

ANTIMOINE ET SES PRINCIPAUX COMPOSÉS

Dernière mise à jour : 20/12/2018

RESPONSABLE DU PROGRAMME

J.-M. BRIGNON : JEAN-MARC.BRIGNON@INERIS.FR

EXPERT(S) AYANT PARTICIPÉ(S) A LA RÉDACTION

J.M. BRIGNON, S. PROUST

Veillez citer ce document de la manière suivante :

INERIS, 2018. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France :

DRC-18-158744-11524A, p. 50 (<http://rsde.ineris.fr/> ou <http://www.ineris.fr/substances/fr/>)

ANTIMOINE ET SES PRINCIPAUX COMPOSÉS

RESUME

L'Antimoine, élément chimique n°51 de symbole (Sb) et de numéro CAS 7440-36-0, est un métalloïde ubiquitaire que l'on trouve généralement sous forme minérale de stibine (Sb_2S_3) dans la nature en relative faible abondance.

La Chine est le principal fournisseur mondial de minerais d'antimoine, extrait seul ou issu de la coproduction d'autres métaux, avec près de 75% d'un marché représentant environ 143 000 tonnes en 2016.

L'antimoine est rarement utilisé en tant que tel et subit généralement des transformations chimiques avant d'être réutilisé le plus souvent sous forme de trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3) dont la Chine est aussi le principale fournisseur.

L'antimoine est utilisé dans une gamme très variée de produit textiles, plastiques, alliages métalliques. Il est principalement utilisé en tant que retardateur de flamme ($\approx 45-60\%$) dans l'industrie plastique et textile. On le retrouve aussi en grande partie ($\approx 30\%$) dans les batteries Plomb-acide bien qu'il s'agisse d'un usage en déclin. Enfin on le retrouve dans de multiples usages mineurs tel que la plasturgie des polymères, les munitions, l'électronique, les peintures et céramiques...

La plupart des rejets dans l'environnement sont majoritairement atmosphériques et d'origine anthropogénique, et sont associés aux exploitations minières, métallurgiques, à la combustion de charbon dans le secteur de l'énergie, l'abrasion des plaquettes de freins, à l'incinérations des déchets municipaux. Les rejets vers les sols et les milieux aquatiques proviennent des stations d'épuration et de l'ensemble du cycle de vie des produits et matériaux contenant de l'antimoine (plastiques, textiles, peintures, alliages métalliques, scories).

L'antimoine présente peu d'alternatives soutenables et sa demande est en constante augmentation alors que seule la filière des batteries Plomb-Antimoine valorise ses déchets à l'heure actuelle. Ainsi, rien ne laisse prévoir une réduction des émissions dans l'environnement à court ou moyen terme.

ANTIMOINE ET SES PRINCIPAUX COMPOSÉS

ABSTRACT

Antimony, a chemical element n°51 and CAS n°7440-36-0, is a ubiquitous metalloid mainly found under its mineral shape named stibnite (Sb_2S_3) in a relative low abundance.

Either retrieved alone or as a by product during others metals mining process, China is the main supplier of the world antimony ores market, representing a share of $\approx 75\%$ out of an overall volume estimated around 143 000 tonnes in 2016.

Antimony is rarely consumed in its basic state and is usually undergoing chemical process. Its most common compound is Antimony Trioxide (Sb_2O_3) which is also mainly produced in China as well.

Antimony is employed in a wide variety of end-uses such as textiles, plastics or alloys. Its main application will be found in flamme-retardant market ($\approx 45-60\%$) for plastics and textiles. Lead-acide batteries market do also request antimony accounting for $\approx 30\%$ of global use, even though it is a declining market. Finally, antimony finds application in plenty other minor market such catalyst/health-stabilizer for polymeres, ammunitions, electronics, painting and coating, ceramics...

Most of its release within the environment arises from anthropogenic sources polluting atmosphere linked to mining activities, metallurgy, coal combustion for energy purpose, brake wear, municipal waste incineration. Waters and Soils contamination occurs from sewage treatment plant and antimony containing products life-cycle as a whole (plastics, textiles, paints, alloys, slags).

Antimony does not exhibit much sustainable alternatives, its demand is not forecast to lower while only lead-antimony batteries sector performs effective recycling ($\approx 90\%$), thus we do not expect antimony emissions to decline in the upcoming years.

ANTIMOINE ET SES PRINCIPAUX COMPOSÉS

NOM	C.A.S.	USAGES PRINCIPAUX	SUBSTANCE PRIORITAIRE DANS LE DOMAINE DE L'EAU (DCE)	SUBSTANCE SOUMISE A AUTORISATION DANS REACH	SUBSTANCE SOUMISE A RESTRICTION DANS REACH	SUBSTANCE EXTREMEMENT PREOCCUPANTE (SVHC)
ANTIMOINE (SB)	7440-36-0	<p><u>Usages principaux :</u></p> <p>Retardateur de flamme et alliage plomb notamment pour batteries</p> <p><u>Autres usages :</u></p> <p>Catalyseur pour la production de PET</p> <p>Composant pour vernis, peinture, pigment</p> <p>Sulfides Antifrictions</p> <p>Médicaments antiparasitaire</p>	NON	NON	NON	OUI sous forme d'antimoniate de plomb (8012-00-8)

VOLUME DE PRODUCTION - FRANCE		VOLUME DE PRODUCTION - UE		VOLUME DE PRODUCTION - MONDE		VOLUME DE CONSOMMATION - FRANCE		PART DE LA CONSOMMATION DEDIEE AUX USAGES PRINCIPAUX EN FRANCE
0 t (Sb) ≈ 7000 t (Sb ₂ O ₃)	t/an (2017)	0 t (Sb) ≈ t (Sb ₂ O ₃)	t/an ()	143000 (Sb)	t/an (2016)	Pas d'information	t/an	65% BRGM (2011)

PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT - FRANCE	
Eaux de surface	<p>Eaux de surface marines : 184 ± 45 ng/l en moyenne (filella et al, 2002)</p> <p>Eaux douces : quelques ng/l a quelques µg/l (moyenne 0,23 µg/l en eau douce en France en moyenne entre 2015 et 2017)</p>
Eaux souterraines	Eaux de pluie et eaux souterraines : < 1 µg/L (ATSDR, 2017)
Air	< 1 ng/m ³ (ATSDR, 2017)
Sols	Abondance de 0,2 ppm dans la croûte terrestre (BRGM)

ANTIMOINE ET SES PRINCIPAUX COMPOSÉS

Table des matières

RESUME.....	2
ABSTRACT	3
1 GENERALITES	6
1.1 DEFINITION ET CARACTERISTIQUES CHIMIQUES	6
1.2 REGLEMENTATIONS	8
1.2.1 Textes generaux	8
1.2.2 Reglementation d’Usages	9
1.2.3 Valeurs Et Normes Appliquées en France	11
1.2.4 Autres Textes	14
1.2.5 Classification et etiquetage.....	15
2 Données Economiques	22
2.1 Production	22
2.1.1 Informations Minéralogiques	22
2.1.2 Production Minière	24
2.1.3 Production secondaire d’antimoine.....	28
2.1.4 Production des composés d’antimoine	29
2.1.5 Commerce Mondial et balance commerciale française	30
2.2 Utilisations	33
3 Rejets et devenir dans l’environnement.....	37
3.1 Rejets dans l’environnement.....	37
3.1.1 Causes naturelles des emissions d’antimoine	37
3.1.2 Causes anthropogéniques des emissions d’antimoine	38
3.2 Devenir dans l’environnement	41
4 Perspectives de réduction des émissions	43
4.1 Alternatives aux usages de l’antimoine.....	43
4.2 Recyclage	44
4.3 Perspectives économiques.....	45
5 Conclusion.....	47
6 Bibliographie	48

ANTIMOINE ET SES PRINCIPAUX COMPOSÉS

1 GENERALITES

1.1 DEFINITION ET CARACTERISTIQUES CHIMIQUES

L'Antimoine, élément chimique n° 51, est un métalloïde de symbole (Sb), du nom latin stibium, faisant référence à sa forme la plus courante dans la nature la stibine (Sb_2S_3). Elle se présente sous la forme d'un solide cristallin de couleur gris argenté brillant. Il ne ternit pas dans des conditions climatiques courantes et il s'agit d'un mauvais conducteur d'électricité et de chaleur.

Tableau 1 Caractéristiques générales de l'antimoine et ses principaux composés

Substances chimiques	N°CAS	N°EINECS	Synonymes et/ou Traduction anglaise	Formes physiques
Antimoine (Sb)	7440-36-0	231-146-5	Stibine, Antimony Metal	Solide cristallisé
Trisulfure d'antimoine (Sb_2S_3)	1345-04-6	215-713-4	trisulphide d'antimoine, antimony sulphide, Stibine	Solide
Trioxyde de d'antimoine (Sb_2O_3)	1309-64-4	215-175-0	Oxyde d'antimoine (III), Oxyde antimonieux, sesquioxyde d'antimoine, trioxyde d'antimoine	Poudre blanche inodore
Trihydrure d'antimoine (H_3Sb)	7803-52-3	620-578-3	Hydrogène antimonié	Gaz incolore, forte odeur
Trichlorure d'antimoine (Cl_3Sb)	10025-91-9	233-047-2	Beurre d'antimoine*, Antimony trichloride, Antimony(III) chloride, trichlorostibane	Solide cristallisé
Antimoniate de plomb ($O_7Pb_2Sb_2$)	8012-00-8	232-382-1	« Jaune de Naples »**, Pyrochlore, Antimony lead oxide, antimony lead yellow, Pigment Yellow 41	Solide
Arseniate d'antimoine (AsO_4Sb)	28980-47-4	249-347-1	-	Solide
Jaune titanate nickel antimoine (Ti, Ni, Sb) O_2	8007-18-9	232-353-3	Antimony nickel titaniumoxide Pigment Jaune 53	Solide

ANTIMOINE ET SES PRINCIPAUX COMPOSÉS

Jaune titanate chrome antimoine (Ti,Cr, Sb) O ₂	68186-90-3	269-052-1	Antimony chrome titaniumoxide Pigment Brown 24	Solide
Pentachlorure d'antimoine (Cl ₅ Sb)	7647-18-9	231-601-8	Antimony (V) chloride	Liquide jaune, odeur âcre
Chlorure d'oxyde d'antimoine (Cl ₂ O ₅ Sb ₄)	12182-69-3	235-347-9	Antimony chloride oxyde	Solide
Tribromure d'antimoine (Br ₃ Sb)	7789-61-9	232-179-8	antimony(3+) tribromide	Solide
Trifluorure d'antimoine (F ₃ Sb)	7783-56-4	232-009-2	antimony (V) fluoride	Liquide

*fiche Ineris toxicologie(DRC-03-47020-03DD050)

** Fiche de synthèse sur la criticité des métaux, BRGM (Avril 2015)

Cette liste ne se veut pas exhaustive mais contient un échantillon incluant les composés les plus courants et notamment le trioxyde d'antimoine. Elle s'appuie notamment sur la documentation REACH (site internet de l'ECHA) ainsi que le site PubChem.

Du fait de sa présence dans les gisements alliés à d'autres métaux on retrouve des impuretés de Plomb, fer, Cuivre, Zinc, Arsenic dans les produits d'antimoine (métal, oxyde, sodium) mis sur le marché.

ANTIMOINE ET SES PRINCIPAUX COMPOSÉS

1.2 REGLEMENTATIONS

1.2.1 TEXTES GENERAUX

1.2.1.1 REACH

Dans le cadre du règlement REACH concernant la mise sur le marché des substances chimiques¹, l'antimoine (Sb) et ses composées ne font pas à l'heure actuelle partie de la liste des substances soumises à restrictions quant à leurs fabrication, mise sur le marché et utilisations (Annexe XVII), ni de la liste des substances soumises à autorisation (Annexe XIV).

Cependant, l'antimoniote de plomb ($O_7Pb_2Sb_2$), aussi appelé « Jaune de Naples » est inscrit sur la liste des SVHC² de REACH étant donné son caractère reprotoxique.

De plus, l'antimoine et certains de ses composés, au vu des diverses sources de dangers reportées et ou suspectées par des entreprises auprès de l'ECHA, font partie du programme CoRAP (Community rolling action plan) et des investigations sont réalisées en 2018³ par le BAuA (Institut fédéral de la sécurité et de la santé au travail allemand) en particulier sur l'antimoine (Sb), le trisulfure d'antimoine (Sb_2S_3), le trioxyde de diantimoine (Sb_2O_3), le trichlorure d'antimoine (Cl_3Sb).

1.2.1.2 RÈGLEMENT (CE) 689/2008

L'antimoine et ses composés ne figurent pas dans la liste des substances soumises aux notifications d'importations et d'exportations issue du règlement (CE) 689/2008 (Annexe I).

¹ En application du Règlement (CE) n° 1907/2006 du 18/12/06 concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH), instituant une agence européenne des produits chimiques

² « Substances of Very High Concern », candidates à une inscription sur la liste des substances soumises à autorisation.

³ Les résultats ne sont pas connus à la date de publication de cette fiche, ainsi on ne sait pas si cette évaluation peut déboucher à terme sur une inscription à la liste des SVHC.

ANTIMOINE ET SES PRINCIPAUX COMPOSÉS

1.2.1.3 DIRECTIVE SUR LES EMISSIONS INDUSTRIELLES

La Directive relative aux émissions industrielles du 24 novembre 2010 (2010/75/UE) prolonge les actions menées par l'Europe en matière de contrôle et de réductions de la pollution émise par ces installations, et établit des valeurs limites par secteur industriel sur des rejets de substances avérées et ou soupçonnées d'être dangereuses pour l'homme et/ou son environnement.

L'antimoine et ses composés font l'objet de plages de rejets associés aux Meilleures Techniques Disponibles ⁴ dans plusieurs secteurs (notamment installations d'incinération ou co-incinération des déchets, grandes installations de combustion, industrie des métaux non-ferreux...)

Par exemple, dans le secteur de l'incinération, ces plages de rejets associées aux MTD sont les suivantes :

- Pour les rejets atmosphériques, 0,005 - 0,5 mg/Nm³ sur une période d'échantillonnage de trente minutes au minimum et de huit heures au maximum, pour la somme des métaux suivants (et de leurs composés) : Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V. Une réglementation plus stricte est mise en place en France (voir section 1.2.3.2)
- Pour les rejets dans l'eau, 0,005-0,85 mg/l pour l'antimoine et ses composés

1.2.1.4 DIRECTIVE CADRE EAU (DCE)

L'antimoine (Sb) ainsi que ses composés ne font pas partie de la liste des substances prioritaires.

1.2.2 REGLEMENTATION D'USAGES

1.2.2.1 RÉGLEMENTATION DES PRODUITS COSMÉTIQUES

La Réglementation européenne en matière de produit cosmétique s'appuyant sur le texte CE n°1223/2009 visant à assurer un niveau élevé de protection de la santé indique que l'antimoine et ses composés sont interdits dans la conception des produits cosmétiques.

⁴ L'ensemble des conclusions relatives aux Meilleures Techniques Disponibles est consultable sur <https://aida.ineris.fr/guides/directive-ied/documents-bref>

ANTIMOINE ET SES PRINCIPAUX COMPOSÉS

1.2.2.2 REGLEMENTATION CONCERNANT LA MISE SUR LE MARCHÉ DES JOUETS

Conformément à la directive 2009/48/EC du 18 juin 2019 encadrant la sécurité relative à la mise en marché des jouets au sein de l'Union Européenne, les acteurs de la filière sont tenus de respecter des limites de migration pour les jouets et leurs composants.

Ces limites de migration sont les suivantes pour l'antimoine⁵ :

- 45 mg/kg de matière de jouet sèche, friable, poudreuse ou souple
- 11,3 mg/kg de matière de jouet liquide ou collante
- 560 mg/kg de matière grattée du jouet

Ces valeurs limites ne s'appliquent pas aux jouets ou composants de jouets qui, en raison de leur accessibilité, de leur fonction, de leur volume ou de leur masse, excluent tout danger par succion, léchage, ingestion ou contact prolongé avec la peau.

1.2.2.3 REGLEMENTATION DES MATERIAUX PLASTIQUES EN CONTACT AVEC LES DENREES ALIMENTAIRES

Le règlement européen (EU) N° 10/2011 du 14 janvier 2011 établit un cadre concernant les matières plastiques, ainsi que les substances chimiques participant à leur composition, et leur entrée en contact avec les aliments. Or le trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3), est utilisé en raison de ses propriétés ignifugeantes dans la fabrication de polymères et plus précisément de matières plastiques éventuellement destinées à entrer en contact avec des denrées alimentaires.

Etant donné le danger du trioxyde d'antimoine⁶ celui-ci fait l'objet d'une valeur limite⁷ concernant la composition des matières plastiques entrant en contact avec les denrées alimentaires fixée à 0,04 mg/Kg.

⁵ Aucune précision sur les composés d'antimoine.

⁶ Voir la section CLP ainsi que la fiche INRS dont le trioxyde d'antimoine fait l'objet

⁷ Valeur limite de migration de la substance en mg vers la denrée alimentaire en Kg.

ANTIMOINE ET SES PRINCIPAUX COMPOSÉS

1.2.2.4 REGLEMENTATION DES ADDITIFS ALIMENTAIRES

Le règlement européen (EU) No 231/2012 du 9 Mars 2012 établit un cadre légal concernant l'utilisation d'additifs alimentaires. Ainsi, des limites spécifiques visant l'antimoine s'appliquent dans certains additifs :

- E170 Carbonate de Calcium ; <100mg/Kg Sb seul ou somme avec Cu,Cr,Zn,Ba,
- E171 Dioxyde de Titane; <2 mg/kg après extraction avec 0,5 N HCL,
- E555 Potassium Aluminium Silicate; <20mg/kg.

1.2.2.5 REGLEMENTATION DU TRANSPORT DES DECHETS

Le règlement européen (CE) N°1013/2006 du 14 juin 2006 encadrant le transfert des déchets à risque et notamment en dehors de la communauté européenne s'inscrit dans la lignée de la Convention de Bâle du 22 mars 1989. Dans cet effort de contrôler les flux de déchets dangereux et d'en protéger les pays en développement n'ayant les moyens de les valoriser, des procédures de notifications et de restrictions ont été établies. Ainsi les déchets contenant de l'antimoine et ses composés sont interdits à l'exportation (article 36 et Annexe VIII convention de Bâle)⁸.

1.2.3 VALEURS ET NORMES APPLIQUEES EN FRANCE

1.2.3.1 NOMENCLATURE DES INSTALLATIONS CLASSEES

L'antimoine est concerné par des textes, notamment pour les rubriques suivantes de la Nomenclature des Installations Classées⁹ :

2531. Travail chimique du verre ou du cristal

2545. Fabrication d'acier, fer, fonte, ferro-alliage

2718. Installation de transit, regroupement ou tri de déchets dangereux ou de déchets contenant les substances ou préparations dangereuses (...)

2770. Installation de traitement thermique de déchets dangereux (...)

3110. Combustion de combustibles dans des installations d'une puissance thermique nominale totale égale ou supérieure à 50 MW.

⁸ A l'exception des débris métalliques (y compris alliages), propres, non contaminés, sous forme de produits finis (feuilles, tôles, poutrelles, fil machine, etc.) et sur dérogation suite à l'étude d'un dossier.

⁹ Mise à jour par le Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable, version consultée en décembre 2018.

ANTIMOINE ET SES PRINCIPAUX COMPOSÉS

1.2.3.2 SEUILS DE REJETS POUR LES INSTALLATIONS CLASSEES ET EXPLOITANTS DE STATION D'EPURATION D'EAUX URBAINES.

L'antimoine et ses composés sont visés par l'arrêté du 26 décembre 2012 modifiant l'arrêté du 31 janvier 2008 concernant le registre et la déclaration annuelle des émissions polluantes et des déchets en provenance des installations classées pour la protection de l'environnement et exploitants de station d'épuration d'eaux urbaines. L'exploitant d'une installation définie dans l'annexe I doit déclarer ses rejets lorsque ceux-ci dépassent le seuil indiqué dans l'annexe II soit :

- Un rejet dans l'air $> 10\text{kg/an}$ (Sb et ses composés, exprimé en Sb).

Pour les installations d'incinération de déchets non dangereux et les installations d'incinération de déchets dangereux, ce seuil est fixé à 0.

L'arrêté du 14 février 2007 fixe une valeur limite s'appliquant aux rejets d'antimoine et ses composés dans les eaux naturelles ou dans un réseau d'assainissement collectif urbain en provenance des installations classées relatives au travail chimique du verre (rubrique n° 2531). Celles-ci doivent respecter une valeur limite de concentration de $0,3\text{ mg/l}^{10}$.

L'arrêté du 2 février 1998 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation indique que l'exploitant prend toutes les dispositions nécessaires dans la conception et l'exploitation des installations pour réduire la pollution de l'air à la source. Les seuils suivants s'appliquent :

- Les rejets dans l'air d'**antimoine**, chrome, cobalt, cuivre, étain, manganèse, nickel, vanadium et zinc, et de leurs composés autres que ceux visés au 12 : si le flux horaire total d'antimoine, chrome, cobalt, cuivre, étain, manganèse (*), nickel, vanadium, zinc (*) et de leurs composés dépasse 25 g/h , la valeur limite de concentration est de 5 mg/m^3 (exprimée en $\text{Sb} + \text{Cr} + \text{Co} + \text{Cu} + \text{Sn} + \text{Mn} + \text{Ni} + \text{V} + \text{Zn}$).

Les émissions directes ou indirectes d'antimoine et de ses composés sont interdites dans les eaux souterraines, à l'exception de celles dues à la réinjection dans leur nappe d'origine d'eaux à usage géothermique, d'eaux d'exhaure des carrières et des mines ou d'eaux pompées lors de certains travaux de génie civil, conformément aux dispositions de l'arrêté ministériel du 10 juillet 1990 modifié. Cette interdiction ne s'applique pas aux eaux pluviales.

¹⁰ Moyenne quotidienne, de plus aucune valeur instantanée ne doit dépasser le double des valeurs limites de concentration.

ANTIMOINE ET SES PRINCIPAUX COMPOSÉS

1.2.3.3 NORMES ET VALEURS APPLIQUEES A LA QUALITE DES EAUX

Comme développé précédemment, l'antimoine ne faisant pas partie de la liste des substances prioritaires pour la qualité de l'eau, aucune Norme de Qualité Environnementale n'est disponible pour l'eau.

L'INERIS publie des Valeurs-guide environnementales (VGE) pour la qualité de l'eau :

Tableau 2 : Valeurs Guide Environnementale (INERIS)

Eau Douce	VGE	0,6 µg/L	MAC	177 µg/L
Eau Marine	VGE	24,3 µg/L	MAC	17,7 µg/L
VGE Biote ¹¹		24,3 µg/Kg		

VGE = Valeur Guide Environnementale MAC = Concentration maximale Acceptable dans l'Eau

1.2.3.4 NORMES ET VALEURS APPLIQUEES EN EAU POTABLE

Les concentrations limites pour les eaux destinées à la consommation humaine sont issues de l'arrêté du 11/01/07 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine¹². Pour l'antimoine, la limite de qualité des eaux destinées à la consommation humaine est de 5 µg/L.

1.2.3.5 VALEURS UTILISEES DANS LE CADRE PROFESSIONNEL

En France, l'Institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles (INRS) publie des valeurs limites d'exposition professionnelles, celles qui concernent des composés de l'antimoine figurent dans le Tableau 3 :

¹¹ Fondée sur la proposition de norme de qualité pour la santé humaine via la consommation de produits de la pêche.

¹² [Arrêté du 11/01/07 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine mentionnées aux articles R. 1321-2, R. 1321-3, R. 1321-7 et R. 1321-38 du code de la santé publique](#)

ANTIMOINE ET SES PRINCIPAUX COMPOSÉS

Tableau 3 : Valeurs limites professionnelles d'exposition

Substances chimiques	N°CAS / N°fiche toxicologique INRS	VME ¹³ (ppm)	VME ⁸ (mg/m ³)
Trioxyde de diantimoine (Sb ₂ O ₃)	1309-64-4 / n°198	-	0,5
Trihydrure d'antimoine (H ₃ Sb)	7803-52-3 / n°202	1	0,5

1.2.4 AUTRES TEXTES

1.2.4.1 MICROPOLLUANTS ET CONTROLE DE LA QUALITE DES EAUX

Dans le cadre de l'application de la directive européenne cadre sur l'eau (DCE) et des réglementations et efforts européens de contrôle des polluants qui ont suivi, la France planifie au travers du code de l'environnement le contrôle de la qualité des eaux (article L212-2). L'antimoine fait partie de la liste des substances pertinentes à surveiller dans les eaux de surface et souterraines (Arrêté du 7 août 2015 modifiant R. 212-22).

De plus, L'antimoine fait partie de la liste initiale des substances pertinentes à surveiller dans le cadre de la circulaire 29/09/10 relative à la surveillance de la présence de micropolluants dans les eaux rejetées au milieu naturel par les stations de traitement des eaux usées (STEU). Il n'est pas retenu dans la note technique sur les STEU (12/08/16) prise dans le cadre de l'action de recherche RSDE.

1.2.4.2 CONVENTION DE BARCELONE

Dans le cadre de la convention de Barcelone, la directive n° 2013/5/UE du 17 décembre 2012 fixe un cap pour la protection du milieu marin et du littoral de la Méditerranée contre la pollution résultant de l'exploration et de l'exploitation du plateau continental, du fond de la mer et de son sous-sol. A ce titre, l'antimoine est inscrit à la liste des substances et matières nuisibles ou nocives dont le rejet dans la zone du protocole est assujéti à permis spécial.

¹³ VME = Valeur moyennes d'exposition

ANTIMOINE ET SES PRINCIPAUX COMPOSÉS

1.2.4.3 RÈGLEMENTATION AUX ETATS UNIS

L'antimoine fait partie de la liste des substances prioritaires de l'ATSDR¹⁴ (Agency for Toxic Substances and Disease Registry).

L'antimoine et ses composés fait également partie de la liste des 188 substances toxiques ou fortement soupçonnées de la section 112 du CAA (Clean Air Act) émise par l'EPA (Agence pour l'Environnement aux Etats-Unis).

1.2.5 CLASSIFICATION ET ETIQUETAGE

Dans le cadre d'une réglementation européenne commune des substances chimiques, le règlement CLP (Classification, Labelling & Packaging) établit la réglementation relative à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances chimiques qui s'appuie sur le système GHS¹⁵ des nations unies. Celui-ci est régulièrement mis à jour par l'ECHA à partir du travail conjoint des industriels de la chimie et des institutions de contrôle, la dernière version en date étant le règlement (UE) 2018/669 du 16 avril 2018.

L'Antimoine et certains de ses composés faisant partie du CoRAP en raison des risques qu'ils représentent, et faisant l'objet de notifications auprès de l'ECHA, les informations relatives à leur classification CLP produites ci-dessous en l'état actuel des connaissances sont probablement amenées à changer dans les années à venir.

Les libellés des codes de risque associés à l'antimoine et ses composés figurent dans le tableau 4 sur la page suivante.

¹⁴ https://www.atsdr.cdc.gov/spl/resources/1992_atsdr_substance_priority_list.html

¹⁵ GHS = Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals

ANTIMOINE ET SES PRINCIPAUX COMPOSÉS

Tableau 4 : Descriptif des mentions de dangers liées à l'antimoine et ses composés

Code de danger	Description
H300	Mortel en cas d'ingestion.
H301	Toxique en cas d'ingestion.
H302	Nocif en cas d'ingestion.
H310	Mortel par contact cutané.
H311	Toxique par contact cutané.
H314	Provoque des brûlures de la peau des lésions oculaires graves.
H315	Provoque une irritation cutanée.
H318	Provoque des lésions oculaires.
H319	Provoque une sévère irritation.
H331	Toxique par inhalation.
H332	Nocif par inhalation.
H335	Peut irriter les voies respiratoires.
H350	Peut provoquer le cancer.
H351	Susceptible de provoquer le cancer.
H360D	Peut nuire à la fertilité.
H373	Risque présumé d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée.
H400	Très toxique pour les organismes aquatiques.
H410	Très toxique pour les organisme aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.
H411	Toxique pour les organismes aquatiques, entraine des effets néfastes à long terme.
H412	Nocif pour les organismes aquatiques, entraine des effets néfastes à long terme.

ANTIMOINE ET SES PRINCIPAUX COMPOSÉS

1.2.5.1 ANTIMOINE

L'antimoine (Sb) n'est pas dans le règlement CLP mais à l'étude (CoRAP). En attendant les recommandations en matière de CLP suivantes sont suggérées par la communauté européenne au travers de notifications (nombre de notifications reçues mentionnées dans le dossier CoRAP entre parenthèses) :



H300 (28), H301 (22), H302 (137), H332 (155), H310 (28), H335 (3), H373 (17), H351 (70), H411 (176)

1.2.5.2 TRISULFURE D'ANTIMOINE

Le trisulfure d'antimoine (Sb_2S_3) n'est pas dans le règlement CLP mais à l'étude (CoRAP). En attendant les recommandations en matière de CLP suivantes sont suggérées par la communauté européenne au travers de notifications (nombre de notifications reçues mentionnées dans le dossier CoRAP entre parenthèses) :



H302 (149), H315 (1), H319 (1), H332 (149), H335 (1), H351 (6), H360D (2x 2 (JS)), H412 (pas d'informations)

1.2.5.3 TRIOXYDE DE DIANTIMOINE

Le trioxyde de diantimoine (Sb_2O_3), est inclus dans le règlement CLP pour les mentions suivantes :



Classification : H351

Etiquetage : H351

ANTIMOINE ET SES PRINCIPAUX COMPOSÉS

De plus, il fait l'objet d'un dossier CoRAP mentionnant les dangers suivants :

H302, H318, H315, H319, H332, H360D, H372, H373, H412

1.2.5.4 TRIHYDRURE D'ANTIMOINE

Le trihydrure d'antimoine (H_3Sb) ne fait pas partie à part entière du règlement CLP, cependant il est inclus dans la catégorie des composés de l'antimoine dans ce règlement et à ce titre les mentions de risque minimales suivantes s'appliquent en attendant des recherches supplémentaires (Fiche toxicologique 202 INRS) :



Classification : H302, H332, H411

Etiquetage : H302, H332, H411

Il est aussi concerné par le même dossier CoRAP que l'antimoine (Sb).

1.2.5.5 TRICHLORURE D'ANTIMOINE

Le trichlorure d'antimoine (Cl_3Sb) fait partie du règlement CLP qui lui attribue les mentions de danger suivantes :



Classification : H314, H411

Etiquetage : H314, H411

Il fait l'objet d'un dossier CoRAP mentionnant les dangers additionnels suivant notifiés par les industriels :

H318, H335, H341, H350

ANTIMOINE ET SES PRINCIPAUX COMPOSÉS

1.2.5.6 ANTIMONIATE DE PLOMB OU « JAUNE DE NAPLES »

L'antimoniate de plomb ($O_7Pb_2Sb_2$), Pigment Yellow 41 ou antimony lead yellow (« Jaune de Naples ») ne fait pas partie à part entière du règlement CLP, cependant il est inclus dans la catégorie des composés de l'antimoine dans ce règlement et à ce titre les mentions de risque minimales suivantes s'appliquent en attendant des recherches supplémentaires :



Classification : H302, H332, H411

Etiquetage : H302, H332, H411

On rappelle qu'il est inscrit à la liste SVHC de Reach et notamment au motif de son danger potentiel pour la reproduction (Repr. 1A) : H360D

1.2.5.7 CHLORURE D'OXYDE D'ANTIMOINE

Le chlorure d'oxyde d'antimoine ($Sb_4Cl_2O_5$) ne fait pas partie à part entière du règlement CLP, cependant il est inclus dans la catégorie des composés de l'antimoine dans ce règlement et à ce titre les mentions de risque minimales suivantes s'appliquent en attendant des recherches supplémentaires :



Classification : H302, H332, H411

Etiquetage : H302, H332, H411

ANTIMOINE ET SES PRINCIPAUX COMPOSÉS

1.2.5.8 ARSENIATE D'ANTIMOINE

L'arseniate d'antimoine (AsO_4Sb) ne fait pas partie à part entière du règlement CLP, cependant il est inclus dans la catégorie des composés de l'antimoine ainsi que de l'arsenic dans ce règlement et à ce titre les mentions de risque minimales suivantes s'appliquent en attendant des recherches supplémentaires :



Classification : H301, H302, H331, H332, H400, H410, H411

Etiquetage : H301, H302, H331, H332, H410, H411

1.2.5.9 JAUNE TITANATE NICKEL ANTIMOINE

Le jaune titanate nickel antimoine (Ti, Ni, Sb) O2 ou Pigment Yellow 53 ne fait pas partie à part entière du règlement CLP, cependant il est inclus dans la catégorie des composés de l'antimoine dans ce règlement et à ce titre les mentions de risque minimales suivantes s'appliquent en attendant des recherches supplémentaires :



Classification : H302, H332, H411

Etiquetage : H302, H332, H411

1.2.5.10 PENTACHLORURE D'ANTIMOINE

Le pentachlorure d'antimoine (Cl_5Sb) fait partie du règlement CLP qui lui attribue les mentions de danger suivantes :



Classification : H314, H411

Etiquetage : H314, H411

ANTIMOINE ET SES PRINCIPAUX COMPOSÉS

1.2.5.11 TRIBROMURE D'ANTIMOINE

Le tribromure d'antimoine (Br_3Sb) ne fait pas partie à part entière du règlement CLP, cependant il est inclus dans la catégorie des composés de l'antimoine dans ce règlement et à ce titre les mentions de risque minimales suivantes s'appliquent en attendant des recherches supplémentaires :



Classification : H302, H332, H411

Etiquetage : H302, H332, H411

1.2.5.12 TRIFLUORURE D'ANTIMOINE

Le trifluorure d'antimoine (F_3Sb) fait partie du règlement CLP qui inclut les mentions de danger suivantes :



Classification : H301, H311, H331, H411

Etiquetage : H301, H311, H331, H411

En addition de ces mentions obligatoires, certaines entreprises suggèrent en attendant des recherches supplémentaires le signalement suivant en raison des soupçons de cancérogénicité qui pèsent sur la substance :



Associé au danger suivant : H351

ANTIMOINE ET SES PRINCIPAUX COMPOSÉS

2 DONNEES ECONOMIQUES

2.1 PRODUCTION

2.1.1 INFORMATIONS MINERALOGIQUES

L'Antimoine (Sb) est présent en relative faible quantité, avec une abondance moyenne de 0,2 ppm dans la croûte terrestre ce qui est comparable au cadmium mais jusqu'à 10 fois inférieur à l'arsenic d'après le BRGM. Cela la positionne donc au 65^{ième} rang par ordre d'abondance.

Rarement présent sous sa forme native, il existe plus d'une centaine de minerais contenant de l'antimoine. En effet, l'antimoine étant chalcophile il a tendance à s'associer au soufre ainsi qu'aux métaux lourds (Anderson, 2012). La forme la plus courante est le trisulfure d'antimoine (Sb_2S_3) ou plus communément stibine :

Figure 1 : Photographie de Stibine, Vendée 16



L'antimoine peut aussi être retrouvé sous ses formes oxydées (III et V) telles que le trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3).

¹⁶ Source illustration (<https://www.les-mineraux.fr/product/stibine-les-brouzils-vendee-8/>)

ANTIMOINE ET SES PRINCIPAUX COMPOSÉS

Aussi, Les gisements d'antimoine contenant de faibles volumes, il est également récupéré en tant que coproduit de l'extraction des métaux auxquels on le retrouve associé tel que l'or, le plomb, zinc, fer...

Tableau 5 : Récapitulatif des principaux minerais antimoniés

Famille	Principaux minéraux
Sulfures	- Stibine (antimonite) Sb_2S_3
Sulfosels	- Berthiérite ($FeSb_2S_4$) - Tétrédrite ($(Cu, Fe, Ag, Zn)_{12}Sb_4S_{13}$) - Jamesonite ($Pb_4FeSb_6S_{14}$) - Boulangérite ($Pb_5Sb_4S_{11}$) - Bourmonite ($CuPbSbS_3$) - Semseyite ($Pb_8Sb_8S_{14}$)...
Antimoniures	- Breithauptite ($NiSb$) - Dyscrasite (Ag_3Sb) - Sudburyite ($(Pd, Ni)Sb$)
Oxydes et oxy-hydroxydes	- Valentinite (Sb_2O_3) (orthorhombique) - Sénarmontite (Sb_2O_3) (cubique) - Kermésite (Sb_2S_2O) - Livingstonite ($HgSb_4O_8$) - Stibiconite ($Sb_3O_6(OH)$)

(Source : BRGM)

Du fait de la faiblesse des réserves d'antimoines connues, d'un nombre d'acteurs restreint et fournissant peu d'informations (Chine, Russie...), de son importance économique, du manque d'alternatives identifiées à ses usages, la Commission Européenne l'inclut dans la liste des matières premières en situation critique¹⁷.

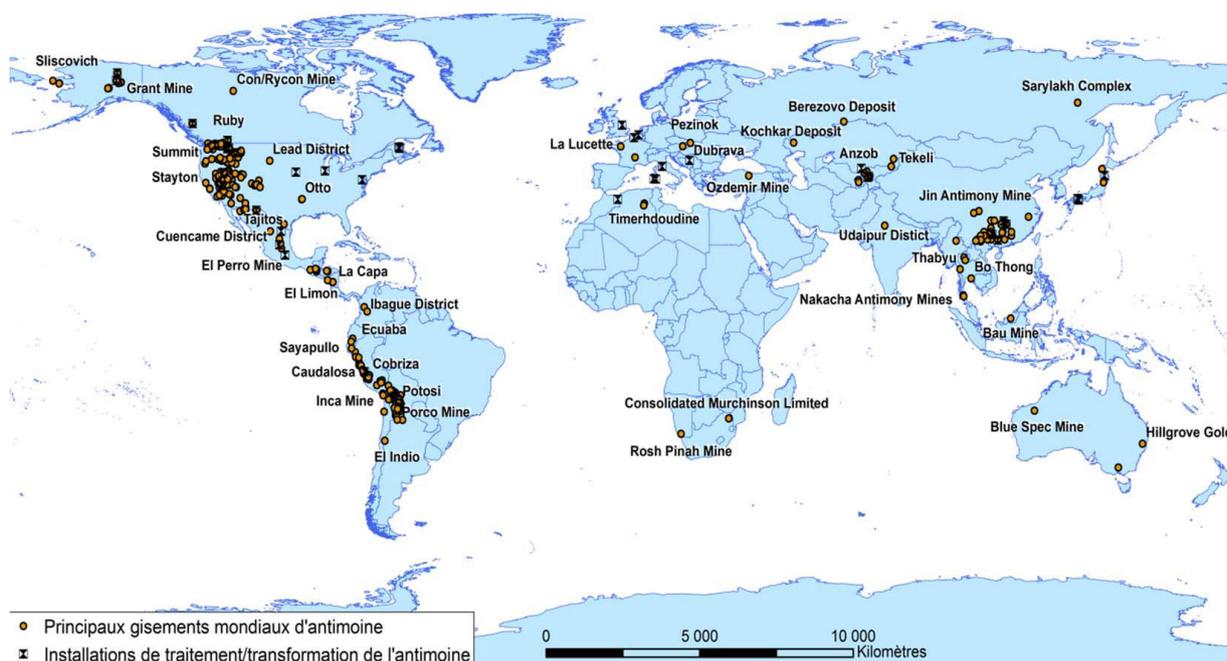
¹⁷ Report on critical raw materials for the EU, Avril 2014, Commission Européenne

Une version plus récente (2017) de la liste existe et dresse un constat similaire tout en ajoutant d'autres matériaux

ANTIMOINE ET SES PRINCIPAUX COMPOSÉS

2.1.2 PRODUCTION MINIERE

Figure 2 : La filière de l'antimoine dans le monde



(Source : BRGM)

La plupart des sources d'information sur les minéraux (BRGM, BGS, USGS...) attire notre attention sur le manque d'informations et de transparence concernant la production, les réserves et la consommation d'antimoine. Certains chiffres sont le résultat d'estimations et peuvent être sous-évalués.

2.1.2.1 PRODUCTION MINIERE CONTEMPORAINE

L'antimoine, retrouvé en grande majorité sous forme de minerais, doit être séparé des autres métaux post-extraction à l'aide de techniques métallurgiques.

Les minerais sont broyés puis flottés, ce qui génère des concentrés de sulfures et sulfosels.

Ils sont à leur tour grillés afin de produire du trioxyde d'antimoine réduit par la suite en antimoine sous forme de métal.

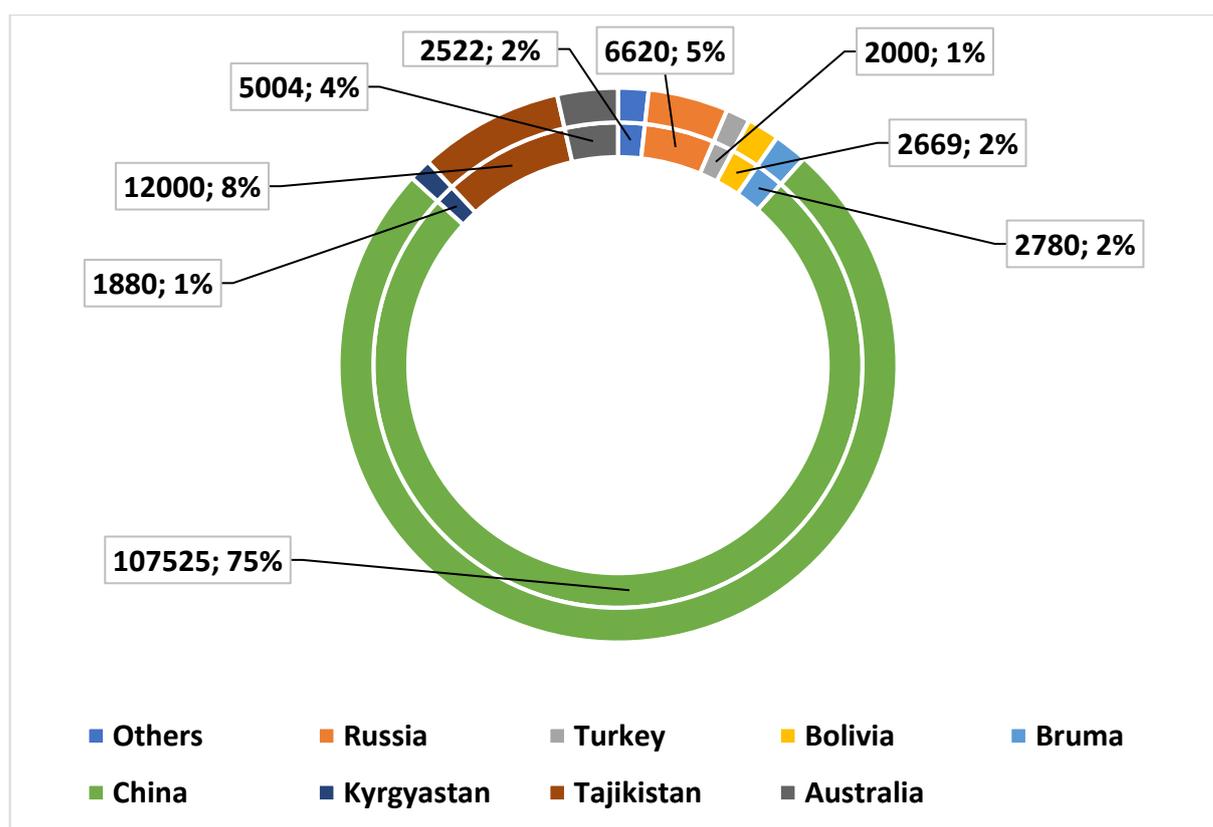
L'antimoine, en tant que coproduit notamment de la production du plomb, peut être récupéré lors de l'affinage de celui-ci par oxydation afin d'en éliminer les impuretés.

ANTIMOINE ET SES PRINCIPAUX COMPOSÉS

Les réserves mondiales sont estimées à 1 800 000 t d'équivalent antimoine (Dupont, Arnout, Jones, & Binnemans, 2016), et la Chine en compte à elle seule 950 000 t d'après les chiffres publiés par l'état. Elle est suivie par la Russie, 350 000 t, et la Bolivie 310 000 t.

La production minière est principalement concentrée en Chine à près de 75 % ce qui en fait l'acteur majeur du marché. Les autres producteurs notables sont le Tadjikistan et la Russie. Bien qu'il ait existé des mines produisant de l'antimoine par le passé en Union européenne, il n'y a désormais plus aucun producteur, ce qui place l'UE dans une position de déficit commercial vis-à-vis de cette ressource.

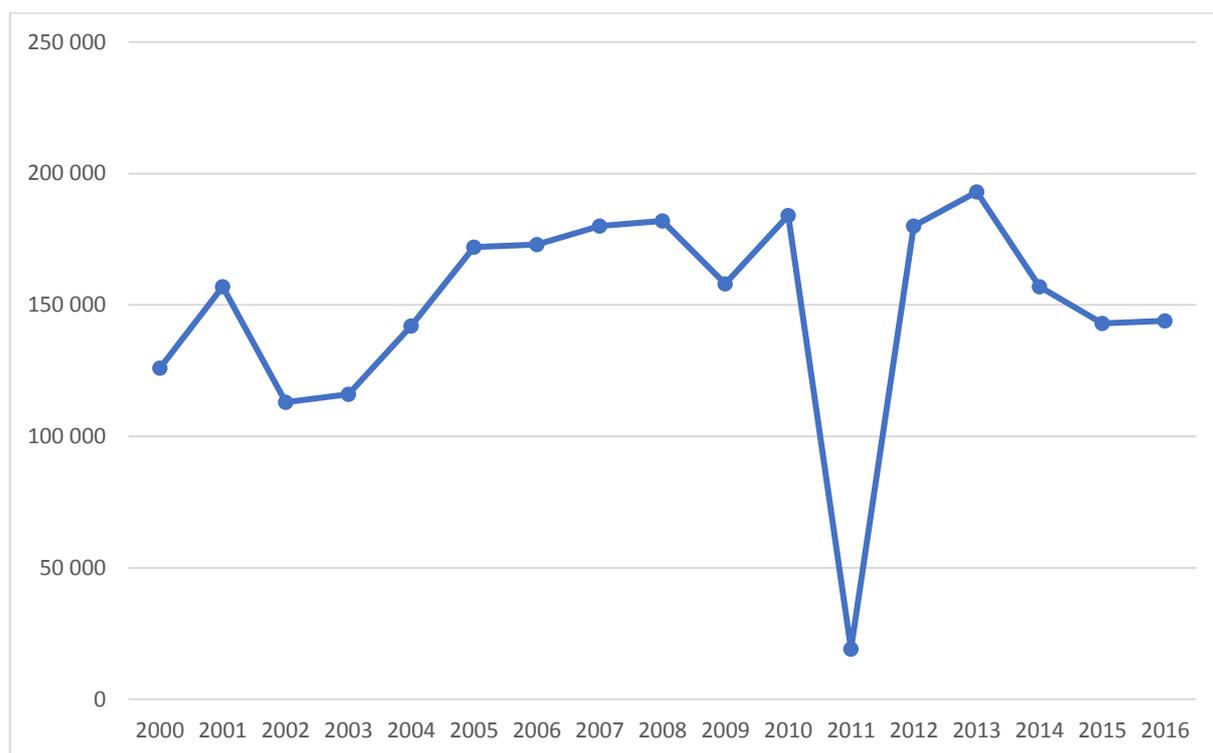
Figure 3 : Production mondiale minière d'antimoine en 2016 (en tonne de métaux)



Source : British Geological Survey 2012-2016

ANTIMOINE ET SES PRINCIPAUX COMPOSÉS

Figure 4 : Evolution de la Production Mondiale minière d'Antimoine (en tonne d'antimoine)



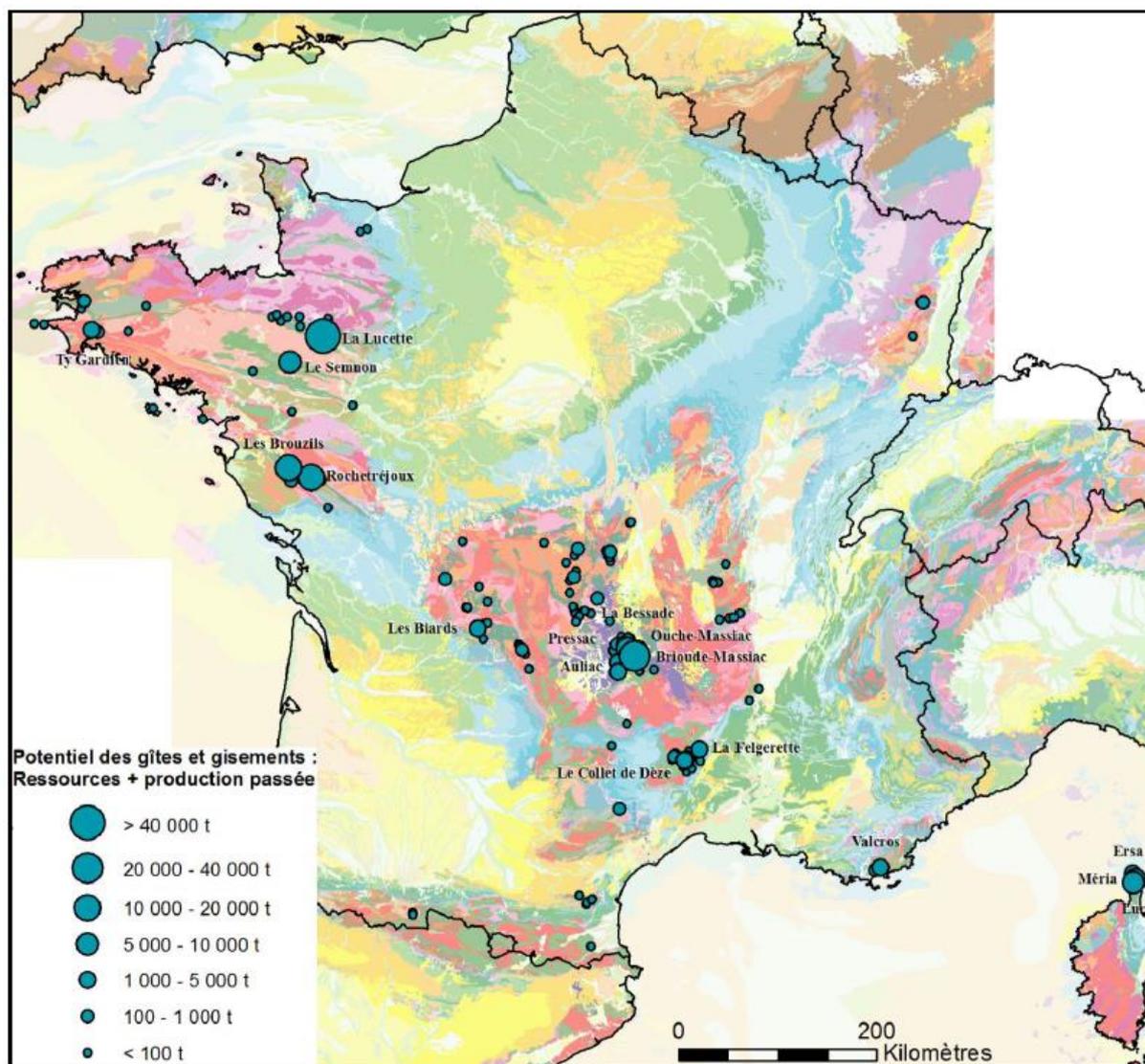
Source : USGS

2.1.2.2 PRODUCTION MINIERE HISTORIQUE EN FRANCE

Jusqu'en 1991 la France a extrait de ses sols de l'antimoine pour une production totale cumulée de 154 900 t (BRGM, Avril 2015). En effet, la France fut même au premier rang de la production minière mondiale d'antimoine entre 1890 et 1908. Le principal site se situant à la Lucette (53) avec une production historique de 42 000 t. Dans les sites notables on retrouvera aussi les sites de Brioude-Massiac (43/15) et de Rochetréjoux (85). Quelques tentatives d'exploitation perdureront dans les années 80-90 jusqu'à la fermeture du site de Les Brouzils en Vendée.

ANTIMOINE ET SES PRINCIPAUX COMPOSÉS

Figure 5 : Potentiel des gîtes et gisements français d'antimoine



(Source : BRGM , 2011)

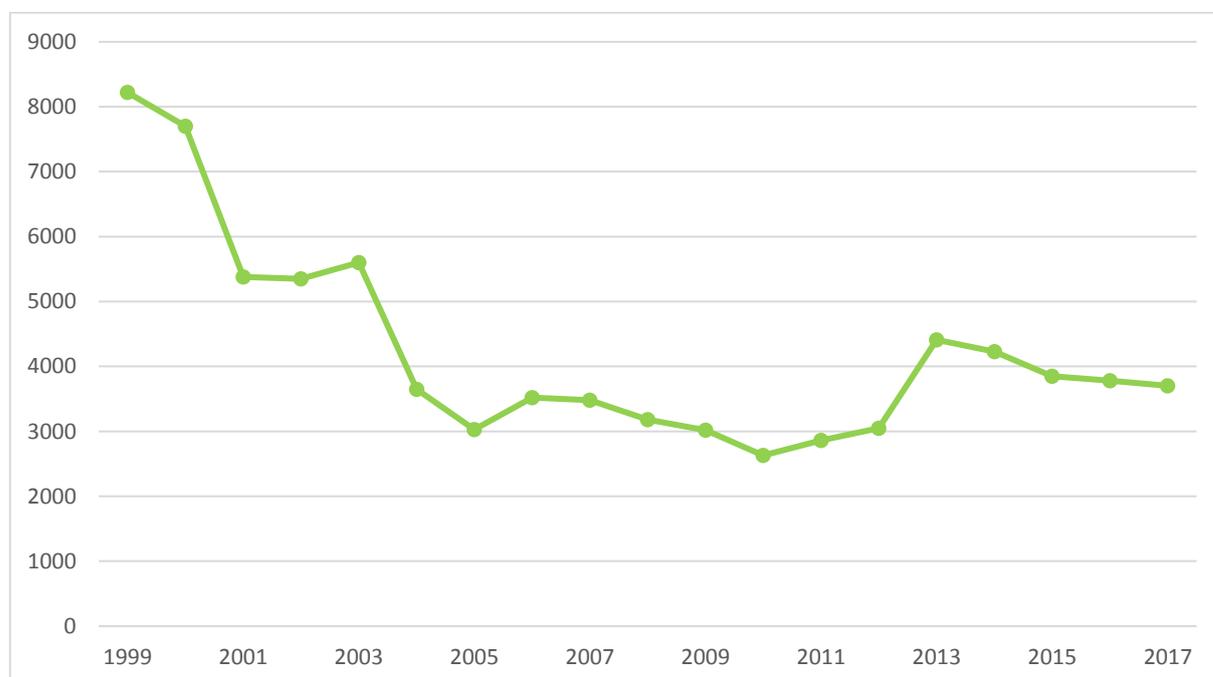
ANTIMOINE ET SES PRINCIPAUX COMPOSÉS

2.1.3 PRODUCTION SECONDAIRE D'ANTIMOINE

L'antimoine est utilisé dans des alliages avec d'autres métaux (Plomb, Zinc, Etain, Fer, Nickel...) pour augmenter leur durabilité, notamment dans la confection de batteries plomb-acide et dans une moindre mesure dans les munitions, tôles, tuyaux, câbles, paliers à roulement... Ainsi l'antimoine à l'instar des autres métaux fait l'objet d'un marché secondaire principalement basé sur le recyclage des batteries plomb-acide contenant de l'alliage Pb-Sb qui représente environ 25 % de la consommation d'antimoine (pour un taux de recyclage des batteries se situant autour de 85%). Les batteries sont fondues puis les différents éléments sont récupérés à la suite d'un processus d'affinage.

Celui-ci a été motivé par l'accroissement des prix observé autour de 2010 résultant d'une régulation plus importante des licences d'exploitations et des quotas d'exportations chinois de la production minière d'antimoine.

Figure 6 : Production secondaire d'antimoine aux États-Unis (T/Sb)



(Source : USGS)

ANTIMOINE ET SES PRINCIPAUX COMPOSÉS

Auparavant un ralentissement de la production secondaire avait été observé au début des années 2000 qui pourrait s'expliquer par la baisse du prix de la source d'antimoine primaire principalement venu de Chine. On observe actuellement, une stabilisation de la production secondaire d'antimoine illustrée par l'exemple des Etats-Unis (Figure 6) qui pourrait s'expliquer par la demande croissante en composés de l'antimoine du secteur des retardateurs de flamme.

L'offre de déchets antimoniés recyclables pourrait se réduire au fur à mesure du remplacement des batteries plombs-antimoine par des batteries plomb-calcium (USGS, 2013). Une tendance d'autant plus marquée par la réduction des doses d'antimoine dans les produits finaux¹⁸ (Roskill, 2018). Enfin l'émergence de substituts à la batterie plomb-acide notamment motivée par le marché de l'automobile électrique pourrait entraîner de lourds changements sur la production secondaire d'antimoine.

2.1.4 PRODUCTION DES COMPOSES D'ANTIMOINE

L'antimoine est couramment vendu aussi sous forme manufacturée de sels, poudres et notamment sous forme oxydée (Sb_2O_3) qui répond à son usage principal en tant que retardateur de flamme dans les textiles et plastiques. Le trioxyde d'antimoine peut être produit par grillage de trisulfure d'antimoine, par combustion d'antimoine dans l'air ou dans l'oxygène, par hydrolyse alcaline de composés halogènes d'antimoine (trichlorure, tribromure ou triiodure), ou par hydrolyse du trisulfure d'antimoine avec de la vapeur surchauffée¹⁹.

Tout comme l'antimoine, la majorité de la production de ses composés émane de la Chine. En effet, la production de trioxyde d'antimoine est assurée à plus de moitié par la Chine seule (BRGM, 2011). Cependant, contrairement à la production minière, la production de trioxyde d'antimoine, de sulfures ou encore de chlorures d'antimoine est également établie en Europe. Un rapport du BRGM (2011) s'appuyant sur les données de l'USGS estimait la production du trioxyde d'antimoine mondiale à 107 500 t (masse brute) pour l'année 2006 dont 7500 t pour la France. Malheureusement, il n'existe pas de source d'information publique de la production des autres composés

Deux sites situés en France assurent la production de Sb_2O_3 ainsi que de catalyseurs nécessaires à la plasturgie : la Société Industrielle et Chimique de l'Aisne (SICA) (02) également 1^{ier} producteur européen de trioxyde d'antimoine avec une production annoncée à plus de 10 000 t par an (<http://www.sica-chauny.com/fr/>) et la Société des Produits Chimiques de la Lucette (SPDL) (53) (<http://www.pcdlucette.com/>). Ces deux sites sont des filiales de la société belge Sudamin.

¹⁸ <https://roskill.com/market-report/antimony/>

¹⁹ Fiches toxicologiques et environnementales des substances chimiques, INERIS 2007

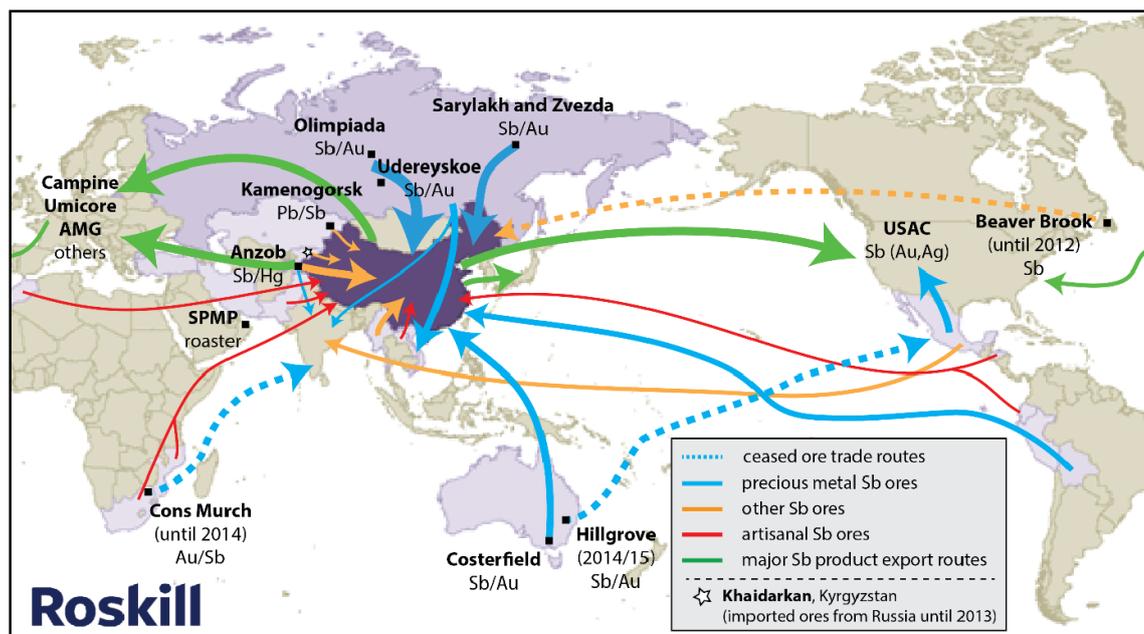
ANTIMOINE ET SES PRINCIPAUX COMPOSÉS

2.1.5 COMMERCE MONDIAL ET BALANCE COMMERCIALE FRANÇAISE

2.1.5.1 ECHANGES INTERNATIONAUX ET COURS DE L'ANTIMOINE

L'illustration ci-dessous synthétise les échanges commerciaux relatif à l'antimoine, qui à l'image de la production sont centrés sur la Chine.

Figure 7 : Commerce international de l'antimoine



ANTIMOINE ET SES PRINCIPAUX COMPOSÉS

Figure 8 : Cours de l'antimoine basé sur le London Exchange Market index, référence du marché mondiale des métaux non ferreux (US \$/t).



Source : Les Echos investir²⁰ (2018)

L'accroissement des prix autour de 2010 pourrait s'expliquer par la mise en place de quotas sur les exportations chinoises²¹. Roskill²² estime qu'une diminution de la demande est à prévoir dans le secteur des batterie plomb-acide et inversement une augmentation pour la demande dans l'industrie des plastique et textiles (Catalyseurs et Retardateur de flamme)

²⁰ <https://investir.lesechos.fr/cours/matiere-premiere-antimoine-9965pc,wmpcb,ant,ant,opid.html>

²¹ <https://www.globaltradealert.org/state-act/7830>

²² <https://roskill.com/market-report/antimony/>

ANTIMOINE ET SES PRINCIPAUX COMPOSÉS

2.1.5.2 BALANCE COMMERCIALE FRANÇAISE

D'après le département des statistiques et des études du commerce extérieur²³, en 2017 :

- Les importations de minerais d'antimoine et leurs concentrés représentent 90 milliers d'euros pour une masse totale de 13 tonnes dont 83% depuis la Chine et 14% depuis les Pays-Bas. On ne relève aucune exportation, car il n'y a pas de production.
- Le trioxyde d'antimoine représente une valeur d'exportation de l'ordre de 47 millions d'euros soit 6 596 tonnes avec pour principaux partenaires l'Allemagne (34%), l'Italie (14%), l'Espagne (13%) et le Royaume-Unis (9%). Les importations représenteraient un volume de 979 tonnes pour une valeur de 7 millions € avec pour principal fournisseur la Belgique (80%).
- Le plomb antimonié représenterait un volume d'exportations de l'ordre de 6 752 tonnes pour une valeur de 16 millions € avec pour principaux clients l'Allemagne (67%), la Thaïlande (20%) et la Hongrie (10%). Les importations représentent un volume de 34 807 tonnes pour une valeur de 50 millions € avec pour fournisseurs le Royaume-Uni (77%) et la Belgique (23%).

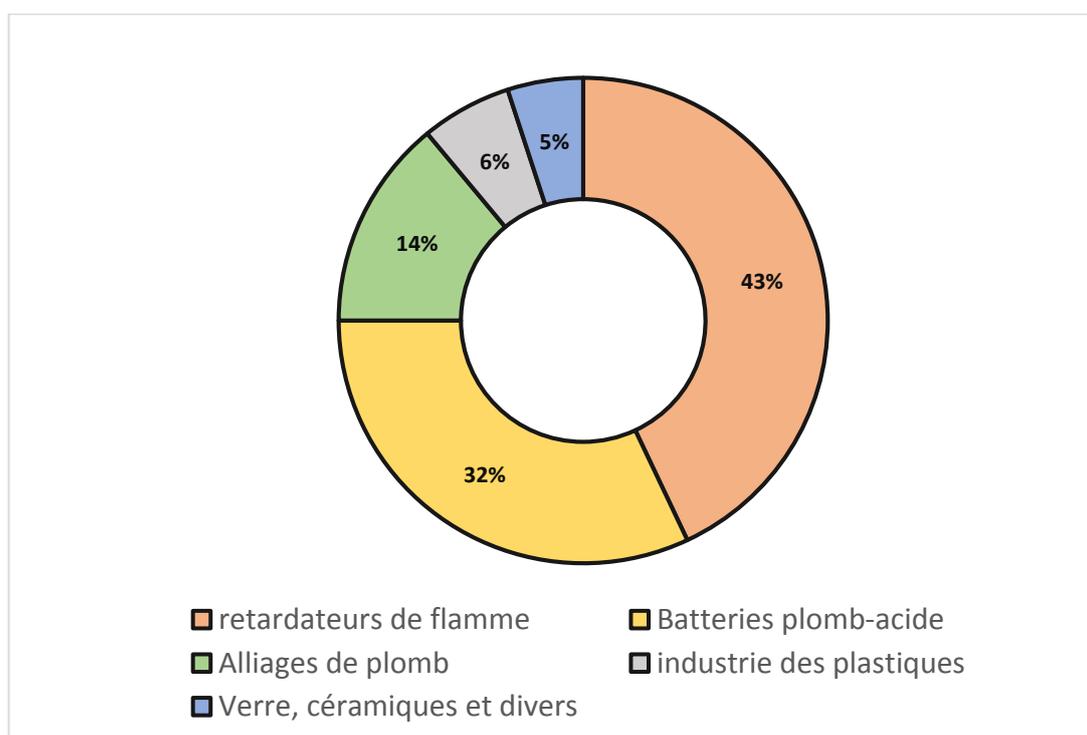
²³ http://lekiosque.finances.gouv.fr/site_fr/NC8/recherche.asp?t=2&iter=2&CS=antimoine

ANTIMOINE ET SES PRINCIPAUX COMPOSÉS

2.2 UTILISATIONS

L'Europe représentait 19% de la consommation d'antimoine en 2011, devancée par l'Asie (59%) et à égalité avec l'Amérique du Nord (15%) (European Commission, 2014). L'antimoine sous ses différentes formes est utilisé dans une grande variété de secteurs en vertu de ses propriétés chimiques (résistance à la corrosion, mauvais conducteur d'électricité et de chaleur) :

Figure 9 : Répartition de la consommation d'antimoine en UE (2011)



(Source : BRGM)

ANTIMOINE ET SES PRINCIPAUX COMPOSÉS

2.2.1.1 RETARDATEURS DE FLAMME ET PLASTURGIE

L'antimoine, sous sa forme oxydée (Sb_2O_3 et Sb_2O_5), est principalement utilisé dans le secteur des retardateurs de flamme servant dans les plastiques, l'électronique ou encore les vernis (Dupont, Arnout, Jones, & Binnemans, 2016). Il n'est généralement pas utilisé seul mais en tant qu'ignifugeant secondaire ou dans la préparation d'une substance dont la synergie des composants donnera les propriétés ignifugeantes voulues.

Ainsi l'antimoine sera régulièrement associé avec des halogènes (Trifluorure d'antimoine, Tribromure d'antimoine, trichlorure d'antimoine) comme les retardateurs de flamme bromés (RFB) (Gensch, Baron, Blepp, Bunke, & Moch, 2014) entrant dans la composition de nombreux polymères (PVC, PE, Polyester...).

On le trouvera notamment dans la confection des gaines isolantes servant dans la plupart des appareils électroménagers et dans l'industrie automobile (BRGM 2011). On peut le retrouver aussi dans la confection de film plastiques, packaging, bouteilles, vêtements, tapis et rideaux, prises électriques, parechocs, matériaux pour l'aérospatiale, résines, adhésifs par exemple (BRGM 2011) (Gensch, Baron, Blepp, Bunke, & Moch, 2014).

En plus de ces applications en tant que retardateur de flamme dans la plasturgie, on va également retrouver l'antimoine en tant que catalyseur dans les processus d'estérification des fibres et résine de PET (Polytéréphtalate d'éthylène) et comme stabilisateur de chaleur, par exemple dans le processus de fabrication du PVC bien qu'il s'agisse d'un marché un peu plus restreint mais en augmentation constante (BRGM, 2011).

2.2.1.2 BATTERIE PLOMB-ACIDE ET ALLIAGES METALLIQUES

L'antimoine est aussi utilisé dans la fabrication des batteries plomb-acide, en effet il va permettre de durcir le plomb et d'augmenter sa résistance à la corrosion. On parle ici d'une teneur de 10 à 12%. Il s'agit d'un marché amené à se réduire avec la baisse des teneurs en antimoine dans les batteries pour des raisons d'efficacité au profit du calcium, de l'étain, ou encore de l'aluminium (Dupont, Arnout, Jones, & Binnemans, 2016).

ANTIMOINE ET SES PRINCIPAUX COMPOSÉS

L'antimoine entre dans la composition de nombreux autres alliages avec des métaux accroissant leur durabilité comme le zinc, l'étain, le cuivre, le fer pour ne citer qu'eux. En plus des batteries, on va aussi le retrouver dans la confection de tôles, tuyaux, soudures, paliers à roulement, ceinture de convoyage, « métal anglais » (couverts), matériaux antifrictions, munitions, dans le brunissage du fer, les piles thermoélectriques ou encore les semi-conducteurs (électrodes, transistors...) pour l'électronique (allié à l'Indium ou encore l'étain) et autrefois les caractères d'imprimerie (BRGM, 2011).

L'utilisation dans les munitions pourrait donner lieu à des émissions dans l'environnement (munitions de chasse actuelles, ou anciennes zones de conflit).

2.2.1.3 PEINTURES, CÉRAMIQUES, VERRES ET AUTRES

L'antimoine entre dans la fabrication des pigments (Jaunes de Naples, Jaune Titane...) et de vernis pour la peinture, notamment les peintures à l'eau (INRS, 2005). Il s'agit donc d'un usage pouvant donner particulièrement lieu à des émissions vers les réseaux d'eau usée et les milieux aquatiques.

Dans le secteur militaire, il entre aussi dans la confection de peintures réfléchissant les infra-rouges (Douay, et al., 2008) (Anderson, 2012).

Dopé à l'oxyde d'étain, l'antimoine entre dans la coloration des composants électroniques (BRGM, 2011). Il entre aussi dans la confection d'émail durcissant et ignifugeant pour la poterie mais aussi d'agent opacifiant pour les porcelaines (BRGM, 2011). Outre les céramiques et les peintures, on peut le retrouver dans la verrerie comme agent opacifiant (INERIS, 2007) ou décolorant pour les verres optiques des appareils photos, photocopieuses, jumelles ou encore les tubes fluorescents (Dupont, Arnout, Jones, & Binnemans, 2016). Enfin il est utilisé en très petite quantité (<1%) dans la confection des tubes cathodiques pour les anciens écrans de télévision, d'ordinateur qui sont supplantés par les écrans à LED (BRGM, 2011).

ANTIMOINE ET SES PRINCIPAUX COMPOSÉS

L'antimoine trouve encore d'autres applications mineures telles que (BRGM, 2011) :

- Médicaments émétiques antiparasitaires contre la leishmaniose (glucantime, pentostam) (BRGM, 2011).
- Sous forme sulfurique (SB_2S_3) on peut le retrouver dans des applications pyrotechniques comme les feux de Bengale, explosifs, bombes fumigènes, balles traçantes, allumettes et les feux d'artifices (INERIS, 2007).
- Lubrifiants : pour ses propriétés antifricition, du trioxyde d'antimoine est appliqué sur les plaquettes et disques de freins dans l'automobile, ce qui est une source non négligeable de rejets d'antimoine dans l'atmosphère (Tian, et al., 2014).
- Agent de vulcanisation du caoutchouc rouge (Dupont, Arnout, Jones, & Binnemans, 2016).

ANTIMOINE ET SES PRINCIPAUX COMPOSÉS

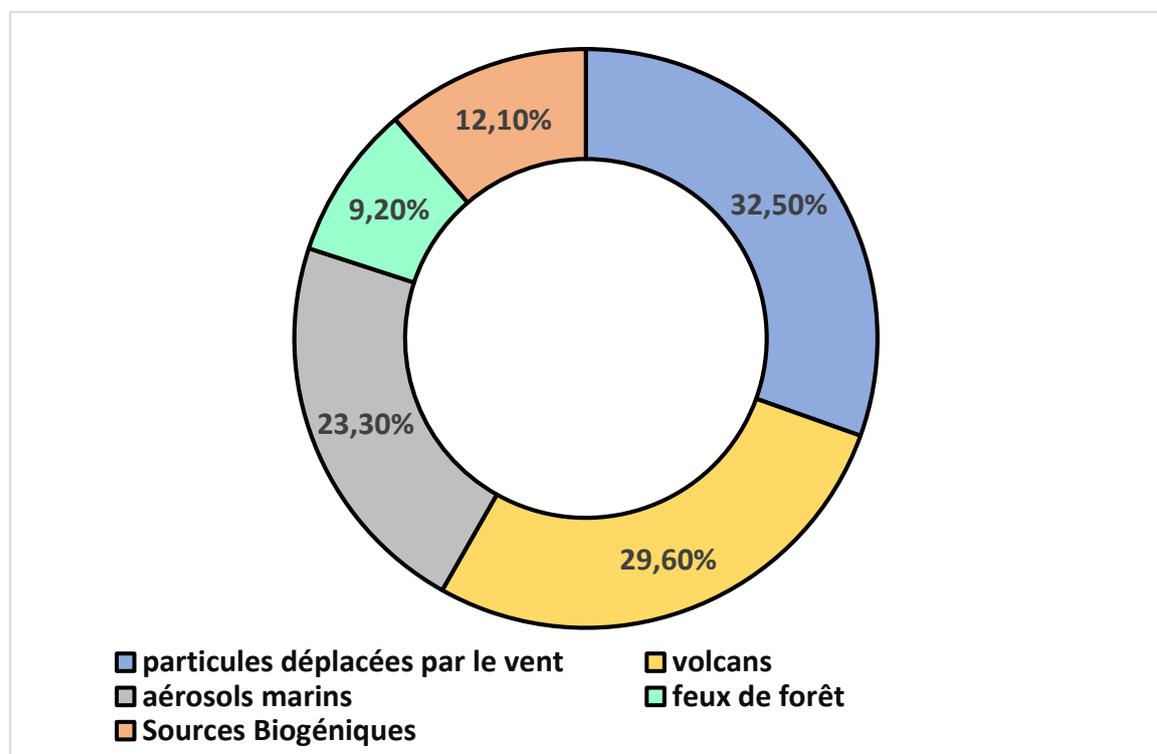
3 REJETS ET DEVENIR DANS L'ENVIRONNEMENT

3.1 REJETS DANS L'ENVIRONNEMENT

3.1.1 CAUSES NATURELLES DES EMISSIONS D'ANTIMOINE

L'antimoine est naturellement présent dans l'environnement sous différentes formes, principalement dans les sols où les particules sont adsorbées. Il s'agit d'un métalloïde très volatil qui a tendance s'évaporer en cas de combustion, ainsi on évaluerait à 41% des émissions totales dans l'air les émissions naturelles provenant des particules déplacées par le vent, des volcans, aérosols marins, feux de forêts, sources biogéniques (Nriagu, 1989).

Figure 10 : Répartition des émissions naturelles dans l'air



Source: (Nriagu, 1989)

ANTIMOINE ET SES PRINCIPAUX COMPOSÉS

3.1.2 CAUSES ANTHROPOGENIQUES DES EMISSIONS D'ANTIMOINE

3.1.2.1 REJETS DANS L'AIR

La forme la plus rejetée dans l'environnement serait le trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3). Les rejets anthropogéniques d'antimoine dans l'air sont liés aux activités suivantes principalement (Tian, et al., 2014) :

- L'industrie des métaux non ferreux (vapeurs et poussières émises par l'industrie minière et métallurgique lors des opérations d'extraction, de fonte et du raffinage des métaux).
- La combustion d'énergie fossile : du fait de la présence d'antimoine dans les sols et sa chalcophilie, on en retrouve des traces dans le charbon et les combustibles fossiles.
- L'incinération des déchets municipaux, du fait de la présence d'antimoine dans une gamme variée de produits plastiques en tant que retardateurs de flamme (gaines isolantes, tapis, vêtement, emballages...), céramiques, peintures, ...
- Les produits lubrifiés avec du trisulfure d'antimoine (Sb_2S_3) : usure des plaquettes et disques de freins dans le domaine des transports avec des concentrations plus élevées autour des voies de circulation embouteillées (Varrica, Bardelli, Dongarra, & Tamburo, 2013).
- L'industrie de la fonte et de l'acier, avec des traces présentes dans la fonte, et en raison des opérations de brunissage de l'acier (procédé chimique visant à altérer la couleur et pouvant accroître la résistance à la corrosion, et à l'abrasion).

ANTIMOINE ET SES PRINCIPAUX COMPOSÉS

Figure 11 : Répartition des émissions anthropogéniques atmosphériques en Europe par secteurs majeurs (t/Sb)

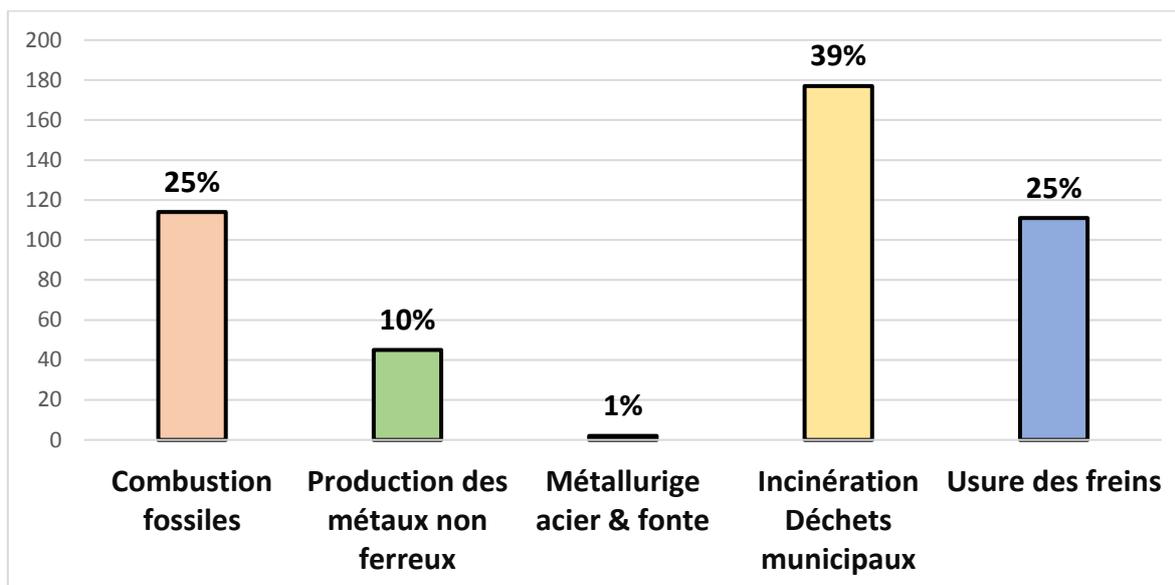
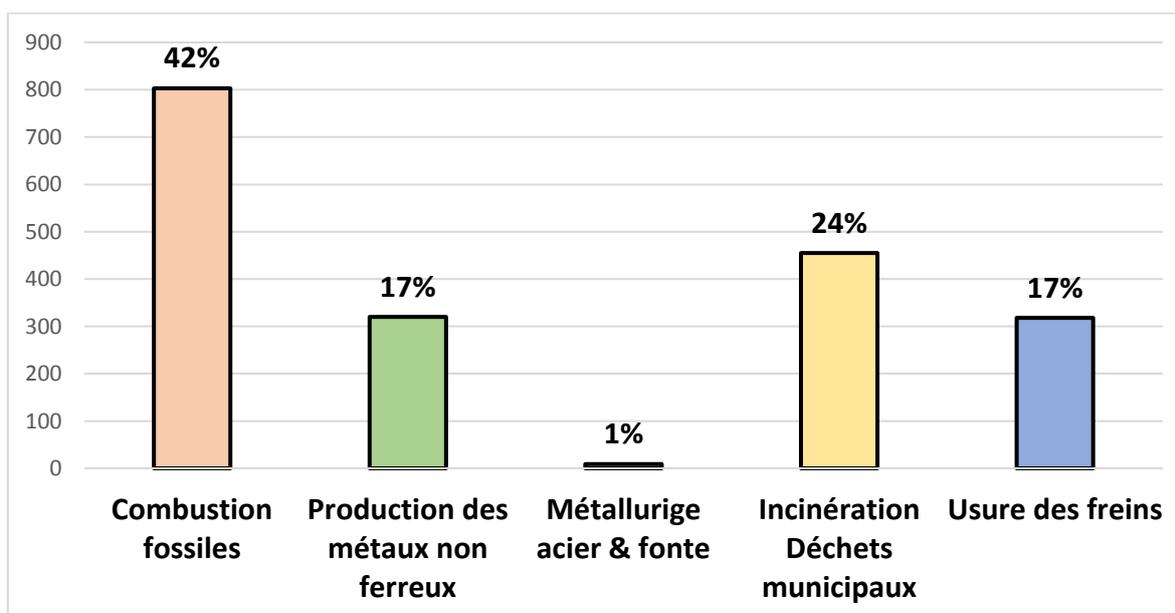


Figure 12 : Répartition des émissions anthropogéniques atmosphériques mondiales par secteurs majeurs (t/Sb)



Source : (Tian, et al., 2014)

ANTIMOINE ET SES PRINCIPAUX COMPOSÉS

3.1.2.2 REJETS DANS LES SOLS

La concentration d'antimoine dans les sols serait bien plus élevée dans les sites autour des activités industrielles métallurgiques, minières (poussières, scories, boues) et dans une moindre mesure des décharges municipales (ATSDR, 2017). Une étude illustrant ce phénomène sur des sols pollués dans le nord de la France explique des niveaux importants d'antimoine par l'activité de deux fonderies (Metaleurop Nord et Umicore) ainsi que par la combustion passée de charbon à usage domestique (Douay, et al., 2008). En effet, les sols aux alentours de Metaleurop présentent une teneur moyenne d'antimoine de 28,89 mg.Kg⁻¹ de sol sec (médiane à 13,85) et de 20,85 mg.Kg⁻¹ (médiane à 11,30) pour Umicore soit entre 20 et 25 fois la teneur moyenne des sols agricoles régionaux.

3.1.2.3 REJETS DANS L'EAU

Les sources anthropogéniques de rejets d'antimoine dans l'eau seront les mêmes que pour les sols (INERIS, 2007). En effet, on retrouvera les facteurs « primaires » tels que les résidus issus des activités minières, métallurgiques ou encore l'utilisation de peintures, vernis et dans un second temps les rejets des stations de traitement des eaux usées (Choubert, et al., 2011). Ainsi, si la concentration moyenne d'antimoine dans les eaux non-polluées est inférieure à 1µg/l, elle peut atteindre des niveaux de concentration 100 fois supérieur aux abords des sites industriels qui sont des sources de pollution (Fillela et al, 2012).

ANTIMOINE ET SES PRINCIPAUX COMPOSÉS

3.2 DEVENIR DANS L'ENVIRONNEMENT

L'antimoine, en tant qu'élément chimique, ne peut se dégrader dans la biosphère. On le retrouve sous différentes formes suivant les conditions auxquelles il est exposé (niveau d'oxygène, présence de métaux comme l'arsenic, le fer ou la manganèse...) et généralement sous ses formes oxydées Sb_2O_3 et Sb_2O_5 (INERIS, 2007).

3.2.1.1 COMPORTEMENT ET PRÉSENCE DANS L'AIR

L'antimoine étant très volatil, et suite à l'élévation de sa température, il va s'évaporer généralement sous forme d'oxyde et se déposer sur des microparticules, voyageant ainsi sur de plus ou moins longues distances avec une durée de demi-vie estimée de 1,9 à 3,2 jours dans l'atmosphère (INERIS, 2007). La concentration moyenne dans l'air de l'antimoine varie entre 1 et 170 ng/m³ mais peut être jusqu'à 1000 fois supérieure à proximité des sources d'émission (ATSDR, 2017).

3.2.1.2 COMPORTEMENT ET PRESENCE DANS L'EAU

Le comportement de l'antimoine dans l'eau n'est pas bien connu. Sa forme élémentaire Sb est peu soluble (INERIS, 2007), et on peut avancer qu'il est généralement majoritairement présent dans les sédiments et les matières en suspension. Sa forme chimique dépend des conditions (Ph, température, présence de sulfure) et le plus souvent il apparaît sous forme pentavalente Sb(V) ($Sb(OH)_6^-$ et SbO_3^-) et dans une moindre mesure sous forme trivalente Sb(III) ($Sb(OH)_3$ ou $HSbO_2$). Il serait présent sous forme chloro-hydroxylée dans l'eau de mer (Filella et al, 2012).

Généralement la présence d'antimoine dans l'eau douce n'excède pas 1 µg/l (Filella et al, 2002) y compris dans les eaux souterraines, avec une concentration estimée à 200 ng/l dans les océans.

La base de données Naïade recense 10 522 prélèvements d'antimoine²⁴ entre 2015 et 2017 en France dans les eaux de surface (eaux, biotes, sédiments, particules). Les données sont résumées dans le Tableau 6.

²⁴ 24008 prélèvements dont 10522 sont supérieurs au seuil de quantification et inférieur au seuil de saturation.

ANTIMOINE ET SES PRINCIPAUX COMPOSÉS

Tableau 6 : Présence d'antimoine dans l'eau de surface en France

	Eau (µg/l)	Sédiments (mg/Kg)	MES (mg/kg)	Biotes (µg/Kg)
Min	0,01	0,10	0,6	10
Max	46,5	241,90	3	2170
Moyenne	0,23	2,00	1,44	216,61
Médiane	0,11	0,80	1,450	20

MES : Matière en suspension

Source : NAIADÉ

Il n'existe pas de Norme de Qualité Environnementale pour l'antimoine, cependant on peut se référer aux valeurs guide environnementales proposées par l'INERIS avec une concentration maximale acceptable dans l'eau de 177µg/l ou encore aux concentrations acceptables proposées aux Pays Bas pour les sédiments de l'ordre de 14 mg/Kg de matière sèche équivalente (RIVM, 2012). Aucun des prélèvements dans l'eau rapportés dans NAIADÉ entre 2015 et 2017 n'est supérieur à la concentration maximale acceptable proposée par l'INERIS. Environ 8,5% des prélèvements réalisés dans les sédiments sont supérieurs au seuil proposé de 14 mg/kg. Un tiers des prélèvements d'antimoine dans les biotes (12 sur 36) sont supérieurs à la Valeur Guide Environnementale de 24,3 µg/Kg proposée par l'INERIS (Tableau 2).

3.2.1.3 COMPORTEMENT ET PRESENCE DANS LES SOLS

L'antimoine présente une concentration moyenne de l'ordre de 0,2 ppm dans la croûte terrestre (BRGM, 2011). Le comportement de l'antimoine dans le sol fait débat et les avis divergent quant à sa mobilité (ATSDR, 2017). Il faut retenir que la sorption et transformation en $\text{Ca}[\text{Sb}(\text{OH})_6]_2$ serait plus importante que la dissolution de trioxyde d'antimoine dans les sols. Celle-ci est régie de manière générale par des paramètres dont les principaux sont le PH, la durée et la présence d'hydroxydes de fer, manganèse ou d'aluminium (RIVM, 2012). Les bases de données ADES et CAPEX ne donnent pas d'informations sur la présence d'antimoine dans les eaux souterraines.

ANTIMOINE ET SES PRINCIPAUX COMPOSÉS

4 PERSPECTIVES DE REDUCTION DES EMISSIONS

4.1 ALTERNATIVES AUX USAGES DE L'ANTIMOINE

Les observations récentes (Roskill, 2018)²⁵ du marché montrent une diminution générale des usages d'antimoine dans les plastiques, textiles et alliages métalliques aux profits de substances comme l'étain, le calcium, le zinc... Un phénomène compensé par une augmentation constante des usages en tant que retardateurs de flamme et catalyseurs dans la plasturgie des polymères.

Plusieurs substituts à l'usage d'antimoine dans les retardateurs de flamme se développent (Posner, 2004). On citera des composés organiques de phosphores chlorés, l'oxyde de zinc et l'oxyde d'aluminium hydraté (BRGM, 2011). En effet, le marché des câbles et gaines retardatrices de flamme qui reste le marché principal de cet usage verrait les parts de marché du trioxyde d'antimoine chuter au profit du trioxyde d'aluminium (Al_2O_3) qui présente l'avantage d'émettre moins de fumée noire lors de la combustion (Morgan & Wilkie, 2014).

Pour des raisons d'efficacité, l'antimoine est remplacé par d'autres éléments comme le calcium dans les batteries en plomb ou l'étain voire des batteries uniquement en plomb (VRLA), elles-mêmes en concurrence avec les batteries lithium dans certains secteurs²⁶.

L'utilisation de l'antimoine dans les alliages métalliques afin d'augmenter la durabilité ou pour des d'usage antifrictions pourrait trouver des alternatives parmi d'autres éléments tels que le Baryum (Ba), le Cadmium (Cd), le Calcium (Ca), le Plomb (Pb) ou encore l'Etain (Sn)²⁷. Ceci peut expliquer la tendance à la baisse des usages d'antimoine dans les plaquettes de freins notamment (Tian, et al., 2014).

²⁵ <https://roskill.com/market-report/antimony/>

²⁶ http://www.seenergy.com/webservice/document/_getStream.asp?id=8B9CF4C1-F833-438D-82B7-E6652F2A0E4A

²⁷ <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/elaboration-et-recyclage-des-metaux-non-ferreux-42370210/metallurgie-extractive-de-l-antimoine-m2375/substituts-de-l-antimoine-m2375niv10008.html>

ANTIMOINE ET SES PRINCIPAUX COMPOSÉS

Il est aussi en concurrence avec d'autres métaux (Cd, Cr, Sn, Ti, Zn, Zr) dans la confection de pigments et d'émaux dans les céramiques, peintures et couches de vernis ignifugeants (BRGM, 2011). Il est estimé qu'il est aussi possible de substituer entièrement l'antimoine dans les verres et céramiques dans les années à venir (Henckens, Driessen, & Worrel, 2016).

Concernant les usages en plasturgie en guise de catalyseur pour polymères, l'antimoine rencontrera la même concurrence à laquelle il fait face dans la production de batteries, à savoir les alternatives suivantes : Ba, Cd, Ca, Pb, Sn, Zn (BRGM, 2011). Aussi, la plupart des alternatives commercialisées sont basées sur le Titane (Henckens, Driessen, & Worrel, 2016).

Dans les usages mineurs comme les couches conductrices (ATO) en électronique, allié à l'étain il rencontre la concurrence de produits alternatifs à base d'indium et d'étain (ITO), ou encore de zinc et d'aluminium (AZO) (BRGM, 2011).

A l'inverse des marchés précédant, l'hydrométallurgie du zinc emploie du trioxyde d'arsenic afin d'affiner le processus de purification du zinc. Le trioxyde d'antimoine représenterait une alternative techniquement crédible mais pas assez efficace économiquement et sans assurance de réduire les risques sanitaires et environnementaux²⁸.

L'antimoine représenterait aussi une alternative au Mercure (Hg) et au Bismuth (Bi) dans la composition des électrodes des points de vue technique et environnemental (Serrano, Diaz-Cruz, Ariño, & Esteban, 2016).

4.2 RECYCLAGE

La valeur de l'antimoine et une crainte de baisse de la production primaire font que le recyclage de l'antimoine présent dans les matériaux semble recevoir une attention croissante.

L'antimoine contenu dans les batteries au plomb antimonié (Pb-Sb) est souvent récupéré (>90%) et représentait jusqu'à 20% de la production totale d'antimoine en 2010 (Dupont, Arnout, Jones, & Binnemans, 2016). Dans cette filière on peut nommer les acteurs comme ECO BAT TECHNOLOGIES avec 2 sites en France ASPM (60) et STCM (35). Cependant il s'agit d'un usage en déclin au profit des batteries Plomb Calcium notamment (USGS, 2013), ainsi la production secondaire d'antimoine devrait baisser dans le futur.

²⁸ <https://echa.europa.eu/documents/10162/53ff04a3-fc9b-4e53-94e0-a4ec6040ec3e>

ANTIMOINE ET SES PRINCIPAUX COMPOSÉS

Pour ce qui est du reste des usages qui sont plus diffus, on ne dispose pas à l'heure actuelle de filière bien établie (European Commission, 2014), l'antimoine non-métallique n'est pas réutilisé. Une exception dans ce domaine est le recyclage de l'antimoine contenu dans le PET : en 2007, environ 25% du PET de bouteilles était recyclé, et autour de 72 % des flocons PET était réutilisé dans les textiles, et 10% dans de nouvelles bouteilles (Henckens, Driessen, & Worrel, 2016).

Cependant, un potentiel de recyclage existe : il est techniquement possible de récupérer l'antimoine des cendres issues de l'incinération de plastiques ou textiles des déchets municipaux ou des eaux de sites industriels. (Dupont, Arnout, Jones, & Binnemans, 2016).

La présence d'antimoine dans l'halophosphate utilisé dans les lampes fluorescentes pourrait donner lieu aussi à la mise en place d'un processus de recyclage via le réseau déjà existant de récupération des lampes classées comme déchets toxiques, mais qui ne valorise pas le contenu en antimoine actuellement. Les perspectives de recyclages concernent aussi les consommations intermédiaires (Catalyseurs) dans la production de polymère et notamment le polyéthylène téréphtalate (PET) utilisé dans les emballages alimentaires et les vêtements, en récupérant l'antimoine dans les résidus d'éthylène glycol issus de la fabrication du polymère (Dupont, Arnout, Jones, & Binnemans, 2016).

4.3 PERSPECTIVES ECONOMIQUES

Les avis concernant les perspectives économiques font état d'une diminution future de la production minière chinoise qui représente la majeure partie de la production mondiale et est donc au centre des attentions des acteurs du marché (Roskill, 2018)²⁹.

Exceptée la consommation dans le marché des batteries au Plomb, la plupart des usages semble en constante augmentation (European Commission, 2014). De nouveaux usages mineurs soumis à forte concurrence se développent, dans la plasturgie (catalyseur pour les polymères, stabilisateurs de chaleur...), les semi-conducteurs, condensateurs miniaturisés, générateurs thermoélectriques, technologies infrarouges, couches conductrices (ATO) (USGS, 2013) (BRGM, 2011).

²⁹ <https://roskill.com/market-report/antimony/>

ANTIMOINE ET SES PRINCIPAUX COMPOSÉS

Même si de nouveaux sites miniers pourraient voir le jour (Arménie, Australie, Canada, Géorgie, Italie, Laos, Russie, and Turquie) (USGS, 2013) l'UE a ajouté l'antimoine à la liste des matières premières critiques faisant l'objet d'une surveillance accrue dont la recherche d'alternatives est encouragée (European Commission, 2014) en raison de sa rareté, de l'absence de production minière européenne et du quasi-monopole chinois, de l'augmentation constante de notre consommation globale et du manque de substituts soutenables (puisque souvent les alternatives présentent des caractéristiques similaires).

ANTIMOINE ET SES PRINCIPAUX COMPOSÉS

5 CONCLUSION

L'antimoine, moins surveillé que d'autres métaux tels que l'arsenic, le plomb ou le nickel n'en reste pas moins toxique d'où l'existence de réglementation en matière d'usages professionnels et son inscription ainsi que certains de ses composés au Community Action Rolling Plan de l'ECHA en vue d'établir le niveau de dangerosité et les restrictions appropriées.

Bien que des substituts potentiels existent dans la plupart des applications de l'antimoine, la demande reste en constante augmentation à l'exception des batteries qui représente encore le second usage le plus élevé ($\approx 30\%$). Le quasi-monopole chinois au niveau mondial de la production minière d'antimoine potentiellement soumise à des quotas, et l'incertitude entourant l'offre viennent alimenter les craintes de dépendance en Europe, qui l'a donc inclus dans la liste des matières critiques.

A ce contexte économique incertain vient s'ajouter la pollution issue des rejets d'antimoine. En effet l'accroissement faible mais stable de la consommation d'antimoine donne lieu à des rejets dans la biosphère qui devraient perdurer.

Les rejets dans l'air se font sous forme de trioxyde d'antimoine, et sont associés aux exploitations minières, métallurgiques, à la combustion de charbon dans le secteur de l'énergie, l'abrasion des plaquettes de freins lubrifiées à l'antimoine, l'incinération des déchets municipaux, et pouvant se déplacer sur de grandes distances puis se déposer et s'adsorber sur les sols, ou se déposer directement sur les milieux aquatiques.

A ces rejets dans les sols viennent s'ajouter les boues et les scories contenant de l'antimoine issue des mines, fonderies et autres sites industriels ou encore les dépôts de déchets plastiques, textiles ou alliages métalliques dans les décharges.

Des rejets d'antimoine directs dans les milieux aquatiques pourront provenir de l'usage de matériaux en milieu extérieur, ou de leur contact avec l'eau, ou encore de l'usage de peintures à l'eau en contenant. Une partie de l'antimoine rejeté dans les milieux aquatiques intégrera la matière en suspension, les sédiments ou encore les biotes.

Les perspectives en matière de recyclage de l'antimoine existent mais seule la filière du recyclage des batteries Pb-Sb est opérationnelle à grande échelle ($\approx 90\%$ recyclé). Les sources plus diffuses de la pollution de l'antimoine font l'objet de programmes de recherche impliquant la valorisation de l'antimoine dans les déchets municipaux, le filtrage de l'eau, la récupération de l'antimoine dans les procédés de plasturgie des polymères, dans les lampes halogènes mais rien ne laisse prévoir une réduction des émissions à court ou moyen terme.

ANTIMOINE ET SES PRINCIPAUX COMPOSÉS

6 BIBLIOGRAPHIE

- Anderson, C. G. (2012). The metallurgy of antimony. *Chemie der Erde-Geochemistry*, 72, 3-8.
- ATSDR. (2017). *Toxicological Profile for Antimony and Compounds*.
- Boliden Kokkila Oy. (s.d.). *ANALYSIS OF ALTERNATIVES : Use of diarsenic trioxide in the purification of metal impurities from the leaching solution in the zinc electrowinning process*.
- BRGM. (2011). *Panorama 2011 du marché de l'antimoine*.
- Brown, T., Idoine, N., Raycraft, E., Shaw, R., Hobbs, S., Everett, P., . . . Bide, T. (2018). *World Mineral Production 2012-16*. Keyworth, Nottingham: British Geological Survey.
- Choubert, J.-M., Martin-Ruel, S., Budzinski, H., Miège, C., Esperenza, M., Soulier, 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, Méthodes*(1/2).
- Douay, F., Pruvot, C., Roussel, H., Ciesielski, H., Fourier, H., Proix, N., & Waterlot, C. (2008). Contamination of urban soils in an area of northern France polluted by dust emissions of two smelters. *Water, Air and Soil Pollution*, 188(1-4), 247-260.
- Dupont, D., Arnout, S., Jones, P., & Binnemans, K. (2016). Antimony recovery from end-of-life products and industrial process residues: a critical review. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2, 79-103.
- European Commission. (2014). *Report on critical raw materials for the EU : Critical raw materials profiles*.
- Filella, M., Belzile, N., & Chen, Y.-W. (2002). Antimony in the environment : a review focused on natural water I. Occurrence. *Earth-Sciences Reviews*, 57(1-2), 125-176.
- Filella, M., Belzile, N., & Chen, Y.-W. (2002). Antimony in the environment : review focused on natural waters II Relevant solution chemistry. *Earth-Sciences Reviews*, 59(1-4), 265-285.
- Gensch, C.-O., Baron, Y., Blepp, M., Bunke, D., & Moch, K. (2014). *Study for the Review of the List of the Restricted Substances under RoHS 2 : Analysis of impacts from a Possible Restriction of several New Substances under RoHS 2*. Öko-institut.
- Habib, S., & Minski, M. (1982). Incidence and variability of some elements in the non tidal region of the River Thames, and River Kennet, U.K. *Science of The Total Environment*, 22(3), 253-273.
- Henckens, M. L., Driessen, P. P., & Worrel, E. (2016). How can we adapt to geological scarcity of antimony? *Resources, Conservation and Recycling*, 108, 54-62.
- INERIS. (2007). *Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : Antimoine et ses dérivés*.
- INRS. (2005). *Peintures en phase aqueuse (ou peintures à l'eau) Composition, risques toxicologiques, mesures de prévention*.

ANTIMOINE ET SES PRINCIPAUX COMPOSÉS

- Miravet, R., Lopez-Sanchez, J. F., & Rubio, R. (2006). Leachability and analytical speciation of antimony in coal fly ash. *Analytica chimica acta*, 576(2), 200-206.
- Morgan, A. B., & Wilkie, C. A. (2014). *The non-halogenated flame retardant handbook*. John Wiley & Sons.
- Nriagu, J. O. (1989). A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*, 338(6210), 47.
- Posner, S. (2004). Survey and technical assessment of alternatives to decabromodiphenyl ether (decaBDE) in textile applications. *Keml PM*, 5.
- RIVM. (2012). *Environmental risk limits for antimony*.
- Serrano, N., Diaz-Cruz, J., Ariño, C., & Esteban, M. (2016). Antimony- based electrodes for analytical determinations. *Trends in Analytical Chemistry*, 77, 203-213.
- Tian, h., Zhou, J., Zhu, C., Zhao, D., Gao, J., Hao, J., . . . Hua, S. (2014). A comprehensive gobar inventory of atmospheric antimony emissions from anthropogenic activities. *Environmental Sciences & Technology*, 48(17), 10235-10241.
- USGS. (2013). *Mineral Commodity Summaries: Antimony*.
- Varrica, D., Bardelli, F., Dongarra, G., & Tamburo, E. (2013). Speciation of Sb in airborne particulate matter, vehicle brake linings, and brake pads wear residues. *Atmospheric environment*, 64, 18-24.

Sites consultés :

- <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>
- <https://echa.europa.eu/>
- <https://roskill.com/market-report/antimony/>
- <http://lekiosque.finances.gouv.fr/Default.asp>
- <https://aida.ineris.fr/>
- <https://eur-lex.europa.eu/>
- <http://www.naiades.eaufrance.fr/>
- <https://roskill.com/market-report/antimony/>
- <http://www.inrs.fr/>
- <http://www.seenergy.com/>