivre présente des avantages (bas point de fusion, coût faible), mais l'apport d'étain peut fragiliser l'assemblage. Cette fragilité peut être compensée par l'apport d'indium ou d'antimoine (INRS, 2012).

5.1.1.3 Fabrication de miroirs

Les miroirs sont traditionnellement fabriqués à base d'argent. L'aluminium et le rhodium peuvent être des alternatives à l'argent dans la fabrication des miroirs, notamment l'aluminium en raison d'un coût moins élevé que celui de l'argent (US Geological Survey, 2015).

ARGENT ET NANO-ARGENT

5.1.2 Alternatives aux usages du nano-argent

5.1.2.1 Textile

Le nano-argent, ainsi que l'argent sont utilisés comme biocides dans les textiles. Le nano-argent est, à l'heure actuelle, vu comme un substitut au triclosan. D'après BfR⁴¹ (2012), les autres biocides couramment utilisés dans le textile sont les ammoniums quaternaires, le chitosan (CAS 9012-76-4), les isothiazolinones.

Un industriel du textile, interrogé lors de la rédaction de cette fiche, n'utilise pas de nano-argent dans ses produits mais du chlorure de diméthyl decil tétra propyl ammonium.

5.1.2.2 Emballages alimentaires

Produit de substitution

Le nano-argent est utilisé pour ses propriétés biocides dans les emballages alimentaires. Parx Plastics⁴² a développé une gamme de polymères ayant des propriétés bactéricides, compatibles avec un usage dans les emballages alimentaires. Ces polymères sont présentés, par son producteur, comme une alternative à l'usage du nano-argent dans les emballages alimentaires.

Technologies alternatives

Une technologie alternative à l'utilisation de biocides dans les emballages alimentaires peut être la pasteurisation micro-onde. Les aliments crus sont placés et scellés dans un emballage en polypropylène muni d'une valve. Les aliments sont cuits et pasteurisés et la vapeur générée est évacuée grâce à la valve (Rosato).

Une autre technologie est le traitement par rayonnements ionisants. Les radiations ionisantes provoquent la destruction des bactéries, levures, moisissures, champignons mais également celle des virus en empêchant leur multiplication. Néanmoins cette technologie est peu utilisée notamment en raison du peu de produits autorisés au traitement (Gominet, 2001).

⁴¹ BfR : Bundesinstitut für Risikobewertung : Institut fédéral pour l'évaluation des risques.

⁴² <http://www.parxplastics.com/> (consulté en mars 2015).

ARGENT ET NANO-ARGENT

5.2 Réduction des émissions

5.2.1 Elimination dans les effluents

L'argent est recherché dans le cadre du projet AMPERES⁴³ (cf. paragraphe 3.3.1). Deux rendements sont disponibles :

- le rendement de la filière eau traduit la diminution de la concentration entre l'entrée et la sortie de la STEP : il est en moyenne de 92 % pour l'argent ;
- le rendement d'élimination global prend en compte le flux de micropolluants transférés vers la filière boues et le flux de micropolluants réintroduits dans la filière eau : il est inférieur à 30 % pour l'argent.

Le traitement primaire par décantation primaire physico-chimique a un rendement supérieur à 70 % pour l'argent.

La plupart des traitements secondaires ont des rendements supérieurs à 70 % pour l'argent (Choubert, 2011).

5.2.2 Réductions des émissions

Le recyclage de l'argent issu des déchets et des résidus industriels a toujours représenté une source importante de matières premières pour l'industrie européenne (Commission européenne, 2001).

Les points importants dans la réduction des émissions lors de la production ou du recyclage de l'argent sont :

- une manutention des matières premières effectuée de façon à limiter la formation de poussières comportant des métaux ;
- le choix du procédé de production en fonction des matériaux de base utilisés pour limiter les pertes de métal ;
- la collecte et la dépollution des gaz à toutes les étapes du procédé de manière à récupérer les particules métalliques qui sont à l'état d'aérosols.

5.2.3 Matériaux photographiques

Les films et le papier photographique peuvent être collectés pour être recyclés, notamment dans les hôpitaux ou les centres de radiologie.

D'après la Commission européenne (2001), le film, le papier ainsi collectés et les boues photographiques⁴⁴ sont incinérés dans des fours afin d'obtenir des cendres riches en argent.

⁴³ Analyse de micropolluants prioritaires et émergents dans les rejets et les eaux superficielles.

⁴⁴ Boues photographiques : boues issues de l'industrie photographique.

ARGENT ET NANO-ARGENT

Les cendres sont récupérées puis traitées avec d'autres matériaux contenant de l'argent ; les gaz sont filtrés et les poussières collectées sont également traitées pour récupérer l'argent.

On utilise également un procédé de lixiviation des sels d'argent présents dans la couche photographique. Ce procédé traite les films photographiques usagés à l'aide d'une solution de thiosulfate qui contient parfois des enzymes. L'argent présent dans la solution de lixiviation est récupéré par extraction électrolytique, et l'électrolyte appauvri est recyclé dans l'étape de lixiviation (Commission européenne, 2001).

Pour récupérer l'argent contenu dans les solutions usagées provenant de l'industrie photographique et d'autres industries, on procède à une précipitation chimique formant du sulfure pour obtenir une poudre qui est ensuite séchée, fondue et affinée. Il est également possible d'utiliser des solutions de thiosulfate d'argent : celles-ci sont électrolysées à 2 V pour produire du sulfure d'argent insoluble (dans la pratique, on obtient 5 - 10 ppm d'argent en solution) (Commission européenne, 2001).

5.2.4 Cartes électroniques

Les cartes électroniques (ou circuits imprimés) sont récupérées à partir des déchets d'équipement électroniques (ordinateurs, téléphones portables, écrans, imprimantes, ...). Les cartes électroniques sont recyclées séparément.

Les cartes électroniques sont d'abord envoyées dans un four, selon le type de four, elles représentent entre 15 et 100 % de la charge (le reste de la charge pouvant être composé de déchets métallurgiques). Le four produit deux fractions : la fraction de plomb et la fraction cuivreuse contenant les métaux précieux, dont l'argent (ADEME, 2010).

Le cuivre est ensuite séparé de la fraction cuivreuse, puis un affinage spécifique est réalisé pour séparer et récupérer les différents métaux précieux, dont l'argent (ADEME, 2010).

ARGENT ET NANO-ARGENT

6 CONCLUSIONS

L'argent est un métal précieux. Présent naturellement dans la croûte terrestre, il est principalement un sous-produit de l'exploitation du cuivre, du plomb ou de l'or. En France, il n'y a plus de gisements exploités.

La production mondiale d'argent augmente chaque année pour répondre à la demande. Les secteurs d'utilisations de l'argent sont très variés : monnaie, électrique et électronique, bijouterie, alliage, photographie. Le nano-argent présente aussi une grande variété d'utilisation : biocide, textile, électronique et électroménager, emballages alimentaires, traitement de l'eau et ses usages sont en hausse.

Il est difficile d'évaluer les rejets d'argent et de nano-argent dans l'environnement, du fait du peu de mesures réalisées.

L'usage de l'argent pour la photographie a drastiquement diminué avec le passage au numérique. Des alternatives au nano-argent utilisé en tant que biocide existent dans les domaines du textile et des emballages alimentaires.

La réduction des émissions passe notamment par le traitement des effluents dans les STEP, la réduction des émissions industrielles pendant le raffinage, le recyclage des matériaux photographiques et des cartes électroniques.

ARGENT ET NANO-ARGENT

7 REFERENCES

7.1 Sites Internet consultés

ARIA <http://www.aria.developpement-durable.gouv.fr/>

Commission européenne

<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/PDF/?uri=CELEX:51999DC0706&from=FR>

CosmeticsInfo <http://www.cosmeticsinfo.org/search/node>

ECHA : European Chemicals Agency

<http://echa.europa.eu/>

E-PHY : catalogue des produits phytopharmaceutiques et de leurs usages des matières fertilisantes et des supports de culture homologués en France

<http://e-phy.agriculture.gouv.fr/>

FOREGS : Forum of the European Geological Surveys

<http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/index.php>

HPD : Household Products Database

<http://hpd.nlm.nih.gov/index.htm>

INERIS AIDA http://www.ineris.fr/aida/recherche_xml

INERIS RSDE http://www.ineris.fr/rsde/fiches_technico.php

INRS : Institut National de Recherche et de Sécurité

[http://www.inrs.fr/INRS-PUB/inrs01.nsf/inrs01_dossier_view_view/D527e367530BBBFFC1256CE6003D53C9/\\$FILE/visu.html?OpenElement](http://www.inrs.fr/INRS-PUB/inrs01.nsf/inrs01_dossier_view_view/D527e367530BBBFFC1256CE6003D53C9/$FILE/visu.html?OpenElement)

Le Flacon <http://leflacon.free.fr/liste-ingredients.php?range=A>

Nylstar <http://www.nylstar.com/shops/products/250-meryl-skinlife>

OMS : Organisation Mondiale de la Santé

<http://apps.who.int/medicinedocs/fr/d/Jh2919f/25.2.html#Jh2919f.25.2>

OSPAR http://www.ospar.org/content/content.asp?menu=30950304450153_000000_000000

Parx Plastics <http://www.parxplastics.com/>

Patagonia <http://www.patagonia.com/us/patagonia.go?assetid=87983>

SFC : Société Française de Chimie

<http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/acc.htm>

Silver Institute

<https://www.silverinstitute.org/site/>

ARGENT ET NANO-ARGENT

SpecialChem Cosmetics

<http://cosmetics.specialchem.com/>

VIATA

http://www.viata.fr/fr_FR/

7.2 Bibliographie

- ADEME (2010). Etude du potentiel de recyclage de certains métaux rares. A partir de <http://www.ademe.fr/etude-potentiel-recyclage-certains-metaux-rares>.
- ADEME (2012). Piles et accumulateurs, Rapport annuel à partir de http://www2.ademe.fr/servlet/getBin?name=0114256509FEE2CF7274229C10450B92_tomcatlocal1386078272092.pdf.
- AFSSAPS (2011). Evaluation biologique des dispositifs médicaux contenant des nanomatériaux à partir de http://ansm.sante.fr/var/ansm_site/storage/original/application/5a6b308045f7b136c92876894d7df82e.pdf.
- ANSES (2014). "Eléments issus des déclarations des substances à l'état nanoparticulaire - exercice 2014" à partir de <http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/rapport-nano-2014.pdf>.
- ATSDR (1990). Toxicological profile for silver. Atlanta, GA, US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (TP-90-24).
- BfR (2012). Introduction to the problems surrounding garment textiles. Updated BfR Opinion No. 041/2012. A partir de <http://www.bfr.bund.de/cm/349/introduction-to-the-problems-surrounding-garment-textiles.pdf>.
- Brook R.D., Franklin B., Cascio W., Hong Y., Howard G., Lipsett M., Luepker R., Mittleman M., Samet J., Smith S.C. (2004). Air Pollution and Cardiovascular Disease. *Circulation*. 109: 2655-2671.
- Choubert J.-M., Martin-Ruel S., Budzinski H., Miège C., Esperanza M., Soulier C., Lagarrigue C., Coquery M. (2011). Evaluer les rendements des stations d'épuration - Apports méthodologiques et résultats pour les micropolluants en filières conventionnelles et avancées. *Techniques Sciences et Méthodes*, 1/2 : 25-43.
- Commission Européenne. (2001). "BREF- Industries des métaux non ferreux." from http://aida.ineris.fr/bref/bref_pdf/BREF%20NFM%20-%20traduction%20FR%20valid%C3%A9e.pdf.
- Coquery M., Pomiès M., Martin-Ruel S., Budzinski H., Miège C., Esperanza M., Soulier C., Choubert J.-M. (2011). Mesurer les micropolluants dans les eaux brutes et traitées - Protocoles et résultats pour l'analyse des concentrations et des flux. *Techniques Sciences et Méthodes*, 1/2 : 25-43.
- DiRienzo M. (2006). New Applications for Silver. The LBMA Precious Metals Conference 2006, Montreux. Cité par EPA (2010).
- EPA (2010). State of the Science Literature Review: Everything Nanosilver and More. Scientific, Technical, Research, Engineering and Modeling Support Final Report.
- Gaffet E. (2009). Propriétés et usages du nano-argent. Présentation au nanoforum.
- Gominet M. (2001). Traitement des denrées alimentaires par rayonnements ionisants. *Techniques de l'ingénieur*, référence F3050.
- INRS (2012). Fiche d'aide à la substitution, Cadmium : brasage à l'argent. à partir de <http://www.inrs.fr/accueil/header/actualites/nouvelles-far-fas.html>.

ARGENT ET NANO-ARGENT

- Johnson A.C., Jürgens M.D., Lawlor A.J., Cisowska I., Williams R.J. (2014). Particulate and colloidal silver in sewage effluent and sludge discharged from British wastewater treatment plant. *Chemosphere*, Volume 112.
- Kim S.H., Choi B.S., Kang K., Choi Y., Yang I.Y. (2007). Low temperature synthesis and growth mechanism of Ag nanowires. *Journal of Alloys and Compounds* 433: 261-264.
- MTIMET I. (2012). Elaboration de surfaces biocides contenant des nanoparticules d'argent.
- Mueller N.C., Nowack B. (2008). Exposure modelling of engineered nanoparticles in the environment, *Environ. Sci. Technol.*, 42, 4447.
- Nikolaj L., Kildeby O.Z., Andersen R.E., Røge T.L., Petersen R., Riis J.F. (2006). Silver Nanoparticles. P3 Project, Institute for Physics and Nanotechnology - Aalborg University. Cité par EPA (2010).
- OMS (2002). Silver and silver compounds : Environmental aspects. Concise International Chemical Assessment Documents 44.
- Project on Emerging Nanotechnologies (2014). Consumer Products Inventory. Retrieved février 2015, à partir de <http://www.nanotechproject.org/cpi/>.
- RIVM (2010). Nanomaterials in consumer products : Update of products on the European market in 2010. A partir de <http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/340370003.html>.
- Rosato D. (non daté). Advances in Barrier Solutions for Food Packaging.
- Seine-Normandie (2008). "Guide des substances toxiques.", ISBN 978-2-9523536-2-5.
- The Silver Institute (2014). World Silver Survey 2014. A Summary.
- The Silver Institute (2012). The outlook for silver industrial demand.
- Tolaymat T., El Badawy A., Genaidy A., Scheckel K., Luxton T., Suidan M. (2010). An evidence-based environmental perspective of manufactured silver nanoparticle in syntheses and applications: A systematic review and critical appraisal of peer-reviewed scientific papers. *Sci. Tot. Environ.*, (408)5:999-1006.
- US Geological Survey (2015). Mineral Commodity Summaries - Silver - January 2015.
- USGS (2013). 2011 Mineral Yearbook - Silver. A partir de <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/silver/myb1-2011-silve.pdf>.
- Vignes J.-L. (2013a). Données industrielles, économiques, géographiques sur les principaux produits chimiques, métaux et matériaux ; Argent, Société chimique de France, 9ème édition, 2013-2014.
- Vignes J.-L. (2013b). Données industrielles, économiques, géographiques sur les principaux produits chimiques, métaux et matériaux ; Or, Société chimique de France, 9ème édition, 2013-2014.
- WERF (2011). Impact of Silver Nanoparticles on Wasterwater Treatment - Executive Summary.
- WHO (2002). Silver and silver compounds: environmental aspects. Concise International Chemical Assessment Documents 44.