



République Algérienne Démocratique et Populaire



Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche Scientifique

Université de ELarbi Tbessi–Tébessa-

Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la vie

Département : Des êtres vivants

MEMOIRE DE MASTER

Domaine : Science de la Nature et de la Vie (SNV)

Filière : toxicologie.

Option : toxico-pharmacologie

Présenté par :

- ❖ Chouahnia Oumaima
- ❖ Slimi Salsabil

Etude de la toxicité d'une nanoparticule métallique

(Le trichlorure d'Antimoine $SbCl_3$)

Devant le jury :

- | | | | |
|--------------------------|-------|-----------------------|------------|
| ❖ Mme. Hamel Mahdia | M.A.A | Université de Tébessa | Président |
| ❖ Mme. Rouachdia Roukaia | M.A.A | Université de Tébessa | Rapporteur |
| ❖ Mme. Yahia Hadda | M.A.A | Université de Tébessa | Examineur |

Date de soutenance : 06 juin 2021

Résumé

Ce travail nous a permis d'évaluer la toxicité des nanoparticules en général et du trichlorure d'antimoine en particulier, qui est un composé chimique moléculaire de formule moléculaire SbCl_3 un solide mou et incolore connu sous le nom de beurre d'antimoine.

Il est utilisé comme réactif pour détecter la vitamine A et est également utilisé dans la production d'autres sels d'antimoine et d'autres utilisations.

pénètre dans l'organisme par inhalation. L'exposition à celle-ci ou à sa toxicité provoque souvent une irritation et des brûlures des yeux, de la peau, des organes respiratoires, etc.

Mots-clés : SbCl_3 le trichlorure d'antimoine.

Abstract

This work allowed us to assess the toxicity of nanoparticles in general and antimony trichloride in particular, which is a molecular chemical compound with the molecular formula SbCl_3 a soft, colorless solid known as antimony butter.

It is used as a reagent to detect vitamin A and is also used in the production of other antimony salts and other uses.

It first enters the body by inhalation. Exposure to it or its toxicity often causes irritation and burns to the eyes, skin, respiratory organs, etc.

Keywords: SbCl_3 , antimony trichloride.

ملخص:

سمح لنا هذا العمل بتقييم سمية الجسيمات النانوية بشكل عام و ثلاثي كلوريد الأنتيمون بشكل خاص, وهو مركب كيميائي مع الصيغة الجزيئية $SbCl_3$ مادة صلبة ناعمة عديمة اللون تعرف باسم زبدة الأنتيمون يتم استخدامه ككاشف للكشف عن فيتامين أ, ويستخدم أيضا في انتاج أملاح الأنتيمون الأخرى و غيرها من الاستخدامات.

يدخل الجسم أولا عن طريق الاستنشاق , غالبا ما يؤدي التعرض لها أو تسممها الى تهيج و حروق في العينين و الجلد و الأعضاء التنفسية و ما الى ذلك

الكلمات المفتاحية : $SbCl_3$ ثلاثي كلوريد الأنتيمون

Remerciement

Ce mémoire n'aurait pas été possible sans, l'intervention et la conscience d'un grand nombre de personnes.

Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail

En second lieu, nous tenons à remercier notre encadreur Mme. **Rouachdia Roukaia** pour l'intérêt qu'elle a porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail, à son précieux conseil et son aide durant toute la période de cette recherche .

Nos remerciements s'étendent également aux responsables de département de la biologie appliquée.

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à tous les enseignants qui nous ont enseignés et qui par leurs compétences nous ont soutenu dans la poursuite de nos études.

Enfin, on remercie tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail et ce rêve



Dédicace

Je dédie cette thèse à :

Cher Père **YOUNES**, je vous remercie pour vos soins, votre sacrifice, votre amour et vos encouragements pour moi, et je sais que peu importe combien j'essaie de vous rendre la pareille, pas une goutte n'est suffisante de l'océan de vos dons.

A ma **HOURIYATI**, ma chère mère, crois que mes mots ne te suffisent pas, toi petit coin de paradis, je te remercie pour tes sacrifices et toutes tes prières, patience, amour et soutien pour moi sans eux, je ne le ferais et ne le ferai pas atteindre ce que je veux, merci d'être ma mère

Celui qui, mon frère **HAMZA**, est le lien fort sur lequel je repose dans tous mes faux pas. Lui qui voit sa réussite dans ma réussite. J'apprécie tout votre amour, votre soutien, votre compréhension et vos encouragements, que Dieu vous protège.

A la joie de mon cœur, le cadeau de vie attendu, ma sœur **SABRIN**

A **DZAIRI**, je vous remercie pour votre soutien, votre amour et vos prières constantes pour moi et mon oncle **SALEH**, que Dieu le protège

A ma tante **FATIMA** et **MIMI**, vous m'avez toujours accompagnée dans vos prières

À mon fiancé et mon ami **HOUSSEM**, j'apprécie vos efforts, votre réflexion et votre soutien constant, que Dieu vous bénisse

A mes chers amis : **RIHAB, SALSABIL, ZAHRA, AYA, MAWADA**

À chaque famille **CHOUAHNIA**, que Dieu vous protège

PAR OUMAIMA



Dédicace

Je dédie ce mémoire à :

A mon père «**SALEH** », qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie. Puisse Dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit ; Merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de toi.

A ma chère mère «**Mebarka** », qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail modeste soit-il, l'expérience de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.

A mes frères et sœurs qui n'ont cessé d'être pour moi des exemples de persévérance, de courage et de générosité.

PAR SALSABIL



Liste des tableaux :

N° de tableau	Titre	Page
01	Exemples de propriétés recherchées par l'utilisation de nanoparticules dans différents secteurs d'activité économique.	23
02	les composés chimiques de l'antimoine (FITE. J, avril 2004)	39
03	identification et caractérisation de certains composés chimiques de l'antimoine (M.BISSON et al, avril 2007)	41
04	identification de SbCl ₃ (Centre Anti-Poison pour le Québec, 20/10/2014).	54
05	caractéristiques physiques et chimiques (Centre Anti-Poison pour le Québec, 20/10/2014).	55
06	Stabilité et réactivité (Centre Anti-Poison pour le Québec, 20/10/2014).	56
07	La densité du liquide et la tension superficielle (σ) à différent température.	58
08	La solubilité du trichlorure d'antimoine dans l'eau et l'effet de la température sur la solubilité.	58
09	mention les risques de SbCl ₃ sur la santé (Centre Anti-Poison pour le Québec, 20/10/2014).	62
10	les risques en cas d'incendie et d'explosion (Centre Anti-Poison pour le Québec, 20/10/2014).	63
11	équipement de protection individuelle (Centre Anti-Poison pour le Québec, 20/10/2014).	64
12	exposition à l'antimoine par inhalation sur le milieu de travail, et utilisation des dosages urinaires et sanguins comme indicateur d'absorption et d'excrétion.	66

Liste des figures :

N° de figure	Titre	Page
01	Vue nanométrique d'une écaille d'aile de piéride du chou (<i>Pieris brassicae</i>)	03
02	Représentation des différents types des nanomatériaux d'après la définition de l'ISO	04
03	Images de microscopie électronique à transmission ou à balayage de différentes géométries de NPs d'argent (A) pyramidales, (B) cubiques et de NPs d'or de forme (C) octaédrique, (D) en étoile, (E) en bâtonnet et (F) sphérique	05
04	Différentes structures d'une nanoparticule	06
05	Structure de la micelle inverse (a) et directe (b)	07
06	Relation entre le diamètre d'une particule et le pourcentage d'atomes à la surface de celle-ci	08
07	La taille d'une particule comparée à un cheveu humain	09
08	Image d'un composite de feutre de carbone ayant sa surface recouverte par des nanofibres de carbone	10
09	images of nanofilms with different mass ratio of Raw lacquer (RL) and polyvinyl pyrrolidone (PVP)	10
10	des différentes classes des nanoparticules.	11
11	Représentation schématique du fullerène C ₆₀	11
12	Les étapes principales de la réduction thermique de l'oxyde de graphite en des nanofeuillets de graphène	12
13	La structure d'un nanotube de carbone est constituée d'un ou plusieurs feuillets de graphène enroulés	13
14	nanofibre de carbone	14
15	nanoparticule de noir de carbone.	15
16	Représentation schématique et visuelle d'un point quantique	17
17	exemple des fumées d'un volcan qu'il représenté un source des nanopaticules	19

Liste des figures

18	Différents domaines d'application des nanomatériaux	20
19	Voies de pénétration et principales maladies associées à l'exposition aux nanoparticules, selon les résultats d'études épidémiologiques et cliniques	27
20	localisation de l'antimoine Sb dans le tableau périodique	36
21	Principaux minéraux à antimoine : stibine (18 cm) de Baia Sprie, Roumanie à gauche et valentinite (12 cm) de Jebel Nador, Algérie, à droite	38
22	Trois teintes de Jaune de Naples commercialisées par l'allemand Kremer Pigmente	49
23	représentation de la structure de SbCl ₃	53
24	Structure cristalline de SbCl ₃ mettant en évidence les pyramides SbCl ₃	53
25	trichlorure d'antimoine	54
26	Effets à seuil :détermination de la benchmark dose	84

Liste des abréviations :

Abréviation	Signification
Nm	Nanometre
Nps	Nanoparticules
ISO	Organisation de santé international
PUF	Particule ultrafine
μm	Micromètre
PM	Poids moléculaire
Cm^3	Centimètre carré
Sp^2	Hybridation de 3 atome
C_{60}	Fluerène comprend 60 atomes de carbone
NTC	Nanotube de carbone
VIH	Virus d'immunodéficience humain
SWCNT	Single Walled carbon Nanotube
MWCNT	Multi Walled Carbon Nanotube
SiO_2	Dioxyde de silicium
TiO_2	Dioxyde de titane
ZnO	Oxyde de Zinc
ADN	Acide Désoxyribonucléique
$\text{TiO}_2\text{-NP}$	Nanoparticule de dioxyde de titane
ZnO-NP	Nanoparticule d'oxyde de Zinc
FeO-NP	Nanoparticule oxyde de fer

Liste des abréviations

CaF ₂ -NP	Nanoparticule de fluorure de calcium
UV	Ultraviolet
CO ₂	Dioxyde de carbone
Sb	Antimoine
Z	Numéro atomique
M	Masse atomique
°C	Degré Celsius
Ppm	Partie par million
Mpa	Meg pascal
Sb ₂ O ₃	Trioxyde d'antimoine
Sb ₂ S ₃	Stibine
Sb ₂ S ₅	Penta sulfure d'antimoine
Cu	Cuivre
Fe	Fer
Ag	Argent
Zn	Zinc
Sb ₄ S ₁₃	Tetrahedrite
Kg	Kilogramme
L	Litre
SbH ₃	Trihydrure d'antimoine
SbCl ₃	Trichlorure d'antimoine
USA	United state American

Liste des abréviations

CIRC	Centre international de recherche contre le cancer
VTR	Valeur toxicologique de référence



Résumé	/
Abstract	/
ملخص	/
Remerciement	/
Dédicace	/
Liste des figures	/
Liste des tableaux	/
Liste des abréviations	/
Introduction	/
Chapitre I : les nanoparticules	
1) Définition	2
2) Les caractéristiques :	2
a) La taille	3
b) La forme	3
c) Un agrégat	5
d) Agglomérat	6
e) Une micelle	6
f) La surface spécifique	6
g) La quantité	7
3) Classification :	7
a) Selon la taille	8
b) Selon l'origine	9
c) Selon la nature	10
4) Nanoparticules organiques	17
a) Les polymères organiques	17
b) Les nanoparticules d'inspiration biologique	17
5) Les sources des nanoparticules	18
6) Domaine d'utilisation de la nanotechnologie et nanomatériaux	19
a) La cosmétologie	20

Table des matières

b) Le textile	20
c) Dans le domaine de la santé	20
d) Dans le diagnostic	22
7) Voies de pénétration et effets sur la santé	28
8) Effets des nanoparticules sur l'environnement	30
Chapitre II : la toxicité de l'antimoine	
1) Généralité sur l'antimoine	35
a) Définition de l'antimoine	35
b) Propriétés physique	36
c) Propriété chimiques	36
2) Composés chimiques de l'Antimoine	38
3) Les dérivés d'antimoine et ses d'origine	38
• L'origine de l'antimoine	38
• Principe de production	39
4) Caractérisation et media d'exposition	41
5) Comportement	44
6) Persistance	46
7) Utilisation de l'Antimoine	46
8) Rejets de l'antimoine et de ses composés dans l'environnement	49
9) l'antimoine étudié	51
1) définition	51
2) préparation	56
3) Les réactions de trichlorure d'antimoine avec d'autres molécules	58
4) Les composés et les complexes	60
5) L'usage de trichlorure	61
6) La toxicité de SbCl ₃	62
10) Mesures de prévention	64

Table des matières

11) TOXICOCINETIQUE ET TOXICODYNAMIQUE DE L'ANTIMOINE	65
• Chez l'homme	65
• Chez l'animal	71
2) Les effets de l'antimoine sur la santé humaine	72
• Toxicité aiguë	72
• Toxicité chronique	74
• fixation des valeurs toxicologiques de références	77
Conclusion	87
Références bibliographique	89

Introduction

Introduction

Depuis plusieurs années, il y a eu un intérêt croissant dans la recherche en nanotechnologie, qui se concentre sur les particules qualifiées de particules ultrafines dont au moins une dimension est comprise entre 1 et 100 nanomètres. Encore appelé nanoparticules (NPs). Leurs propriétés physiques, chimiques, voire biologiques découlent spécifiquement de cette taille nanométrique.

La libération de nanoparticules dans l'environnement s'effectue de façon non-intentionnelle au niveau des sites de synthèse ou au cours du transport de ces produits, ainsi que par des mécanismes rejetant des nanoparticules, tels que la combustion des moteurs à explosion ou le fonctionnement des centrales thermiques visant à produire de l'électricité.

Ces nanoparticules se retrouvent directement dans l'air, l'eau et le sol, ce qui implique leur contact immédiat avec de nombreuses espèces animales, dont l'Homme.

Des recherches approfondies sont en cours pour évaluer la nanotoxicité de différents nanomatériaux dans diverses expositions et de définir les facteurs de risque (**Bettazzi et Palchetti., 2019**). Pour ce là, les nanoparticules constituent un problème toxicologique émergent indiscutable (**Massea et Boudéne., 2008**).

Le trichlorure d'antimoine est une nanoparticule métallique présente naturellement dans l'environnement. La présence de cette molécule dans l'environnement provient des sources naturelles et des émissions liées aux activités humaines. En effet, ses propriétés physiques intéressent de nombreuses activités industrielles comme la fabrication d'alliages, Il est également utilisé comme adultérant pour renforcer l'effet louche dans l'absinthe, utilisé comme catalyseur pour les réactions de polymérisation, d'hydrocraquage et de chloration ; comme mordant ; et dans la production d'autres sels d'antimoine... etc (**Patnaik., Handbook of Inorganic Chemicals. McGraw-Hill (BISSONet al., avril 2007)**).

Notre recherche scientifique a pour objectif d'étudier les effets toxiques liés à l'exposition à une nanoparticule métallique le trichlorure d'antimoine.



Chapitre I :
les nanoparticules

1. Définition :

Le préfixe *nano* signifie un milliardième (10^{-9}). Donc, un nanomètre (nm) équivaut à un milliardième de mètre. La nanotechnologie s'intéresse à la création ou à la manipulation de particules et de matériaux ayant au moins une dimension nanométrique, normalement de moins de 100 nm, que ces matériaux soient produits à partir de l'organisation structurée de groupes d'atomes et de molécules ou par la réduction à l'échelle nanométrique de matériaux macroscopiques (Aitken *et al.*, 2004).

Les nanomatériaux sont composés de particules nanométriques dont au moins une dimension est inférieure à 100 nanomètres. Un nanomètre correspond à un milliardième de mètre : c'est près de 80 000 fois plus petit qu'un cheveu. Les nanomatériaux ne sont pas nouveaux et ne sont pas tous synthétiques ; ils existent naturellement et sont présents partout. La nouveauté, en revanche, réside dans notre capacité à les fabriquer à partir de matériaux communs dans un but fonctionnel (ONU environnement_rapport frontières., 2017).

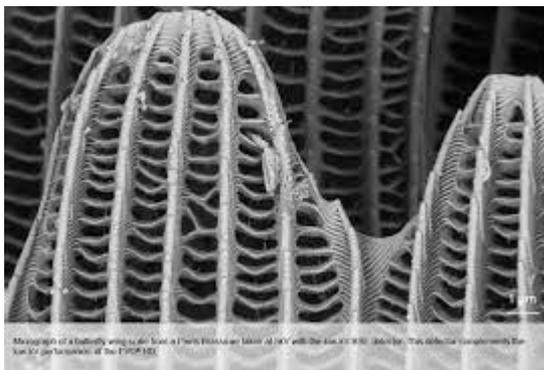


Figure 01 : Vue nanométrique d'une écaille d'aile de piéride du chou (*Pieris brassicae*) (ZEISS Microscopy, reproduit sous licence CC BY-NC-ND 2.0, ONU environnement rapport frontières., 2017).

2. Les Caractéristiques :

Les nanoparticules démontrent des propriétés qui diffèrent des matériaux en vrac desquels ils proviennent. En général, l'intégration de nanoparticules visera la modification de propriétés électriques, mécaniques, magnétiques, optiques ou chimiques (Hett, 2004).

Les nanoparticules présentent des propriétés liées à leur taille, surface spécifique, et réactivité superficielle, super-paramagnétisme, forte activité d'oxydo-réduction.

La plupart des nanoparticules sont des agrégats de petites molécules ou d'atomes, Les Nanoparticules ont des différentes propriétés sont spécifiques, nous le mentionnerons ci-dessous :

□ **La taille :**

Par leur taille , les nanoparticules ont une réactivité de surface et une surface spécifique très élevée, selon leur taille on peut distinguer 2 types des nanoparticules :les nanoparticules monodispersées ; une à l'état dispersées elle sont très mobiles et donc potentiellement biodisponibles et toxiques ,dans les liquide ou milieux poreux classique , la diffusion est le principale mode de transports de np , cette propriétéexplique que le np ne reste pas localisé dans la zone d'émission , mais peuvent se retrouver rapidement à une distance importante de lieu d'émission par simple phénomène de diffusion ,et lesPolydispersion qu'ils sont représentées comme une gamme de plusieurs tailles plus ou moins importantes (**Bizi., mars 2012., projet ANR NANOSEP**).

□ **La forme :** Parmi les nanoobjets, il est possible de distinguer plusieurs catégories qui sont présentées dans la Figure 2.

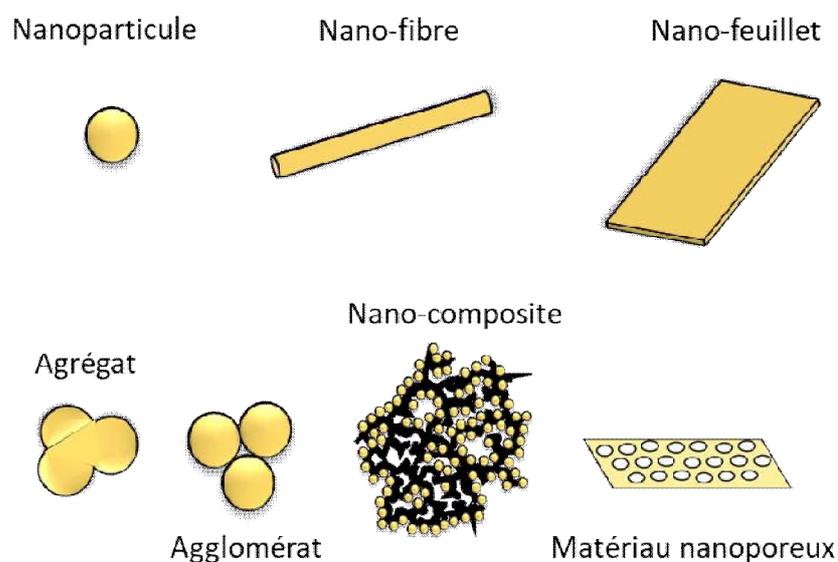


Figure 02 : Représentation des différents types de nanomatériaux d'après la définition de l'ISO (ISO.,2015).

- ❖ Concernant les NPs, celles-ci aussi peuvent avoir des géométries très différentes telles que des formes sphériques, cubiques, sous forme de bâtonnets, d'étoiles ou encore polyédriques comme le montre la Figure 03 (Lucas., 21 juin 2019).

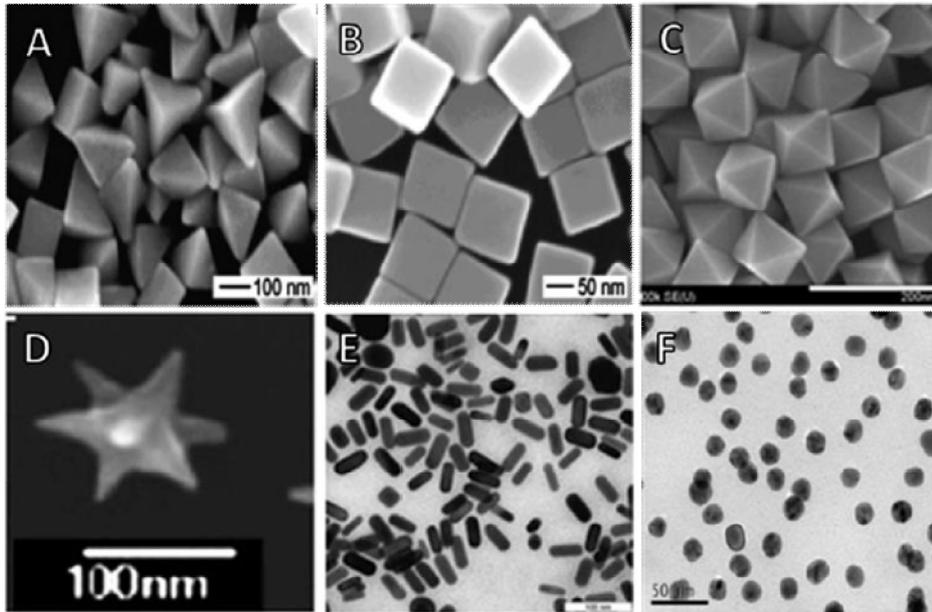


Figure 03 :Images de microscopie électronique à transmission ou à balayage de différentes géométries de NPs d'argent (A) pyramidales, (B) cubiques et de NPs d'or de forme (C) octaédrique, (D) en étoile, (E) en bâtonnet et (F) sphérique.(Adapté de Wang and Yu., 2012 ; Khodashenas and Ghorbani., 2015.,Khan *et al.*, 2017)

- ❖ Les NPs peuvent aussi exister avec des différences structurales selon l'application pour laquelle elles sont destinées. La structure cœur/coquille permet par exemple de rendre la particule plus stable, biocompatible ou encore conductrice (Cortie and Mcdonagh., 2011., Chaudhuri and Paria., 2012 ; Chauviré., 2014). La Figure 04 montre les différents structures de NPs que l'on peut retrouver.

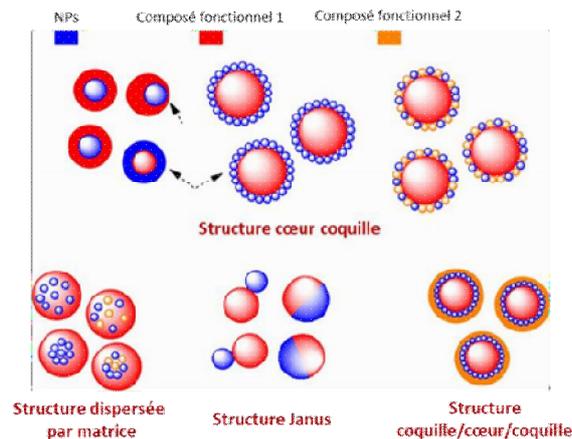


Figure 04 : Différentes structures d'une nanoparticule (adapté de Wu *et al.*, 2015).

- ❖ Les nano-feuillets sont des nanoobjets qui peuvent être nommés de différentes façons comme nano couches, nano-plats, nano-films... et qui sont définis comme des nano objets possédant une seule dimension inférieure à 100 nm, les deux autres dimensions pouvant être significativement supérieures. Les nano fibres, nanotubes, nano filaments ou nano-bâtonnets sont des nano objets longilignes dont deux dimensions (section) sont inférieures à 100 nm avec une longueur comprise entre 500 et 10 000 nm (Lucas., 21 juin 2019).
- ❖ Les nanoparticules (NPs) désignent les nano objets dont les trois dimensions externes sont inférieures à 100 nm.

Il existe aussi des matériaux nano structurés comme les agglomérats, agrégats ainsi que les nano composites qui sont des composés multiphasés dont l'une des phases possède une dimension à l'échelle nanométrique(Lucas., 21 juin 2019).

- **Un agrégat** est un objet (concret ou abstrait) résultant de la réunion d'un ensemble d'éléments distincts mais pas forcément de nature différente. En physique les agrégats, plus souvent désignés par l'anglicisme clusters, sont des ensembles de quelques atomes à quelques dizaines de milliers d'atomes ou de molécules, Les agrégats métalliques constituent un état intermédiaire entre l'atome isolé et le cristal pour lequel toutes les propriétés de la matière changent (Djehboub., 2010), la surface externe globale est inférieure à la somme des surfaces de ses constituants (Lucas., 21 juin 2019).

- **Agglomérat** est une association de particules ou d'agrégats qui adhèrent ensemble du fait de liaisons physiques faibles. La surface externe globale d'un agglomérat correspond à la somme des surfaces de ses constituants(Lucas., 21 juin 2019).
- **Une micelle** : est un agrégat sphéroïdal de molécules, possédant une tête polaire hydrophile dirigée vers le solvant et une chaîne hydrophobe dirigée vers l'intérieur ; Une micelle aussi est un agglomérat de 20 à plus de 100 molécules d'une structure bien précise. Il existe deux types de micelles : Les micelles normales "Figure 05(a)" : formées dans un solvant polaire (comme l'eau par exemple), qui renferment des molécules apolaires. Les micelles inverses "Figure 05(b)" : formées dans un solvant apolaire renfermant des molécules polaires (Lucas., 21 juin 2019).

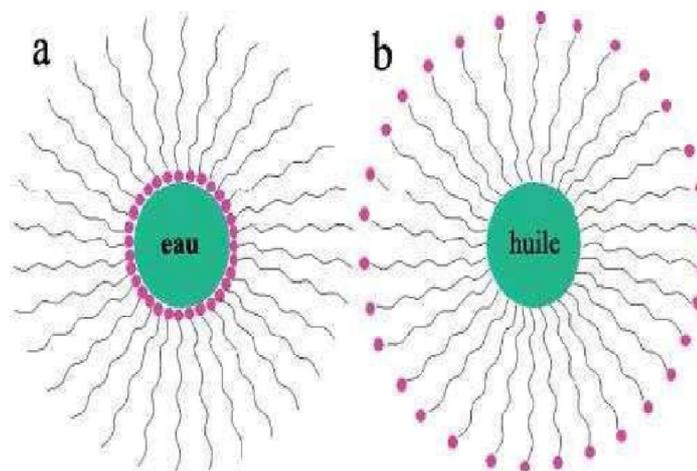


Figure 05: Structure de la micelle inverse (a) et directe (b) (Djighboub., 2010).

□ La surface spécifique :

On entend par « surface spécifique » la surface réelle totale d'une particule par unité de masse de produit par rapport à sa taille apparente.

La particularité de la surface d'une Nanoparticule réside dans le fait que la plupart de ces atomes se trouvent sur la surface ce qui va conférer à la Nanoparticule sa propriété de réactivité avec le milieu où elle se présente (COMITÉ DE LA PRÉVENTION ET DE LA PRÉCAUTION., mai 2006).

Grâce à cette caractéristique, plus la surface spécifique augmente, plus la taille des particules va diminuer, donc, plus leur réactivité chimique et biologique va augmenter.

Les propriétés physico-chimiques particulières résultant des Nanoparticules, ont permis l'essor de nouveaux produits, ce qui a révolutionné le monde qu'on connaissait avant, et cela dans plusieurs domaines d'activité.

La réactivité des nanomatériaux est décuplée, principalement grâce à la forte augmentation de la surface spécifique. En effet, plus une particule est petite, plus le pourcentage d'atomes à sa surface augmente (Figure 06).

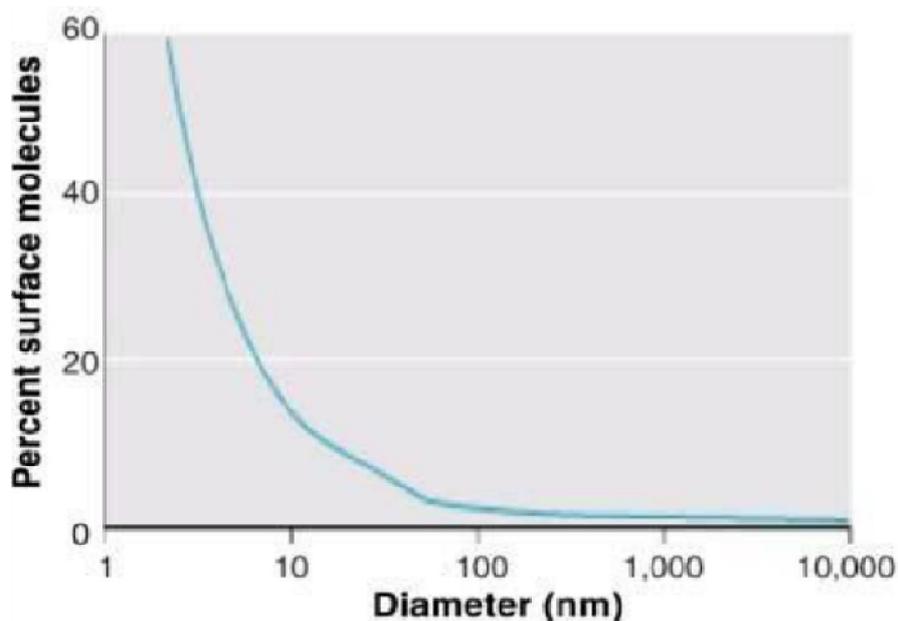


Figure 06 : Relation entre le diamètre d'une particule et le pourcentage d'atomes à la surface de celle-ci (Nel., A 2006).

□ La quantité :

Si la structure électronique des atomes ou composés des NPs est influencée directement par la taille, les phénomènes sont appelés effets quantiques (**Goesmann and Feldmann., 2010**). Ces effets sont définis par une modification des lois physiques classiques à la surface des NPs, qui peut modifier leurs propriétés optiques.

3. Classification :

Les nanoparticules métalliques représentent l'essentiel des nanomatériaux utilisés ; Les nanoparticules sont une classe très hétérogène. Il existe donc plusieurs façons de les classer (**Prosie., 2008**). La classification de ces produits dépend à leurs différentes origines (**Pailleux., 2012**) , selon leurs tailles et leurs natures.

Selon la taille :

Nanoparticules ou particules ultrafines : On parle de particules ultrafines (PUF), quand le diamètre d'une particule ne dépasse pas 100 nm (0,1 μ m). Les PM_{0,1} sont donc cent fois plus petites que les PM₁₀. La figure ci-dessous présente la taille d'une particule ultrafine comparée à un cheveu humain (Péka.,2017).

Les particules ultrafines sont des polluants primaires ou secondaires. Elles peuvent être d'origine naturelle ou anthropogénique, néanmoins elles sont dans la majorité des cas issues de combustion (procédés industriels, moteurs des véhicules, etc.). (Selon l'étude de Paasonen *et al.*,2013), dans l'UE28, en 2010, la source principale des PUF était le trafic routier (60%) devant les autres transports (19%) et la combustion domestique (13%) (Paasonan *et al.*, Décembre 2013).

Leur morphologie et composition chimique sont très variées et dépendent de leur source et de leur transformation. Etant donné que la masse totale des particules ultrafines est moins importante que celles des plus grandes particules, il est préférable de mesurer leur concentration en nombre (nombre des particules par cm³ d'air) plutôt que leur concentration en masse (Pr. Lidia., *et al.*, 2009), (ACI Europe Environmental Strategy Committee., Autumn 2012).

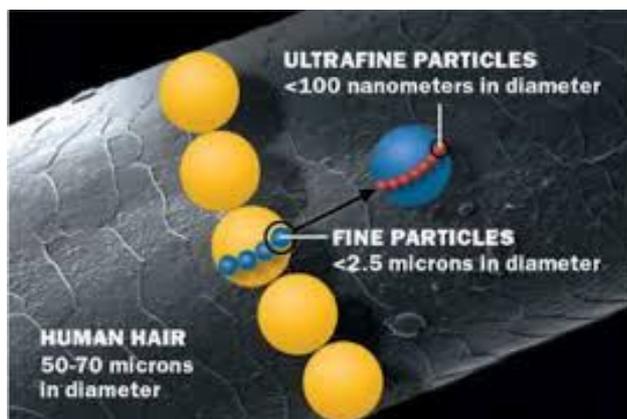


Figure 07 : La taille d'une particule comparée à un cheveu humain (Péka.,2017).

- **Nanofibres, nanotubes, nanofilaments et nanobâtonnets** : Ces nano-objets ont pour particularité de posséder une dimension supérieure à 100 nm. Classiquement, ces termes désignent des nano-objets longilignes dont la section fait de 1 à quelques dizaines de nanomètres de diamètre, et de 500 nm à 10 μ m pour la longueur.

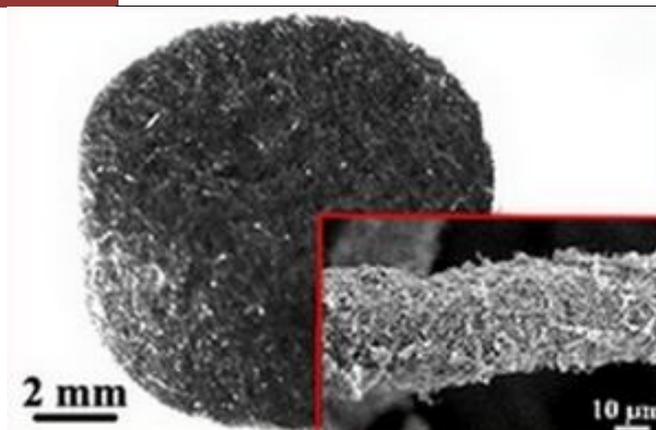


Figure 08 : Image d'un composite de feutre de carbone ayant sa surface recouverte par des nanofibres de carbone (**l'actualité chimique., avril 2009**).

- o **Nanofilms, nanocouches et nanorevêtements** : Ils ont deux de leurs dimensions supérieures à 100 nm.

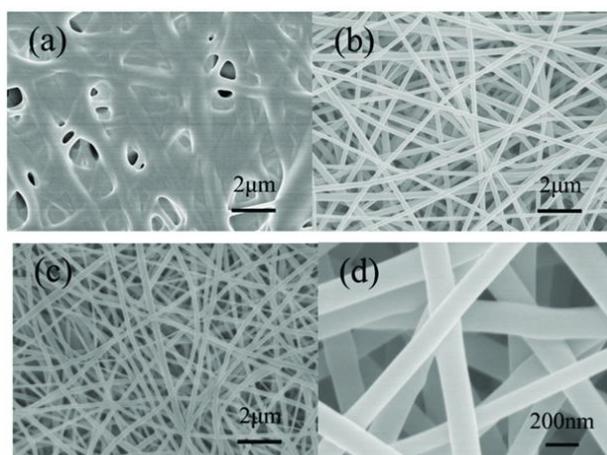
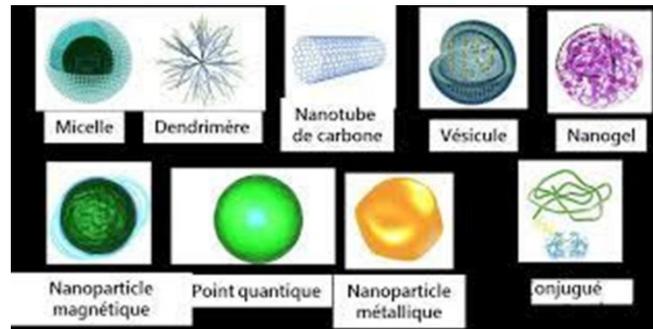


Figure 09: images of nanofilms with different mass ratio of Raw lacquer (RL) and polyvinyl pyrrolidone (PVP) (**Creative Commons Attribution 4.0 International**).

Selon l'origine:

1. **Origine naturelle** : provenant principalement des phénomènes de nucléation, des condensations de vapeurs dans l'atmosphère, des volcans (cendres) et des combustions de forêts.

2. **Origine anthropogéniques non-intentionnelle** : ou accidentelles issues des procédés



chauds tels que le soudage des métaux ou encore la combustion des moteurs.

3. **Origine anthropogéniques intentionnelles** : qui sont directement manufacturés par l'homme sous forme des nanomatériaux (pailleux.,2012).

Figure 10 : des différentes classes des nanoparticules.

Selon la nature :

1. **Les principales nanoparticules à base de carbone :**

a. **Les fullerènes :**

Les fullerènes sont des cages constituées d'atomes de carbone qui sont liés à trois autres atomes en hybridation sp^2 (Figure 11). La forme la plus étudiée, synthétisée pour la première fois en 1985 par Kroto et al., est sphérique et contient 60 atomes de carbone, le C_{60} , bien qu'on ait rapporté des structures contenant de 28 à 1500 atomes de carbone et pouvant atteindre 8,2 nm de diamètre. On a également rapporté la formation de fullerènes multicouches dont les dimensions peuvent s'étendre de 4 à 36 nm (Sano *et al.*, 2002).

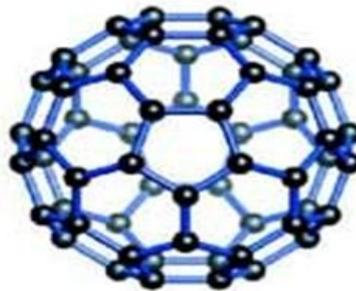


Figure 11 : Représentation schématique du fullerène C_{60} (Claude., *et al.*, RAPPORT R-646).

Compte tenu de leurs propriétés intéressantes, il a été suggéré de les utiliser dans le domaine électronique, des piles, des cellules solaires, des cellules à combustion, pour l'entreposage des données ou l'entreposage de gaz, ou encore comme additifs dans les plastiques. Incorporés à des nanotubes de carbone (NTC), les fullerènes voient leur comportement électrique modifié, créant des régions dont les propriétés semi-conductrices varient et offrent des applications potentielles en nanoélectronique. Leurs propriétés optiques changent elles aussi avec les longueurs d'onde permettant de ce fait des applications en télécommunications. Enfin, étant des structures vides aux dimensions comparables à celles de plusieurs molécules biologiquement actives, les fullerènes pourraient être remplis de différentes substances et trouver des applications médicales notamment dans le domaine thérapeutique contre le cancer ou le virus du VIH (Claude., *et al.*, RAPPORT R-646).

b. Les nanofeuillets de graphène :

Le graphite est composé d'une série de couches superposées d'un réseau hexagonal d'atomes de carbone dont chaque atome est lié à trois carbones voisins dans un réseau planaire. Séparer ces couches en une monocouche, dont l'épaisseur est de l'ordre du nanomètre, permet d'obtenir des feuillets de graphène. Ce dernier laisse apparaître des propriétés électroniques, magnétiques, optiques et mécaniques uniques et des applications sont actuellement envisagées en recouvrement comme dans le domaine des composants électroniques flexibles (Claude., *et al.*, IRSST).

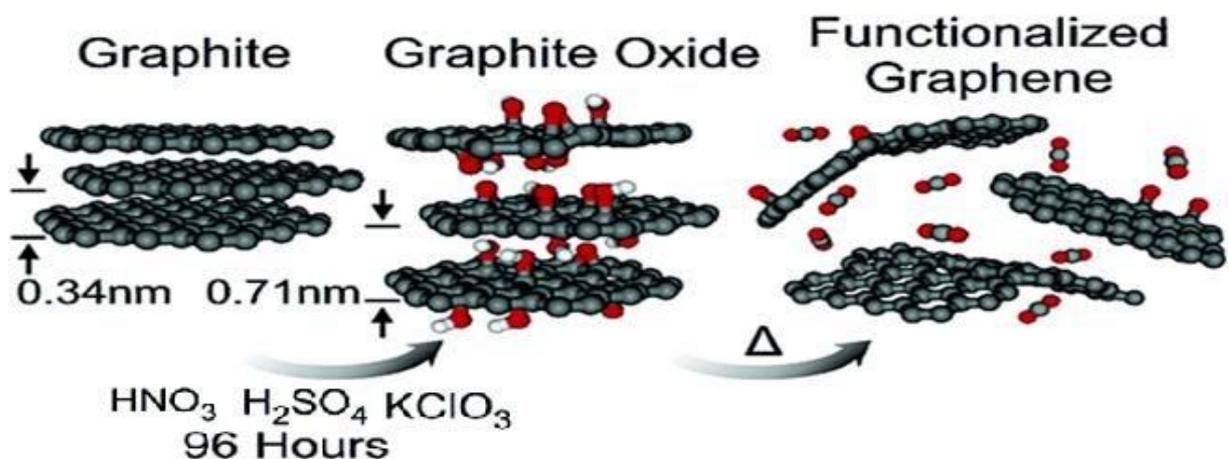


Figure 12 : Les étapes principales de la réduction thermique de l'oxyde de graphite en des nanofeuillets de graphène (El Achaby., 06 octobre 2012).

c. Les nanotubes de carbone :

Les nanotubes de carbone (NTC) constituent une nouvelle forme cristalline du carbone. Enroulés dans un réseau hexagonal d'atomes de carbone constituant une nanofeuille de graphène, ces cylindres creux peuvent avoir des diamètres aussi petits que 0,7 nm et atteindre plusieurs millimètres de longueur (**Hett., 2004**). Chaque bout peut être ouvert ou fermé par une demimolécule de fullerène. Ces nanotubes peuvent avoir une seule couche (SWCNT pour single walled carbon nanotube) ou plusieurs couches (MWCNT pour multi walled carbon nanotube) de cylindres coaxiaux de diamètres croissants dans un axe commun. Les NTC multicouches peuvent atteindre des diamètres de 100 nm (**Aitken et al., 2004**).

Endo (1986) semble être le premier à avoir rapporté l'existence de NTC.

Les NTC démontrent des propriétés métalliques ou semi-conductrices selon la façon dont le feuillet de carbone est enroulé sur lui-même alors que la substitution d'atomes de carbone permet de modifier et d'ajuster les propriétés électroniques. La densité de courant que peut transporter un nanotube est extrêmement élevée et peut atteindre le milliard d'ampères par mètre carré (**Pautrat., 2003., Aitken et al., 2004**). Légers, chimiquement très stables et totalement insolubles, la résistance mécanique en tension des NTC est plus de soixante fois supérieure aux meilleurs aciers, même si leur poids est plus de six fois inférieur (**Aitken et al., 2004**). Ils démontrent une très grande surface spécifique et révèlent une grande capacité d'absorption moléculaire (**Maynard., 2004**). Les différents procédés de synthèse, de purification et de traitement post synthèse vont conduire à des produits démontrant des propriétés très différentes (**Helland et al., 2007**). Les NTC sont classés parmi les matériaux les plus prometteurs et les chercheurs ont décelé chez eux toute une gamme d'applications potentielles en NT : composites polymériques, émetteurs d'électrons, blindage électromagnétique, super condensateurs, entreposage de gaz dont l'hydrogène, batteries, composites structuraux (**Eklund et al., 2007**).

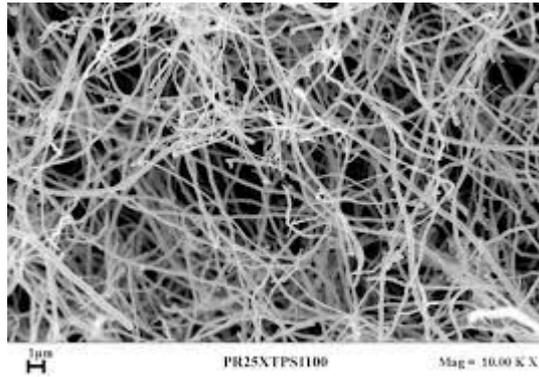


Figure 13 :La structure d'un nanotube de carbone est constituée d'un ou plusieurs feuillets de graphène enroulés (cnano-rhone-alpes.org).

d. Les nanofibres de carbone :

Tout comme les NTC, les nanofibres de carbone sont constituées de feuillets de graphène. Mais, contrairement aux nanotubes, ils ne s'enroulent pas en cylindre régulier. Ils forment plutôt une structure en forme de cône ou de tasse. Compte tenu de ces particularités, les propriétés mécaniques et électriques des nanofibres seront différentes de celles des NTC. On envisage leur utilisation comme additifs dans les polymères, comme supports catalytiques et pour l'entreposage des gaz (**Claude *et al.*, IRSST**).

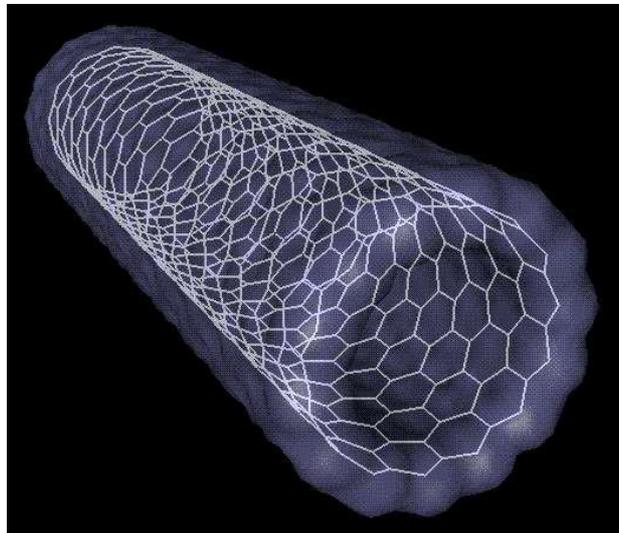


Figure 14 :nanofibre de carbone (**Liberata *et al***)

e. Le noir de carbone :

Le noir de carbone est constitué de matériel graphitique partiellement amorphe dont une fraction substantielle des particules élémentaires est de dimension nanométrique, généralement de 20 à 70 nm. Ces particules, majoritairement sphériques, sont liées en agrégats qui interagissent fortement entre eux pour former des agglomérats pouvant atteindre 500 nm. Ces derniers sont souvent commercialisés sous forme de pastilles ou de blocs et sont utilisés en très grands volumes depuis plusieurs décennies, principalement comme pigments et agents de renforcement dans le caoutchouc, notamment pour les pneus. Cette technologie étant bien connue (Claude *et al.*, IRSST).

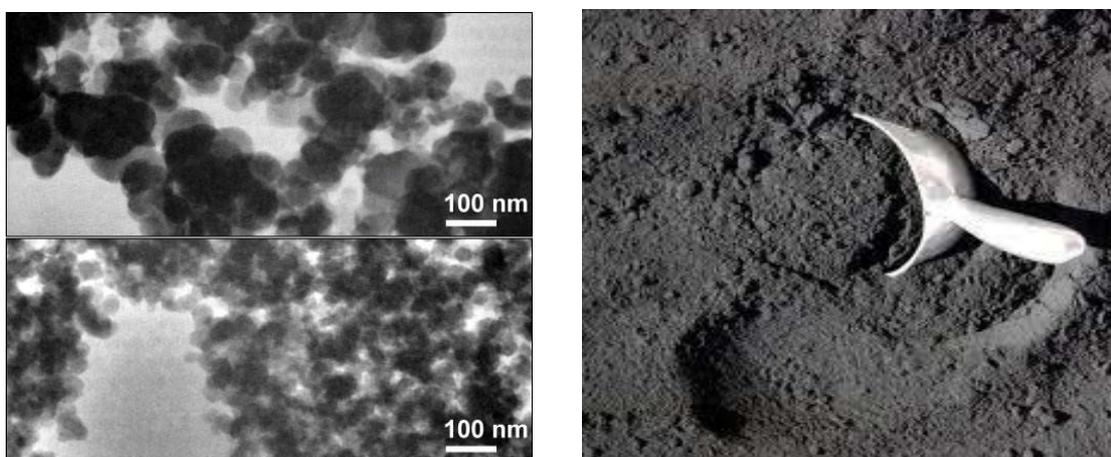


Figure 15 : nanoparticule de noir de carbone.

f. Les nanomousses de carbone :

Les nanomousses de carbone constituent un cinquième allotrope connu du carbone, après le graphite, le diamant, les NTC et les fullerènes. Dans la nanomousse de carbone, des îlots d'atomes de carbone, typiquement de 6 à 9 nm, sont interreliés au hasard pour former une structure solide tridimensionnelle légère et spongieuse pouvant agir comme semi-conducteur. Les nanomousses de carbone démontrent des propriétés magnétiques temporaires (Health and Safety Executive., 2004b).

2. Les nanoparticules inorganiques :

a) Les métaux :

La majorité des métaux ont été ou peuvent être produits dans des dimensions nanométriques. Parmi ceux-ci, les NP d'or sont particulièrement étudiées et démontrent un

spectre de résonance optique dans le visible qui est sensible aux conditions environnementales, à la taille et à la forme des NP. Leurs propriétés uniques permettent d'envisager une série d'applications, notamment comme marqueur optique pour le diagnostic médical ou comme agent de traitement contre le cancer. L'argent nanométrique est aussi produit en bonne quantité et est utilisé surtout pour ses propriétés antimicrobiennes (**ICON 2008., Hansen., 2009**). Le platine, le palladium et le rhodium nanométriques sont utilisés dans les convertisseurs catalytiques, le fer, le nickel et le cobalt comme catalyseurs notamment pour la synthèse de nanomatériaux carbonés, l'aluminium comme combustible, le fer comme métal dopant et le cuivre en électronique. Des nanofils métalliques d'or, de cuivre, de silicium, de cobalt, capables d'être conducteurs ou semi-conducteurs électriques, ont également été mis au point et pourraient être utilisés pour le transport des électrons en nanoélectronique. Enfin, d'autres nanofils ont été élaborés à base de différents métaux, oxydes, sulfures et nitrures.

b) Les oxydes métalliques :

Plusieurs oxydes métalliques de dimensions nanométriques ont été créés mais les plus courants, car produits à grande échelle, sont probablement la silice, l'oxyde de titane et l'oxyde de zinc. Ils sont utilisés tels quels ou enrobés, principalement dans le domaine de la rhéologie, des plastiques et du caoutchouc en tant qu'agents actifs et d'additifs (SiO_2), des crèmes solaires (TiO_2 , ZnO) et de pigments pour la peinture (TiO_2). Différents oxydes métalliques sont apparus sous formes variées : nanotubes, nano-tiges, nano-flocons, etc. En outre, certaines structures démontrent des propriétés intéressantes pour des applications virtuelles dans des domaines comme les senseurs, l'optoélectronique, les transducteurs, la médecine, ... D'autres oxydes métalliques sont également produits dont les oxydes de cérium, de fer, de cuivre, de zirconium, d'aluminium, de nickel, d'antimoine, d'yttrium, de baryum, de manganèse de même que des nano-argiles (**ICON., 2008**).

c) Les points quantiques :

Important domaine de recherche depuis une quinzaine d'années, les points quantiques sont typiquement composés de combinaisons d'éléments des groupes II et IV ou des groupes III et V du tableau périodique. Ils ont été élaborés sous forme de semi-conducteurs, d'isolants, de métaux, de matériaux magnétiques ou d'oxydes métalliques. Le nombre d'atomes des

points quantiques, qui peuvent varier de 1 000 à 100 000, n'en font ni une structure solide étendue ni une entité moléculaire (Aitken *et al.*, 2004). Avec des dimensions plus petites que le rayon d'exciton de Bohr, ils démontrent des propriétés optiques et électroniques uniques à des dimensions d'environ un à dix nm de diamètre. À cause de leur confinement quantique, ils peuvent, par exemple, absorber la lumière blanche ou ultraviolette et la réémettre à une longueur d'onde spécifique quelques nanosecondes plus tard (Aitken *et al.*, 2004). En fonction de la composition et de la dimension du point quantique, la lumière émise pourra varier du bleu à l'infrarouge proche.

La flexibilité des points quantiques et les propriétés optiques associées permettent d'envisager des applications dans des domaines tel le codage optique multi-couleurs dans l'étude d'expression génétique, dans des écrans à haute résolution et à haute vitesse et en imagerie médicale. Leur important rapport surface/volume permet de les conjuguer aux anticorps, à des protéines et à des oligonucléides (Michalet *et al.*, 2005). Plusieurs points quantiques sont modifiés afin d'en produire des vecteurs de médicaments, des outils diagnostics ou des piles solaires non-organiques (Akerman *et al.*, 2002., Michalet *et al.*, 2005).

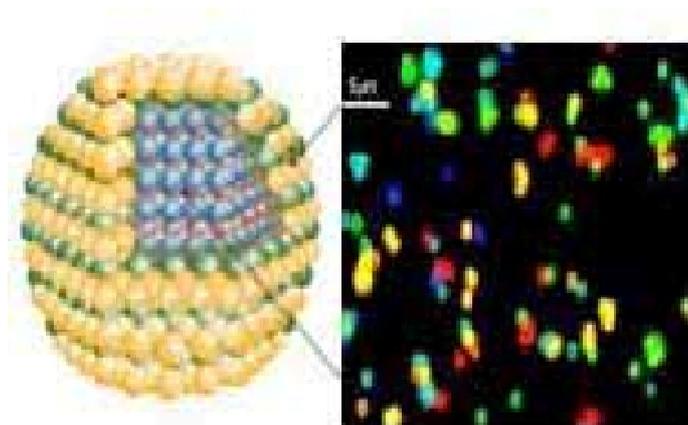


Figure 16 : Représentation schématique et visuelle d'un point quantique (Claude., *et al.*, IRSST).

4. Nanoparticules organiques :

A. Les polymères organiques :

De nombreux polymères organiques courants peuvent être produits dans des dimensions nanométriques. Le chlorure de polyvinyle ou le latex ainsi produits, par exemple, peuvent être, dans certaines conditions, solubilisés ou modifiés chimiquement. Plusieurs de ces polymères organiques sont à même d'être préparés sous forme de nanofils, donnant lieu à leur utilisation dans l'élaboration de systèmes d'ultrafiltration en phase liquide ou gazeuse, ou comme senseurs notamment. Certaines nanofibres organiques biodégradables pourraient être utilisées en médecine pour la réingénierie tissulaire, la régénération osseuse ou encore pour contrôler le relargage de médicaments (**Claude et al., IRSST**).

De nouvelles structures ont également été synthétisées comme les dendrimères qui représentent une nouvelle classe de polymères à structure contrôlée et de dimensions nanométriques. Ces dendrimères sont des macromolécules tridimensionnelles synthétiques élaborées à partir d'un monomère, déployant et multipliant de nouvelles branches par paliers successifs, jusqu'à constitution d'une structure symétrique synthétisée (**ICON., 2008**). Ils sont considérés comme des éléments de base pour la synthèse à grande échelle de nanostructures organiques et inorganiques de dimensions de moins de 100 nm et laissent entrevoir des propriétés uniques. Les dendrimères permettent un contrôle précis, atome par atome, de la synthèse de nanostructures en fonction des dimensions, de la forme et de la chimie de surface désirée. Compte tenu qu'ils peuvent être conçus hydrophiles ou hydrophobes, leur utilisation peut être très diversifiée. Avec différents groupements réactifs de surface, on envisage notamment s'en servir abondamment dans le domaine médical et biomédical comme moyen d'acheminer des médicaments, des nutraceptiques, comme thérapies, pour des bio-essais ou encore comme agents de contraste en imagerie (**Tomalia., 2004., ICON., 2008**). Compatibles avec les structures organiques telles l'ADN, ils peuvent de plus être fabriqués de façon à pouvoir interagir avec les nanocristaux métalliques et les nanotubes ou encore posséder une capacité d'encapsulation ou démontrer une fonctionnalité unimoléculaire (**Tomalia., 2004**). On anticipe par ailleurs leur utilisation comme encre, comme agent de chélation métallique dans les résines échangeuses d'ions, dans les recouvrements, les cosmétiques ou encore comme modificateur de viscosité ou comme agent de réhabilitation environnementale (**ICON., 2008**).

B. Les nanoparticules d'inspiration biologique :

Les NP d'inspiration biologique sont très diversifiées mais regroupent normalement des structures dans lesquelles une substance biologique est encapsulée, emprisonnée ou absorbée à la surface. Y sont notamment observés les lipides, les peptides et les polysaccharides utilisés comme vecteurs pour le transport ciblé de médicaments, récepteurs, agents chimiques en imagerie médicale ou encore acides nucléiques. S'y retrouvent par exemple des liposomes, des micelles ou des polyplexes dont certains peuvent provenir de matériaux naturels alors que d'autres sont synthétisés (Claude et al., IRSST).

5. Les sources des nanoparticules :

Les Nanoparticules sont présentes partout, dans notre corps, elles nous entourent... En effet, les sources de nanoparticules sont diverses, mais il existe trois grandes sources d'émission:

-Il existe des Nanoparticules d'origine naturelle, qui sont émises par la nature lors des accidents et catastrophes naturels, tels que les fumées des volcans, ou les poussières émises lors de l'érosion des sols par le vent ou l'eau...



Figure 17 : Exemple des fumées d'un volcan qu'il représenté un source des nanopaticules (Mme. Durand., avril 2010., et DR. BLOCH., juin 2010).

-Il existe un deuxième type de Nanoparticules, issues des activités humaines, mais pas de façon intentionnelle, telles que les particules émises des gaz d'échappement des transports et des industries, la fumée des cigarettes...

Ces deux premiers types de Nanoparticules sont appelés des « Particules ultra fines » (UFP) (Giorgio., 23 février 2018).

-Un troisième type de Nanoparticules existe. Ce sont des particules fabriquées par l'Homme d'une façon intentionnelle pour des applications industrielles ou médicales..., telles que les nanotubes de carbone, les oxydes métalliques, etc.

Ce troisième type de nanoparticules est appelé des « nanoparticules manufacturées » (NPs) (Giorgio., 23 février 2018).

6. Domaine d'utilisation des nanotechnologies et nanomatériaux :

Aujourd'hui, les domaines d'utilisation des nanoparticules dans notre quotidien ou, occasionnellement, sont nombreux et extrêmement divers. On parle plutôt de nanotechnologies et nanomatériaux.

De nos jours, de plus en plus, les nanoparticules sont utilisées dans différents domaines, et cela grâce à leurs propriétés particulières.

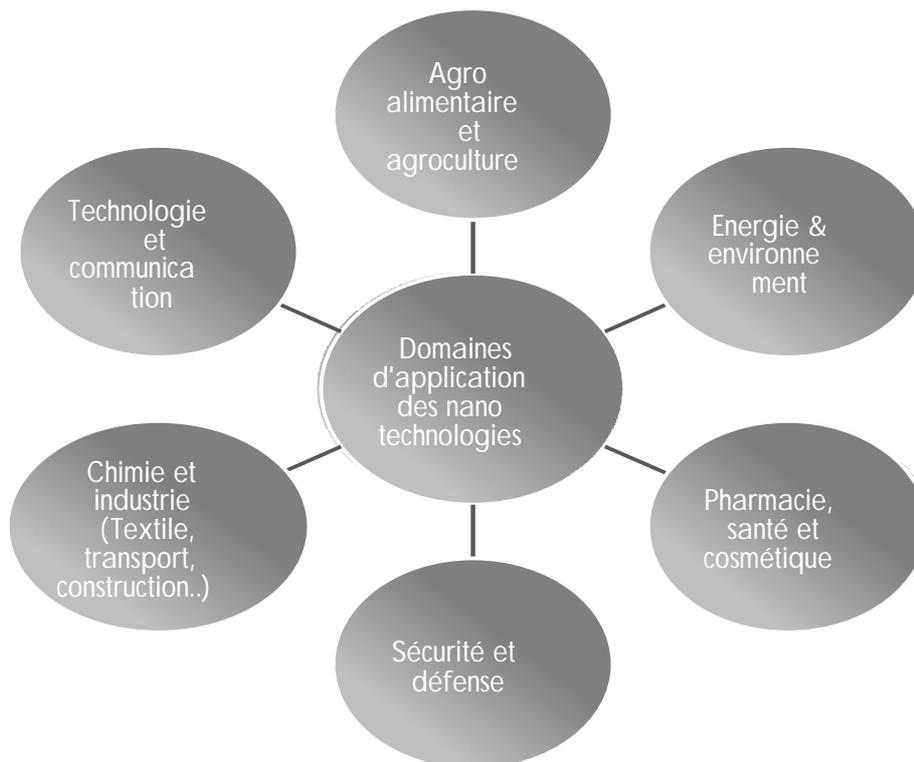


Figure 18 : Différents domaines d'application des nanomatériaux.

Parmi les plus grands domaines, on a :

- **La cosmétologie :**

De plus en plus des Nanoparticules sont exploitées en cosmétique.

Aujourd'hui, on les trouve dans plusieurs produits ; des crèmes anti-âge aux crèmes antisolaires, en passant par le maquillage, etc. On utilise le plus souvent des nanoparticules lipophiles qui vont permettre la pénétration des principes actifs dans la peau pour tout ce qui est crème (Badri., 12 octobre 2018).

- Par exemple dans les crèmes antisolaires minéraux, on utilise les Nanoparticules de Dioxyde de titane (TiO₂-np) et d'Oxyde de zinc (ZnO-np) afin de limiter l'aspect blanchâtre de la peau, après utilisation.

- Dans les rouges à lèvres, il y a des Nanoparticules d'Oxyde de fer (FeO-np) pour un effet « longue durée ».

- Egalement dans certains dentifrices, on trouve des Nanoparticules de Fluorure de calcium (CaF₂ -np) (Badri., 12 octobre 2018).

- **Le textile :** Le secteur du textile a connu une grande avancée ces dernières années. En effet, les industries du textile utilisent de plus en plus de Nanoparticules dans les tissus et produits textiles pour leurs diverses propriétés, ce qui va leur permettre une amélioration de leur fonction ou de nouvelles applications.

- **Le textile antimicrobien :** il s'agit d'un textile où on a intégré des Nanoparticules d'argent afin de leur approprier des propriétés antifongiques, ou anti-odeurs ou encore antibactériennes.

- **Le textile résistant aux flammes :** c'est un type de textile, contenant des nanoparticules telles que les nano-argiles, et utilisé par les forces de l'ordre, les travailleurs industriels et les pompiers afin de leur offrir une protection contre les chaleurs intenses, les flammes et les incendies (Badri., 12 octobre 2018).

- **Dans le domaine de la santé :**

Les Nanoparticules n'ont pas seulement touché les secteurs industriels, agroalimentaires ou cosmétologiques, mais également le secteur de la santé.

Suite aux nouveaux challenges de la santé, la nanomédecine se développe depuis des années et plus aujourd'hui pour réussir à toucher les Nanoparticules.

L'utilisation des Nanoparticules dans le domaine de la santé a des perspectives qui semblent infinies. Les Nanoparticules sont de plus en plus utilisées en médecine, soit à des fins diagnostiques ou entres autres à des fins thérapeutiques(**Badri., 12 octobre 2018**).Il existe différents secteurs de la médecine et la santé dans lesquels les Nanoparticules sont exploitées. Parmi les principaux secteurs, on trouve :

➤ **Médicaments, vaccins et thérapies :**

Il y a quelques années, l'utilisation des nano dans les médicaments a commencé. C'est ce qu'on appelle « les nanomédicaments ». Ils sont encore peu nombreux aujourd'hui mais leur efficacité est prouvée.

Grâce à la vectorisation, qui a permis de contrôler la distribution du médicament via les nanovecteurs, il y a eu l'invention des médicaments qui ont la capacité de protéger le principe actif et d'affranchir certaines barrières biologiques afin d'apporter le principe actif aux cellules cibles avec la plus grande précision. Cela permet également de diminuer la dose des médicaments qui peuvent être toxiques.

Prenons l'exemple des médicaments contre le cancer, qui ont une toxicité très élevée. Les nanomédicaments nous ont permis de mieux cibler les cellules malades et, donc, réduire la dose du principe actif. Ceci a permis la diminution des effets indésirables tout en préservant l'efficacité du traitement.

Les thérapies médicamenteuses ciblées ont connu une révolution ces dernières années. Le professeur François Berger, spécialiste en neuro-oncologie et en biologie cellulaire à Grenoble et spécialiste de la nanotechnologie en médecine, explique que les thérapies ciblées représentent une révolution dans le monde de la médecine et notamment en oncologie. Mais Il ne s'agit pas d'un traitement 100% fonctionnel, parce qu'en moyenne 30% des cancers malins se dispersent dans le cerveau pour créer d'autres métastases qui restent incurables.

Grâce aux Nanoparticules, de nouvelles révolutions sont en cours d'acheminement, notamment pour le traitement des cancers difficiles à atteindre, tels que les cancers du cerveau (**Badri., 12 octobre 2018**).

➤ **Dispositifs médicaux :**

Les Nanoparticules ne sont pas seulement utilisées dans les médicaments mais également dans les dispositifs médicaux, pour leurs propriétés particulières.

Aujourd'hui, on trouve des Nanoparticules dans la plupart des dispositifs médicaux tels que les pansements, les implants, les prothèses, etc.

Les pansements à base de Nanoparticules d'argent permettent une cicatrisation performante et sans infection. Or les chercheurs ne se sont pas arrêtés à ce stade car, jusqu'à aujourd'hui, les scientifiques ont amélioré les pansements afin qu'ils aient la caractérisation de cicatrisation rapide, pour les organes, ou encore pour fermer les plaies rapidement afin d'éviter des complications hémorragiques...

De nos jours, les Nanoparticules sont de plus en plus utilisées dans les implants et les prothèses afin d'augmenter leurs performances. Par exemple, dans le ciment orthopédique est intégré des Nanoparticules d'hydroxyapatite dans le but de mieux accélérer l'intégration osseuse. On peut également utiliser les Nanoparticules dans le but de limiter la survenue d'événements indésirables, d'infections... comme c'est le cas des pansements contenant les Nanoparticules d'argent(**Badri., 12/10/2018**).

➤ **Dans le diagnostic :**

L'évolution des nanotechnologies dans le domaine médical a permis d'envisager une révolution dans le domaine du diagnostic des maladies et des analyses, et notamment en imagerie médicale pour la détection des cancers(**Badri., 12 octobre 2018**).

Les NP permettront d'accroître les performances des matériaux existants dans de nombreux secteurs d'activité économique (**Roszek et al., 2005., Ostiguyet al., 2006b., AFSSET., 2006., Faunce., 2007., Kuzma.,2007**). Le Tableau 1 présente, pour différents secteurs d'activité économique, quelques exemples de performances recherchées par l'utilisation de NP.

Tableau 1 : Exemples de propriétés recherchées par l'utilisation de nanoparticules dans différents secteurs d'activité économique.

Transport terrestre, aéronautique et spatial	Accroissement de : performance des moteurs, résistance mécanique et thermique des matériaux, efficacité énergétique, sécurité,
--	--

	confort, matériaux autonettoyants ; réduction de : la corrosion et du poids des composantes, pollution, coûts, consommation de carburant ; développement de détecteurs de glace et de fissures des structures
Électronique et communication	Développement de : mémoires à haute densité, processeurs miniaturisés, écrans plats à éclairage brillant et à très haute définition, polymères et composites nanostructurés permet le développement de composants électroniques souples et de papier électronique
Industrie chimique et matériaux	Développement de : céramiques, pigments, poudres et catalyseurs multifonctionnels, fils plus légers et plus résistants, inhibiteurs de corrosion, couches fonctionnelles (isolation thermique, antiadhésif, antistatique), peintures, vitres et vêtements photoactifs et autonettoyants, membranes pour la séparation des matériaux (traitement d'eau, dialyse), catalyseurs structurés, recouvrements ultra résistants et outils de coupe extrêmement durs
Santé et industries pharmaceutique, biomédicale, biotechnologique et des cosmétiques	Nouvelles approches pour : diagnostic médical plus précis (marqueurs fluorescents, contraste accru en imagerie, meilleure caractérisation de certains paramètres) et traitement mieux ciblé et plus efficace, micro-laboratoires à biopuces et minisenseurs sensibles En cosmétique, amélioration de propriétés optiques (protection contre l'UV), de la tenue (crèmes solaires résistantes à l'eau), de la brillance et de la transparence des produits et développement de nouveaux produits antirides, antiviellissement et antibactériens
Agriculture	Développement des modes de solubilisation sur demande, meilleure absorption de pesticides, fertilisants et autres substances chimiques agricoles. Optimisation de la production animale par libération d'hormones de croissance et de vaccins sur demande, détection de pathogènes chez les animaux ou les plantes

Énergie	Amélioration des performances des systèmes de production et d'utilisation de l'énergie; stockage de l'hydrogène; nouvelle génération de cellules photovoltaïques; production de batteries et cellules de combustion; optimisation de l'efficacité de l'énergie éolienne, fenêtres intelligentes, de barrières thermiques, matériaux isolants plus efficaces
Secteur manufacturier	Conception d'équipements pour produire et incorporer les NP dans des produits à valeur ajoutée et assurer la caractérisation et la qualité; ingénierie de précision pour la production de nouvelles générations d'instruments de mesure; nouveaux processus et nouveaux outils pour manipuler la matière au niveau atomique et développement d'appareils divers
Environnement et écologie	Capteur pour détection de multi-substances en temps réel; réduction des émissions de polluants, dépollution de sites contaminés, traitement des effluents, protection des organismes sensibles et diminution des émissions de CO ₂ ; production d'eau ultrapure, récupération et recyclage des ressources existantes, amélioration de la décontamination et du recyclage des métaux, surveillance de l'environnement
Sécurité des procédés et produits	Senseurs agissant en temps réel et de contrôle de qualité à l'échelle atomique ;la protection contre les copies, papiers sécurisés antifraude; procédés de marquage pour la traçabilité
Défense	Détecteurs d'agents chimiques et biologiques, explosifs plus puissants, systèmes furtifs, textiles légers et performants se réparant d'eux-mêmes, systèmes de surveillance miniaturisés et de systèmes de guidage plus précis
Caoutchouc et matières plastiques	Réduction du poids et augmentation de la performance des pneumatiques, durée de vie accrue et recyclage, réduction des émissions

	sonores. Élimination d'électricité statique
Métallurgie	Amélioration des propriétés des métaux, diminution du frottement et de l'utilisation de lubrifiants lors de la fabrication des pièces; outils de coupe plus durs et plus résistants à l'abrasion et à la corrosion, et amélioration des performances d'usinage

7.Voies de pénétration et effets sur la santé :

Les nanoparticules deviennent dangereuses pour la santé humaine lorsqu'il existe une voie d'exposition, qui comprend une source (par exemple l'entreposage de nanoparticules), un receveur (par exemple un employé) et au moins une voie de pénétration qui permette à l'agent d'entrer dans le corps humain. Les 4 voies de pénétration possibles pour les substances chimiques dangereuses sont l'inhalation, l'ingestion, l'injection et l'absorption dermique (qui comprend les yeux) (**Ostrowski., et al., 2009**) (**Rivere., 2008**)

De ces voies, l'inhalation est la voie d'exposition la plus fréquente pour les nanoparticules fabriquées, et celle qui représente le risque d'exposition le plus commun dans la plupart des milieux de travail. Une voie de pénétration secondaire est l'absorption dermique, qui permet aux nanoparticules de traverser la peau ou les membranes des yeux non protégées. L'ingestion accidentelle peut également se produire, si les mains deviennent contaminées par la substance chimique, habituellement, on attribue cette exposition à une hygiène personnelle inadéquate. Enfin, l'injection accidentelle de nanoparticules peut aussi se produire, si des objetstranchants sont souvent présents dans les milieux de travail où sont manipulés ces contaminants (**Centre canadien d'hygiène et de sécurité au travail., 2016**).

Lorsque les nanoparticules entrent dans le corps, elles empruntent le système cardiovasculaire et réussissent de cette façon à atteindre tous les autres systèmes. On associe l'exposition aux nanoparticules à de nombreux effets indésirables sur les systèmes pulmonaire, immunitaire, cardiovasculaire et nerveux, et à certains cancers. De plus, on présume que les nanoparticules ont les mêmes propriétés toxiques que les particules plus volumineuses des mêmes matériaux (par exemple les effets cancérigènes et les effets de sensibilisation) (**European Commission., Employment., Social Affairs and Inclusion., 2013**).

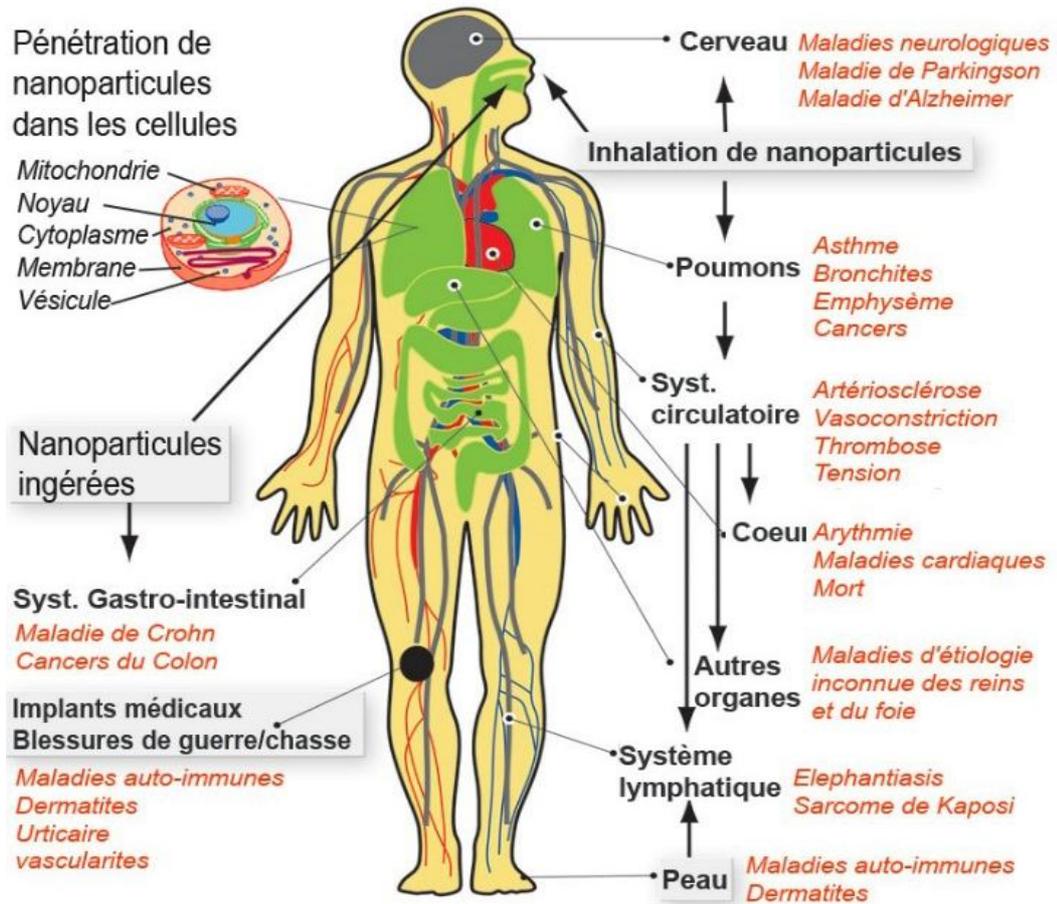


Figure 19 : Voies de pénétration et principales maladies associées à l'exposition aux nanoparticules, selon les résultats d'études épidémiologiques et cliniques (Buzea *et al.*, 2007).

a. Exposition par inhalation aux nanoparticules fabriquées :

Parmi les voies de pénétration possibles, l'inhalation est la principale voie d'exposition aux nanoparticules, en ce qui concerne les employés. Durant un quart habituel de travail, soit 8 heures, les poumons traitent de 2 800 à 10 000 litres d'air (Centre canadien d'hygiène et de sécurité au travail, 2016). La gravité de l'exposition par inhalation est déterminée en fonction des concentrations de nanoparticule présentes dans le milieu de travail et en fonction du travail respiratoire des employés concernés, Par exemple ; un employé qui exécute du travail physique respire de plus grandes quantités d'air, comparativement à un employé sédentaire, et par conséquent, il est exposé à de plus grandes concentrations de nanoparticules. De plus, le travail physique cause la respiration par la bouche, ce qui change la configuration des dépôts de particules inhalées sur les voies respiratoires. La configuration des dépôts d'un

contaminant a des effets sur la santé. La distribution de nanoparticules dans le système respiratoire s'effectue surtout de manière bimodale, et les plus grands dépôts s'effectuent dans les régions nasopharyngiennes (nez et pharynx) et alvéolaires (où se produisent les échanges gazeux). Dans la région nasopharyngienne, les mécanismes, comme l'impaction, emprisonnent les nanoparticules. Dans les régions plus profondes des poumons, les nanoparticules s'accumulent sur les surfaces alvéolaires, principalement par diffusion.

Les mécanismes de défense du système respiratoire humain diffèrent selon la région des poumons : la salive, dans les régions nasopharyngiennes, l'escalier mucociliaire, dans la région trachéobronchiolaire (trachée et bronchioles) et les macrophages, dans la région alvéolaire(Ellebencker et Tsai., 2005)

L'escalier mucociliaire est formé de cellules ciliées et de mucus, qui recouvrent les bronchioles. Les cellules ciliées sont de petites cellules, qui ressemblent à des poils et qui balayent les contaminants vers la haute, et qui effectuent donc une élimination inversée des contaminants, par la trachée. La salive et le mucus bronchiolaire sont avalés, et sont ultérieurement éliminés par le système digestif. La région des échanges gazeux, formée de millions d'alvéoles, n'est pas revêtue de cellules ciliées. À cet endroit, on trouve plutôt des cellules immunitaires spécialisées, nommées macrophages alvéolaires, qui engloutissent les contaminants et se déplacent vers le bas de l'escalier mucociliaire. Dans l'ensemble, le rôle de ces mécanismes consiste à détruire ou à contrôler les agents potentiellement nuisibles au corps (Canada. Ca. Emploi et Développement social Canada, Nanoparticules fabriquées)

Lorsque l'emprisonnement complet n'est pas réalisable, comme dans le cas des nanofibres très longues, de graves problèmes de santé peuvent survenir. Parmi les facteurs qui influencent la toxicité des nanofibres, on compte la composition, la longueur, le diamètre, la forme et la persistance. Lors des essais sur les modèles de rats et de souris, les études ont démontré que les nanotubes de carbone monoparoi et multiparoi causent l'inflammation et la fibrose des poumons (Muller *et al.*, 2005) (Shvedova *et al.*, 2005).

Malgré le fait que les études sur l'exposition respiratoire aux nanomatériaux fabriqués aient été menées principalement sur des modèles animaux, de nombreux chercheurs s'accordent pour dire que les résultats de ces études peuvent être extrapolables aux humains. D'ailleurs, la documentation dans ce domaine a comparé les effets des nanofibres à ceux de l'amiante(Poland *et al.*, 2008).

En 2008, une étude pilote a démontré que la longueur est le facteur dominant qui cause la toxicité des nanofibres ; les nanotubes de carbone plus longs ont un effet plus prononcé que les nanotubes de carbone plus courts. On peut attribuer cette réaction au fait que les macrophages ont de la difficulté à englober les particules longues. Les nanofibres compromettent la membrane des cellules macrophages et la font lyser (éclater). Par conséquent, le contenu des cellules est relâché dans l'environnement immédiat. Une grande quantité de ce lysat est constituée de molécules de signalisation, comme les cytokines (protéines qui dirigent le mouvement cellulaire) et le fibrinogène (une glycoprotéine qui provoque la formation des caillots) qui peuvent déclencher une réponse inflammatoire. Une succession de réactions inflammatoires aléatoires s'en suit. Les neutrophiles et les macrophages se rendent à l'endroit de la lyse, dans le but de contenir le corps étranger, en l'occurrence, le nanomatériau. Toutefois, l'activation excessive de macrophages cause la production de dérivés réactifs de l'oxygène qui peuvent blesser les tissus. Un état prolongé de déséquilibre immunitaire détériore progressivement la santé et ainsi, au fil du temps, la fibrose pulmonaire (cicatrisation) réduit l'efficacité des échanges gazeux et les fonctions pulmonaires générales (**Canada. Ca. Emploi et Développement social Canada, Nanoparticules fabriquées**)

Les preuves épidémiologiques humaines ont révélé des effets similaires. Les employés exposés aux particules ultrafines, comme les fumées de soudage, obtiennent des résultats de spirométrie (test des fonctions pulmonaires), comme le volume maximal expiré pendant la première seconde d'une expiration forcée, sous la moyenne. Les études sur la production européenne de noir de carbone ont démontré que les employés exposés présentent des symptômes respiratoires (par exemple la toux) et une augmentation de l'incidence des maladies pulmonaires (**Gardineret al., 2001**).

Les recherches ont permis de constater des cas fréquents des maladies suivantes parmi les personnes exposées aux nanoparticules :

- fibrose pulmonaire
- oedème pulmonaire
- maladie pulmonaire obstructive chronique
- cancer du poumon

Les études cliniques ont démontré que l'exposition produit des effets nocifs au niveau cellulaire. Par exemple, les chercheurs ont prouvé que l'exposition aux nanoparticules de carbone cause la rétention de leucocytes sanguins dans les poumons (**Frampton *et al.*, 2006**)

Les résultats de cette recherche sont importants, car ils indiquent que l'exposition aux nanoparticules, au moyen de l'inhalation, peut produire des effets négatifs sur le système cardiovasculaire. Le mécanisme précis demeure inconnu, toutefois, les preuves suggèrent que l'inflammation chronique cause de la vasoconstriction et une tension artérielle élevée.

L'obstacle qui se dresse devant les études épidémiologiques provient du fait qu'il est difficile de distinguer les concentrations ambiantes de particules ultrafines (par exemple les gaz d'échappement des moteurs diesel) des concentrations de nanoparticules fabriquées présentes dans le milieu de travail. Par conséquent, il est impossible d'attribuer, avec une certitude absolue, les effets que les nanoparticules causent sur la santé aux expositions professionnelles (**Hext *et al.*, 2005**).

b. Exposition par absorption dermique et oculaire aux nanoparticules fabriquées :

L'absorption par la peau représente une autre voie de pénétration significative, en plus de l'inhalation. La peau est la première ligne de défense naturelle du système immunitaire et elle est formée de trois couches : l'épiderme, le derme et l'hypoderme. La documentation révèle qu'en raison de leur petite taille, les nanoparticules fabriquées peuvent facilement traverser la peau et les barrières muqueuses (**Menteiro *et al.*, 2005**). Toutefois, la taille n'est pas le seul déterminant de la capacité à pénétrer la peau. Par exemple, une étude sur les nanoparticules de dioxyde de titane (fabriquées pour la préparation de crème solaire) a démontré que les particules en suspension dans une solution huileuse pénètrent plus profondément et plus rapidement dans la peau, comparativement aux particules submergées dans une solution aqueuse. Habituellement, les composés lipophiles pénètrent mieux la peau que les composés hydrophiles. Le pouvoir de pénétration des nanoparticules semble être limité par la couche cornée, soit la couche kératinisée externe de l'épiderme. Toutefois, une pénétration plus profonde est possible, en raison du grand nombre de terminaisons nerveuses, de vaisseaux sanguins et de vaisseaux lymphatiques qui se trouvent dans la peau. Les éléments qui compromettent les barrières dermiques, comme les abrasions et les lésions, causent des préoccupations supplémentaires relatives à l'absorption dermique de nanoparticules. Les follicules pileux facilitent également le transfert de nanoparticules de surface dans les couches

sous-cutanées de la peau, ainsi, les parties pileuses du corps, comme les avant-bras, deviennent une autre source de préoccupation(Toll *et al.*, 2004).

La surface des yeux, bien que petite comparativement à la surface de la peau, offre aux nanoparticules une voie unique de pénétration. Lors d'un essai sur des lapins, les chercheurs ont démontré que les nanoparticules de dioxyde de titane appliquées sur la surface oculaire causaient des dommages (Youngsub *et al.*, 2016). On a constaté une diminution notable du nombre de cellules mucipares de la conjonctive, ce qui affaiblit l'immunité des yeux et permet une plus grande absorption de substances chimiques dangereuses par la surface oculaire.

Il a été démontré que les nanoparticules fabriquées peuvent atteindre le système nerveux central (le cerveau et la moelle épinière) par translocation inversée, le long des neurones(Oberdorster *et al.*, 2005).

8.Effets des nanoparticules sur l'environnement :

Pour évaluer l'impact des nanoparticules sur l'environnement, il faut dans un premier temps déterminer les quantités de nanoparticules qui sont rejetées dans l'environnement, les localiser (air, eau, sol), et déterminer leurs lieux d'accumulation préférentiels, ainsi que leurs conditions de persistance ou de dégradation. On pourra ensuite rechercher à déterminer l'écotoxicité des nanoparticules. Actuellement, il n'existe que peu de données traitant du comportement et de la toxicité des nanoparticules dans l'environnement. Les fullerènes sont pratiquement les seuls à être documentés (Maurice ., LefebvreE.,2008).

a Cycle de vie des nanoparticules et nanomatériaux dans l'environnement :

Les organismes vivants, au contact de l'air, du sol ou de l'eau peuvent être exposés aux substances chimiques présentes dans l'environnement, et en particulier aux nanoparticules. La taille et la structure des nanoparticules seront deux paramètres déterminants pour évaluer l'impact sur l'environnement. En effet, la taille influe la capacité pour une particule de passer d'un milieu à un autre. Ensuite, la structure cristalline permet de déterminer la réactivité chimique. Par volatilisation de poussière, les nanoparticules se retrouvent dans l'air et peuvent contaminer la flore et la faune (au sol), puis ensuite la chaîne alimentaire et enfin l'Homme et la vie sauvage. Par déposition, déversement accidentel, ou lixiviation, les nanoparticules sont transmises à l'eau, puis aux animaux filtrants (comme par exemple la moule qui peut retenir dans ses branchies et sa chair des polluants) et de nouveau à la chaîne alimentaire puis à l'Homme et la vie sauvage. L'eau peut également contaminer les organismes benthiques par le

biais des sédiments, puis ensuite remonter jusqu'à l'Homme et la vie sauvage comme précédemment. Le sol peut lui être contaminer par déposition, déversement accidentel ou injection pour traitement pour ensuite atteindre la flore et la faune puis remonter jusqu'à l'Homme et la vie sauvage(Witschger., Fabries., 2005., Marchand., 3 janvier 2019., AFSSET., 2006).

1. Dispersion des nanoparticules dans le milieu atmosphérique :

Le milieu atmosphérique est un des médias important de dispersion des nanoparticules dans l'environnement. En effet, les poussières atmosphériques peuvent monter jusqu'à 2 à 4 km d'altitude et ainsi atteindre la troposphère où elles sont dispersées et transportées sur de longues distances. On peut remarquer que la distance parcourue étant inversement proportionnelle à la taille des particules, les nanoparticules sont amenées à voyager bien plus que les particules classiques plus grosses. Elles se déposent ensuite par le phénomène de gravité (dépôt sec continu), ou lors des épisodes pluvieux et neigeux, sur les sols ou les milieux aquatiques.

Cette distance parcourue dans le milieu atmosphérique dépendra également beaucoup des propriétés physico-chimiques et de la réactivité chimique de la nanoparticule. En effet, cette réactivité aura tendance, si elle est élevée, à fixer d'autres polluants présents dans l'air et ainsi à se déposer plus rapidement sur le sol par sédimentation (la vitesse de sédimentation augmentant avec le diamètre aérodynamique des particules) (Maurice et Lefebvre., 2008).

2. Dispersion des nanoparticules dans le sol :

Pour observer la pénétration des nanoparticules dans le sol en fonction de leurs propriétés physiques, il faudra d'abord considérer les propriétés du sol même. En effet, la perméabilité et la porosité de ce dernier influenceront le transfert des nanoparticules, puisque elles seront d'autant plus libres dans leur mouvement que la perméabilité et la porosité seront élevées. On considérera ensuite la granulométrie, qui est la répartition des particules par taille, et la structure des nanoparticules. Nous avons également la solubilité, la réactivité et les stabilités chimiques et physique qui jouent sur la mobilité des particules ultra fines. Enfin, les particules sont acheminées dans les sols par différents mode de transfert comme les ruissellements, le drainage, qui seront définis par les conditions climatiques de température et de pluviométrie. Seules quelques études montrent que les nanoparticules sont mobiles dans les sols, mais étant donnée leur taille, il paraît logique qu'elles aient une mobilité plus importante que les autres

particules. Et comme certaines nanoparticules tel que le fullerène, à cause de leurs propriétés de surface, fixent des polluants, elles favorisent la propagation de la pollution en transportant des toxiques (comme les pesticides) eux-mêmes peu mobiles (**Maurice., Lefebvre., 2008**).

3. Dispersion des nanoparticules dans les eaux de surface :

Les eaux peuvent être souillées par les nanoparticules transportées par l'air, par le sol (ruissellements et lessivages) dont nous avons parlé précédemment, ou encore par déversement accidentel. Comme pour le sol et l'air, l'eau peut transporter des nanoparticules ayant fixé des polluants au travers du cycle naturel de l'eau. L'eau peut modifier la structure physique d'une nanoparticule, et ainsi changer ces propriétés. En effet, certaines particules comme le fullerène réagissent avec l'eau et forment des agrégats. Leur hydrosolubilité augmente alors. Leur stabilité dépend ensuite de la force ionique de l'eau (les agrégats de C60 par exemple sont instables dans l'eau salée). Lorsque cette force ionique augmente, les agrégats voient leur taille augmenter également et leur mobilité diminuer (**Maurice., Lefebvre., 2008**).

b Ecotoxicité des nanoparticules :

Les nanoparticules peuvent être dangereuses en tant que telles lorsqu'elles sont absorbées directement par les organismes, mais également indirectement par transport de polluants fixés sur leur surface ou présents dans leur structure.

1. Toxicité pour la flore :

Il n'existe à notre connaissance aucune donnée portant sur les toxicités des nanoparticules sur la flore. Nous pouvons cependant avancer que les différentes plantes peuvent absorber, par leurs racines, les nanoparticules transportées par le sol, ainsi que les nanoparticules présentes dans l'air, par leurs stomates. La flore pourrait donc être indirectement contaminée par les nanoparticules transportant des polluants.

2. Toxicité pour la faune :

La toxicité des nanoparticules vis-à-vis de la faune est de nouveau mal connue et peu documentée. Plusieurs études ont été réalisées sur des organismes aquatiques, comme sur le bar *Micropterus salmoides* (en 2004, Oberdörster) que l'on a exposé à 0,5 mg/l de fullerène pendant 48 heures, sans que cela provoque de mortalité. Que peut-on en conclure sur les effets des nanoparticules de fullerène ? Beaucoup critique le protocole expérimental pour son

absence de répliquas et l'utilisation d'un solvant sur le fullerène, qui pourraient modifier les propriétés et la toxicité des nanoparticules considérées. D'autant plus que d'autres études tentent à prouver que le solvant utilisé n'est pas neutre, et fausse donc les résultats.

On ne peut ainsi rien conclure, mais les études sur le sujet tendent à se multiplier (**AFSSET., juillet 2006., LM., 2007., Witschger, O., Fabries, JF., 2005**).

Chapitre II :
La toxicité de trichlorure
d'antimoine

I. Généralité sur l'antimoine :

1) Définition de l'antimoine :

L'antimoine a pour symbole Sb. Cet élément, de numéro atomique $Z = 51$, de masse atomique $M = 121,76$, qui appartient au groupe Vb du tableau périodique, donc l'antimoine est un corps simple, intermédiaire entre les métaux et les non-métaux. En effet, l'antimoine est considéré comme un corps semi-métallique ou métalloïdique de valence 3 ou 5, qui existe sous plusieurs formes allotropiques. Sous sa forme stable, il se présente comme un solide gris argenté à l'éclat métallique, facilement pulvérisable, de densité 6,69, dont le point de fusion est situé à 631 °C, celui d'ébullition à 1 380 °C. C'est un mauvais conducteur de chaleur et d'électricité. Soluble dans l'acide chlorhydrique à froid et dans l'eau régale, il se combine facilement avec les halogènes. Du point de vue chimique, l'antimoine est très stable au contact de l'air et n'est attaqué ni par les acides ni par les bases (FITE, J *et al.*, avril 2004).

Periodic Table of the Elements

The image shows a standard periodic table with color-coded elements. A legend titled "Subcategory in the metal-metalloid-nonmetal trend (color of background)" lists the following categories: Alkali Metals (orange), Alkaline Earth Metals (yellow), Transition Metals (blue), Lanthanides (red), Post-Transition Metals (green), Metalloids (purple), Reactive Nonmetals (light green), Non-metals (light blue), and Noble Gases (dark blue). Another legend indicates physical states: Liquid (blue), Gas (orange), and Solid (grey). The element Antimony (Sb) is located in the 5th period, 15th group, and is circled in red.

Figure 20 :localisation de l'antimoine Sb dans le tableau périodique(Licence Freepik

Premium-fr.freepik.com)

2) Propriétés physique :

L'antimoine est stable à température ambiante où il se présente sous la forme d'un solide gris argenté brillant.

Son abondance moyenne dans la croûte terrestre est de 0,2 ppm, ce qui est comparable avec celle de l'indium et du cadmium mais presque dix fois inférieur à celle de l'arsenic avec qui il est souvent associé (**Audionet CEIS., juillet 2012**).

- Symbole : Sb
- Numéro atomique : 51
- Masse atomique : 121,7
- Densité: 6,70
- Dureté (échelle de Mohs) : 3,0 (\approx calcite)
- Dureté Brinell : 294 Mpa
- Point de fusion : 630,6 °C
- Point d'ébullition : 1587 °C
- Abondance dans la croûte terrestre : 0,2 ppm.

Sous forme métallique, il est cassant, résistant aux attaques acides et s'oxyde en Sb_2O_3 lorsqu'il est chauffé sous atmosphère oxydante. Il ne se ternit pas à température ambiante. Il est mauvais conducteur de chaleur et d'électricité. Finement dispersée dans l'air, la poudre d'antimoine peut être explosive (**ICSC., 2006**).

Il possède deux isotopes stables, ^{121}Sb et ^{123}Sb , présents respectivement à 57,4 et 42,6 %, ainsi que 35 autres radio-isotopes artificiels dont la durée de vie est très courte (demi-vie maximale de 2,75 ans)(**Audion et CEIS., juillet 2012**).

3) Propriétés chimiques :

L'antimoine est rarement sous sa forme native (Sb_0), mais plus souvent sous son degré d'oxydation +III ou +V. Plus d'une centaine de minéraux antimonifères sont recensés :

- Sulfures : La stibine (Sb_2S_3) est la forme la plus répandue. Le pentasulfure d'antimoine (Sb_2S_5) est un composé inorganique obtenu seulement en laboratoire.

- Sulfosels : L'antimoine forme de nombreux sulfosels avec d'autres éléments métalliques, notamment avec le plomb et le cuivre : tétraédrite ((Cu,Fe,Ag,Zn)₁₂(Sb₄S₁₃), jamesonite (Pb₄FeSb₆S₁₄), boulangérite (Pb₅Sb₄S₁₁), bournonite (CuPbSbS₃), semseyite (Pb₉Sb₈S₁₄), berthiériste (FeSb₂S₄), etc.
- Oxydes et oxy-hydroxydes : Les trioxydes d'antimoine, Sb₂O₃, sont les plus communs. Ils se présentent sous la forme de minéraux blancs-gris et cristallisent dans le réseau orthorhombique (valentinite) ou cubique (sénarmontite). La kermésite (Sb₂S₂O) et la livingstonite (HgSb₄O₈) sont de couleur rouge, tandis que l'oxy-hydroxyde d'antimoine, la stibiconite (Sb₃O₆(OH)) a des teintes jaunes.
- Antimoniures : Ces minéraux sont plus rares : breithauptite (NiSb), dyscrasite (Ag₃Sb), sudburyite ((Pd,NiSb).



Figure 21 : Principaux minéraux à antimoine : stibine (18 cm) de Baia Sprie, Roumanie à gauche et valentinite (12 cm) de Jebel Nador, Algérie, à droite (<http://webmineral.brgm.fr>).

L'antimoine est trouvé, par ordre d'importance décroissant, sous forme de stibine (Sb₂S₃), puis de valentinite (Sb₂O₃ orthorhombique), de sénarmontite (Sb₂O₃ cubique) puis de stibiconite (Sb₂O₄.H₂O).

La combustion d'antimoine dégage des fumées toxiques (oxydes d'antimoine : Sb₂O₃, Sb₂O₅). De plus, il réagit violemment avec des oxydants, entraînant des risques d'inflammation et d'explosion (**Audion et CEIS., juillet 2012**).

2. Composés chimiques de l'Antimoine :

Tableau 02 : les composés chimiques de l'antimoine (FITE., avril 2004)

Nom	valence	Organique ou inorganique	Formule chimique
Antimoine	-	Inorganique	Sb
Tartrate potassique d'antimoine (APT)	Pentavalent	Organique	KSbOC ₄ H ₄ O ₆
Tartrate sodique d'antimoine (AST)	Pentavalent	Organique	NaSbOC ₄ H ₄ O ₆
Trioxyde d'antimoine (ATO)	Trivalent	Inorganique	Sb ₂ O ₃
Stibine (hydrure d'antimoine)	Trivalent	Inorganique	SbH ₃
Chlorure d'antimoine	Trivalent	Inorganique	SbCl ₃
Antimonite	Trivalent	Inorganique	Sb(OH) ₃
Antimoniate	Pentavalent	Inorganique	Sb(OH) ₆ ⁻

3. Les dérivés d'antimoine et ses origines :

A. L'origine de l'antimoine :

A l'origine, l'antimoine est un produit qui se trouve naturellement dans les sols : il entre pour 0,001 % dans la composition de l'écorce terrestre et plus précisément, sa concentration dans la croûte terrestre est entre 0,2 et 0,5 mg/kg.

La charge naturelle d'antimoine est de 0,0005-1,1 mg/kg dans les sols et de 0,04-3 µg/L dans les eaux superficielles et souterraines (DVGW., 1985). On a observé une baisse de la fertilité des sols ayant été contaminés par de l'antimoine lors de précipitations.

Dans l'atmosphère, les émissions d'antimoine peuvent être transportées sur de longues distances (FITE *et al.*, avril 2004).

B. Principe de production :

L'antimoine est préparé à partir de son principal minerai, le sulfure Sb_2S_3 appelé *stibine*, nom à partir duquel a été formé le symbole de l'antimoine Sb.

Les principaux producteurs sont la Chine, la Bolivie, la Russie, l'Afrique du Sud, l'Australie, le Canada et la Turquie.

Le minerai est grillé à l'air et l'oxyde Sb_2O_3 formé est réduit par le carbone (FITE *et al.*, avril 2004).

L'antimoine est un sous-produit de fabrication des minerais de plomb et de zinc notamment. Il est extrait principalement par des techniques pyrométallurgiques : conversion du sulfure d'antimoine présent dans le minerai en oxyde, puis réduction, ou grillage partiel du minerai conduisant à la formation d'antimoine métal et de dioxyde de soufre (BISSON *et al.*, avril 2007).

L'hydrure d'antimoine est formé soit par l'action d'acides sur des alliages d'antimoine, soit par réduction de composés d'antimoine, soit par électrolyse de solutions acides ou basiques en utilisant une cathode renfermant de l'antimoine (BISSON *et al.*, avril 2007).

Le trichlorure d'antimoine est obtenu par réaction du chlore avec l'antimoine métal ou par dissolution d'oxydes d'antimoine dans de l'acide chlorhydrique concentré, chaud (BISSON *et al.*, avril 2007).

Le tartrate de potassium et d'antimoine est fabriqué à partir de bitartrate de potassium et d'antimoine métal, en présence d'acide nitrique ou d'oxyde d'antimoine (BISSON *et al.*, avril 2007).

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 halogénés d'antimoine (trichlorure, tribromure ou triiodure), ou par hydrolyse du trisulfure d'antimoine avec de la vapeur surchauffée (BISSON *et al.*, avril 2007).

Le trisulfure d'antimoine peut être préparé par traitement d'une solution de trichlorure d'antimoine avec du sulfure d'hydrogène ou du thiosulfate de sodium, ou en chauffant de

l'antimoine métal ou du trioxyde d'antimoine en présence de soufre (BISSON *et al.*, avril 2007).

- ❖ Ce tableau montre les noms communs de certains composés d'antimoine et les formes qu'ils apparaissent dans la nature :

Tableau 03 : identification et caractérisation de certains composés chimiques de l'antimoine (BISSON *et al.*, avril 2007).

Substance chimique	N° CAS	N° EINECS	Synonymes	Forme physique (*)
Antimoine Sb	7440-36-0	231-146-5	Antimony	solide
Hydruure d'antimoine SbH ₃	7803-52-3	non disponible	trihydruure d'antimoine antimony hydruide antimony trihydruide hydrogen antimonide stibine	gaz
Trichlorure d'antimoine SbCl ₃	10025-91-9	233-047-2	beurre d'antimoine chlorure d'antimoine chlorure antimonieux antimony butter antimony (III) chloride antimonous chloride antimony trichloride	solide cristallisé
Pentasulfure d'antimoine Sb ₂ S ₅	1315-04-4	215-255-5	Antimonic sulfide antimony persulfide antimony red golden antimony sulfide	solide

<p>Tartrate de potassium et d'antimoine</p> <p>$K_2Sb_2(C_8H_4O_{12}) \cdot 3H_2O$</p>	<p>28300-74-5</p>	<p>non disponible</p>	<p>tartrate antimoniopotassique</p> <p>antimony potassium tartrate</p> <p>tartaric acid, antimony-</p> <p>potassium salt tartrated antimony</p>	<p>solide cristallisé ou solide pulvérulent</p>
<p>Trioxyde d'antimoine</p> <p>Sb_2O_3</p>	<p>1309-64-4</p>	<p>215-175-0</p>	<p>oxyde d'antimoine (III)</p> <p>oxyde antimoneux</p> <p>sesquioxyde d'antimoine</p> <p>trioxyde de diantimoine</p> <p>antimonious oxide</p> <p>antimony oxide</p> <p>antimony (3+) oxide</p>	<p>solide cristallisé</p>
<p>Trisulfure d'antimoine</p> <p>Sb_2S_3</p>	<p>1345-04-6</p>	<p>215-713-4</p>	<p>antimonous sulfide</p> <p>antimony sulfide</p> <p>antimony (3+) sulfide</p> <p>antimony sulfide</p> <p>trisulfide</p> <p>diantimony trisulfide</p>	<p>solide cristallisé ou poudre amorphe</p>

4) Caractérisation et media d'exposition :

1 Source de l'antimoine :

L'antimoine est présent naturellement dans la croûte terrestre et les rejets dans l'atmosphère proviennent aussi bien des sources naturelles que des sources anthropiques.

41 % des émissions dans l'air proviennent de sources naturelles : particules de sol transportées par le vent, volcans, aérosols marins, feux de forêts, sources biogéniques (ATSDR., 1992).

Les sources anthropiques de rejet dans l'atmosphère incluent l'industrie des métaux non ferreux (extraction minière, fusion, raffinage) et la combustion du charbon et des ordures.

Les rejets dans l'eau proviennent d'industries liées à la production et à l'utilisation de l'antimoine et de ses composés. Aux USA, les eaux résiduaires des fonderies, de l'industrie de l'émaillage de la porcelaine et de l'industrie des métaux non ferreux présentent des concentrations supérieures à 1 ppm.

2 caractérisation de l'exposition :

La caractérisation de l'exposition est une étape essentielle pour évaluer les risques liés à une substance chimique. En effet, l'exposition caractérise le contact entre l'individu et la substance, et conditionne l'expression d'une éventuelle toxicité. La mesure de l'exposition peut s'effectuer chez l'individu. L'exposition externe est estimée à partir d'appareillages de mesure de l'air inhalé ou de la mesure dans la totalité du régime individuel. Pour estimer les niveaux d'exposition interne des individus, des dosages biologiques peuvent être utilisés. Ils renseignent sur la part absorbée et celle en contact avec l'organisme. Cependant, le plus souvent, l'estimation de l'exposition est collective et externe (FITE *et al.*, avril 2004).

Il faut rappeler que les expositions à l'antimoine peuvent survenir dans différents contextes : dans le milieu professionnel, dans le cas d'un traitement médicamenteux ou par l'exposition environnementale diffuse via l'air, le sol, les aliments ou l'eau. L'exposition à l'antimoine peut s'effectuer par voie orale, respiratoire ou cutanée (ATDSR., 1992). Dans le domaine médical, la voie intramusculaire s'y ajoute. Selon les scénarios, la forme chimique (et donc le potentiel toxique), la voie, la dose et la durée d'exposition sont différentes. Les caractéristiques des individus exposés peuvent aussi varier.

a. Teneur d'exposition : L'exposition humaine peut se faire via l'eau, l'air, les aliments et la poussière urbaine.

1 Teneurs dans l'air :

Les concentrations en l'antimoine dans l'air urbain sont plus élevées que dans l'air non urbain. Cela est dû aux émissions provenant des automobiles et de l'incinération ayant lieu en zones urbanisées.

Voici quelques mesures portant sur la concentration d'antimoine dans différentes villes :

- A Washington DC, des échantillons collectés dans 10 localités ont donné une concentration moyenne d'antimoine comprise entre 1,1 ng/m³ et 3,0 ng/m³.

- Les moyennes, médianes et maximum des concentrations d'antimoine dans les aérosols sur trois sites canadiens au Québec, Ontario et Nova Scotia étaient respectivement : 0,04-0,10, 0,11-0,23, 0,37-2,17 ng/m³ (**Health Canada., 1997**).

Des concentrations de Sb dans l'atmosphère d'environ 0,2 ng/m³ étaient reportées pour les Alpes (**Dams and De Jonge., 1976**). Dans les zones plus densément peuplées en Europe, les valeurs étaient, dans les années 80, comprises entre 0,6 et 32 ng/m³. Depuis, les valeurs peuvent être considérées comme plus basses, car les émissions industrielles ont été significativement réduites par l'introduction de filtres à air. A présent, l'abrasion d'antimoine des freins, pneus, et surfaces de rue et les émissions d'antimoine Sb provenant des pots d'échappement sont les principales sources d'antimoine dans l'air urbain. Par exemple, à Göttingen, ville allemande de taille moyenne, environ 176 kg d'antimoine sont supposés être émis annuellement des différentes sources (**Plessow et al., 1997**).

Les concentrations en antimoine dans l'air sont de l'ordre du ng/m³.

2 Teneurs dans les aliments :

Les concentrations en antimoine dans la viande, le poisson d'eau douce, les céréales, les fruits, les légumes et la volaille semblent être comprises entre 1 et 10 ng/g de poids humide, y compris pour les végétaux cultivés sur les sols contaminés en antimoine (**FSANZ., 2003b., OMS., 2003**). Des concentrations significativement plus élevées ont été mesurées chez des organismes marins.

3 Teneurs dans l'eau :

L'antimoine peut être un contaminant naturel de certaines eaux souterraines (du fait d'une solubilisation depuis le fond géochimique). L'origine géologique explique les fortes teneurs de certaines eaux. Rappelons la présence souvent concomitante d'autres minéraux toxiques comme l'arsenic dans ces eaux souterraines.

Les concentrations d'antimoine dans l'eau sont variables. Par exemple, la concentration en antimoine détectée dans l'eau de surface est comprise dans une fourchette de 0,001 à 9,1 mg/L. Les concentrations sont en général inférieures à 10 µg/L et sont plus proches de 1 µg/L. ces données se basent sur différentes études réalisées au Canada et aux Etats-Unis. De plus, une faible contamination de l'eau est possible lors de

son circuit jusqu'au consommateur, qu'il s'agisse d'eau du robinet ou d'eau embouteillée (Subramanian *et al.*, 1991).

➤ **Eau du robinet :**

L'eau du réseau contient en général de faibles teneurs en antimoine, très inférieures à la limite de qualité européenne fixée à 5µg/L. Santé Canada indique des teneurs moyennes proches de 1µg/L.

Cependant, dans des contextes locaux, et des conditions géologiques particulières, des niveaux élevés en antimoine dans les eaux souterraines peuvent être rencontrés.

L'antimoine est un contaminant présent à de faibles niveaux dans l'eau. Les teneurs en antimoine dans l'eau du réseau d'alimentation des 16 Etats américains utilisés pour l'évaluation sont pour la plupart inférieures à 0,006 mg Sb/L (concentration maximale admissible ou MCL). Seules 3,24 % des mesures étaient supérieures à la MCL (EPA., 2003a).

➤ **Eau en bouteille :**

Les matériaux en plastique servant au conditionnement de l'eau sont susceptibles de contenir de faibles teneurs de trioxyde d'antimoine. Celui-ci peut partiellement migrer dans l'eau. Il existe peu de données sur les teneurs en antimoine dans l'eau embouteillée. Cependant, une étude britannique menée d'octobre 2001 à février 2002 par la FSA, indique que les teneurs en antimoine des eaux embouteillées sont faibles et comparables à celle de l'eau du robinet. En effet, sur les 161 échantillons, réalisés en doublons, l'antimoine n'a été détecté que dans 87 échantillons. Les valeurs les plus fréquentes étaient de 0,3 à 0,5 µg/L et les valeurs extrêmes toujours en dessous de 5 µg/L (FSA., 2004).

Deux mesures permettent d'expliquer ces résultats. D'une part, la sélection des captages exploités, avec une faible teneur initiale en antimoine. D'autre part, l'homologation des matériaux de contact avec l'eau, avec un faible taux de migration, de manière à ce que l'eau soit conforme aux règles de mise sur le marché (EFSA., 2004).

5) Comportement :

A. Dans l'eau :

L'antimoine est peu présent dans les eaux. Ses spéciations ainsi que les phénomènes chimiques et biochimiques qui se produisent dans les eaux sont peu connus (ATSDR.,

1992). Il semble convenu que l'antimoine dans les eaux est principalement présent sous des formes associées à la matière particulaire.

B. Dans les sols :

L'antimoine est présent dans la lithosphère sous forme de sulfures d'antimoine, d'antimonides métalliques ou d'oxydes d'antimoine (Edward *et al.*, 1995).

Plusieurs auteurs sont d'accord pour reconnaître que le comportement géochimique de l'antimoine dans les sols reste peu connu, tout en le rapprochant de celui de l'arsenic (Adriano., 1986., ATSDR., 1992., Kabata., Pendias., 1992., Edwards *et al.*, 1995). Ces mêmes auteurs sont en revanche d'avis partagés sur la plus ou moins grande mobilité de l'antimoine dans les sols.

Quand l'antimoine est présent dans les sols sous forme soluble, il est le plus souvent sous forme d'antimonate (Adriano., 1986., Edwards *et al.*, 1995) (Kabata., Pendias 1992 et Edwards *et al.*, 1995) signalent que l'antimoine est souvent présent sous forme soluble complexée avec les acides humiques du sol, cette forme est très mobile dans l'environnement (Kabata., Pendias., 1992), alors que (Edwards *et al.*, 1995) estiment cette mobilité comme très modérée.

L'antimoine forme des espèces anioniques et son adsorption est plus importante dans des conditions faiblement acides. Cette adsorption est corrélée avec les teneurs en fer, manganèse et aluminium des sols dans la mesure où l'antimoine copécipite avec les oxyhydroxydes de ces éléments (ATSDR., 1992).

C. Dans l'air :

L'antimoine peut être associé à des dépôts de minerai non ferreux, et c'est sous cette forme qu'il est le plus souvent émis dans l'atmosphère (Adriano., 1986., Kabata., Pendias., 1992). En effet, l'antimoine est un métal relativement volatil et sous forme vapeur suite, à un proces de combustion, il se condense sur la matière particulaire en suspension fine dont le diamètre est inférieure au micromètre (ATSDR., 1992).

La demi-vie de l'antimoine dans l'atmosphère est estimée à 1,9 jours, et peut aller jusqu'à 3,2 sur de longues distances depuis son point d'émission.

Les plus fortes concentrations d'antimoine dans l'atmosphère ont été relevées aux alentours de fonderies de cuivre, de zinc ou de plomb (**Adriano., 1986., Kabata ., Pendas., 1992 ; Edwards *et al.*, 1995**).

6) Persistance :

L'antimoine, en tant qu'élément chimique, ne peut pas être dégradé. Cependant il peut être transformé par des facteurs abiotiques ou biotiques.

Dans l'environnement, l'antimoine sera principalement sous les degrés d'oxydation Sb(III) et Sb(V). Ces deux formes peuvent facilement être hydrolysées en Sb(OH)₃ et Sb(OH)₆ respectivement.

D'après les potentiels redox, la forme Sb(V) sera majoritaire en milieu oxygéné tandis que la forme Sb(III) sera préférentiellement retrouvée en milieu anoxique.

Cependant, la forme Sb(III) peut aussi être retrouvée dans les eaux oxygénées, et plus particulièrement dans la zone photique de la colonne d'eau. La présence de la forme Sb(III) dans cette zone a pu être interprétée comme le résultat d'une réduction photochimique (**Cutteret *et al.*, 2001**) ou de l'activité métabolique du phytoplancton (**Benson., 1998**).

L'antimoine peut aussi être méthylié suite à l'action de microorganismes (**Gurleyuk *et al.*, 1997**). L'antimoine sous forme méthylié a été retrouvé dans les eaux de surface (représenté en proportion jusqu'à 10% de l'antimoine dissous), dans les biotes (**Filella *et al.*, 2002**) et dans les émanations gazeuses des boues d'épuration (**Hirner *et al.*, 1994**).

7) Utilisations de l'Antimoine :

L'antimoine est utilisé dans la fabrication d'alliages avec le plomb, l'étain et le cuivre (il augmente la dureté du plomb). Avec l'étain, il est utilisé dans la fabrication du "métal anglais". Avec le plomb et l'étain, il est utilisé dans la fabrication d'alliages antifriction (**BISSON *et al.*, avril 2007**)

Il est également employé dans la fabrication des plaques de plomb des batteries, des plombs de chasse, des semi-conducteurs, des piles thermo-électriques, pour le traitement de surface des métaux et pour le noircissement du fer (**BISSON *et al.*, avril 2007**)

Le pentoxyde d'antimoine est employé comme substance ignifuge pour les textiles.

Le tartrate de potassium et d'antimoine est utilisé comme mordant dans les industries des textiles et du cuir (**BISSON *et al.*, avril 2007**).

Il est également employé comme pesticide contre les limaces et les escargots, comme insecticide utilisé en spray sur les agrumes et les glaïeuls, et comme émétique en cas d'ingestion accidentelle de certains rodenticides (**BISSON *et al.*, avril 2007**)

Le trichlorure d'antimoine est employé comme catalyseur en synthèse organique, pour la fabrication d'autres sels d'antimoine, comme mordant pour les textiles et le cuir, et comme réactif de laboratoire. Il est également utilisé comme lubrifiant pour les matières plastiques.

En solution, il permet le bronzage de l'acier, le mordantage du cuir, le noircissement du zinc. Il entre dans la fabrication des laques pour bois (**BISSON *et al.*, avril 2007**)

Le trioxyde d'antimoine est employé comme ignifugeant pour les textiles et les matières plastiques, comme opacifiant pour les verres, les céramiques et les émaux, comme pigment pour les peintures et comme catalyseur chimique. Il est également utilisé dans la fabrication de sels d'antimoine (**BISSON *et al.*, avril 2007**)

Le trisulfure d'antimoine est utilisé dans la fabrication de feux de Bengale, d'explosifs, de bombes fumigènes, de balles traçantes, d'allumettes. Il est également employé dans la fabrication d'autres sels d'antimoine, de pigment vermillon ou jaune et de verre rouge rubis. Il constitue le matériau de départ pour la production d'antimoine.

Les utilisations de l'antimoine et de ses dérivés sont requis dans différents domaines qui ne correspondent pas à des tonnages de production identique. **L'HSDB., 2005** donne une répartition typ, de l'utilisation de l'antimoine, sur le marché des USA, pour l'année 1985 : les retardateurs de flamme représentent 85 % de la production, les transports (batteries incluses) 10 %, la fabrication des verres et céramiques 10%, la synthèse de produits chimiques 10 % et autres 10(**BISSON *et al.*, avril 2007**).

1. Usages industriels :

Les utilisations de l'antimoine sont principalement industrielles.

L'antimoine est utilisé dans la technique des semi-conducteurs et des appareils de reproduction électrostatique. Il est encore employé dans la construction des cathodes photoémissoives avec le césium, ainsi que dans les cellules photoconductrices utilisées comme

détecteurs de rayonnement infrarouge. L'électrode d'antimoine, indicatrice des ions H^+ ; (mesure du pH) est constituée du couple Sb, Sb_2O_3 .

Sa principale application reste la production d'alliages, en particulier avec le plomb, auquel il confère de la dureté (plaques d'accumulateurs, tubes résistants à la corrosion), l'étain (ustensiles dits «en métal anglais»), ou les deux (caractères d'imprimerie, alliages antifriction avec le cuivre en plus). Ces alliages sont aussi utilisés pour la production de tissus ignifuges, de caoutchouc et de matières plastiques, de verre et de céramique, d'allumettes, d'explosifs, de compositions pyrotechniques et de produits pharmaceutiques (FITE *et al.*, avril 2004).

- Pesticides : $K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot 5H_2O$ (tartrate de potassium et d'antimoine hydraté) est utilisé pour attirer et tuer les guêpes et les mites ainsi que pour protéger les agrumes en saison humide.
- Lubrifiants : Sb_2S_3 entre à hauteur de 15 % dans la composition des lubrifiants des disques et plaquettes de frein afin d'augmenter leur stabilité. Ce sulfure peut également être ajouté aux lubrifiants à base de MoS_2 afin de réduire les coefficients de friction.
- Le jaune de Naples, également appelé jaune antimoine, est un pigment formé à partir d'antimoniate de plomb ($Pb_3(SbO_4)_2$). Allant du jaune soufre au jaune rosé, il est principalement utilisé dans les poteries où il est associé au rutile. Cependant, en raison de sa toxicité, d'autres pigments lui sont souvent préférés ; En 2005, la consommation mondiale d'antimoine sous forme d'oxydes dans les verres et les céramiques était estimée entre 20 et 25 kt (Audion., CEIS., juillet 2012)



Figure 22 : Trois teintes de Jaune de Naples commercialisées par l'allemand Kremer Pigmente(www.kremer-pigmente.com)

2. Usages thérapeutiques :

Les propriétés thérapeutiques de l'antimoine sont connues depuis très longtemps. Du XVII^e siècle date «le char triomphal de l'antimoine du frère Basile Valentin», et Glauber, vers la même époque, parle de «panacée antimoniale». L'antimoine et la plupart de ses

composés étant toxiques, ce «poison» abusivement utilisé fut interdit dès 1603 par la Faculté de médecine de Paris. Actuellement les dérivés minéraux de l'antimoine sont utilisés comme expectorants. Les sels organiques sont efficaces dans le traitement des leishmanioses et des bilharzioses (FITE *et al.*, avril 2004).

Produits pharmaceutiques : Ce même composé antimonieux est utilisé dans le traitement de maux d'estomac et de la leishmaniose (parasitose cutanée ou viscérale transmise par certaines mouches) (Audion., CEIS., juillet 2012).

08)Rejets de l'antimoine et ses composés dans l'environnement :

a. Rejets dans l'air :

Les rejets dans l'atmosphère sont le résultat de sources naturelles et anthropogéniques. (ATDSR., 1992).

Nriagu (1989) a estimé que 41% des émissions de Sb dans l'air proviennent de sources naturelles : 32,5 % des particules du sol propagées par le vent, 29,6 % des volcans, 23,3 % des jets de sel de mer, 9,2 % des feux de forêts et 12,1 % des sources biologiques.

Les rejets de Sb provenant des sources anthropogéniques vers l'atmosphère incluent l'exploitation non ferreuse du métal, la fonte en métal non ferreux (fonderies de plomb et de cuivre) et raffinage primaires et secondaires (Crecelius *et al.*, 1984), la combustion de charbon (Gladney and Gordon., 1978), les industries dont l'énergie thermique provient de la combustion de fioul lourd et les incinérateurs (Greenberg *et al.*, 1978).

Les industries qui contribuent pour la majeure partie aux dégagements de Sb dans l'atmosphère sont celles qui produisent de la Sb et du trioxyde d'antimoine (ATO).

En général, différentes études ont montré que la fonderie de métaux apporte une double contribution, voire plus, aux émissions atmosphériques par rapport aux autres sources.

Cependant, il ne faut pas oublier les incinérateurs de déchets. Une étude sur les émissions de deux incinérateurs municipaux à Washington DC, a montré que les incinérateurs de déchets peuvent expliquer la majeure partie d'antimoine dans les aérosols urbains (Greenburg *et al.*, 1978).

De plus, l'antimoine est un composant des munitions et par conséquent peut être émis pendant la décharge des armes à feu. Cette source d'émissions est négligeable. Cependant,

dans certains cas particuliers où l'utilisation d'armes à feu est importante, surtout en intérieur, cette source peut prendre de l'importance.

Les rejets dans l'atmosphère d'origine industrielle ne sont pas seulement dus à l'antimoine, mais aussi à ses composés. Par exemple, la stibine peut être produite lors du processus de fabrication des batteries au plomb. Durant le processus de fabrication, un courant électrique traverse les plats de batterie réduisant l'oxyde plomb en plomb sur le pôle négatif de la pile et oxydant le PbO en PbO₂ au pôle positif. Le H₂ est alors rejeté, réagissant avec l'antimoine pour former de la stibine (**Jones et Gamble., 1984**).

b. Rejets dans l'eau

L'antimoine peut s'introduire dans l'environnement aquatique de différentes façons :

- par l'érosion normale des roches,
- par l'écoulement des sols,
- par les effluents des exploitations, et par les opérations de fabrication, des décharges industrielles et municipales. La plupart de l'antimoine en milieu aquatique est associé à la matière particulaire.

Selon des études américaines réalisées par le Toxic Release Inventory, les rejets de l'antimoine dans l'eau sont beaucoup moins importants que ceux dans l'air (**ATDSR., 1992**).

L'eau souterraine et de surface comprend de l'antimoine dont la concentration varie entre 0,1 et 0,2 µg/L, et approximativement 7000 t d'antimoine sont annuellement transportées vers les océans. Les concentrations en antimoine marin sont d'environ 0,15 µg/L. Dans les eaux naturelles, les concentrations d'antimoine ne devraient pas significativement être plus élevées, excepté dans les zones affectées par le drainage acide des mines (**OMS., 2003**).

Les formes solubles de Sb tendent à être tout à fait mobiles dans l'eau, tandis que des espèces moins solubles sont adsorbées sur l'argile ou des particules et des sédiments de sol, où elles sont principalement liées au fer et à l'aluminium extractibles (**Crecelius et al., 1975**).

L'émission d'antimoine dans l'environnement humain apparaît être exclusivement le résultat de l'activité humaine avec l'émission du trioxyde d'antimoine formant la source la

plus importante. L'ATO est émis par du charbon brûlant, ou avec des cendres volantes provenant des minerais fondus contenant de l'antimoine (Nriagu et Pacyna., 1988).

Les eaux usées domestiques sont également une source potentielle d'antimoine dans les voies d'eaux. Certaines études ont montré que l'antimoine n'est pas très bien éliminé dans les installations d'eaux usées, et certains rejets provenant de ces équipements peuvent contribuer aux rejets d'antimoine dans l'eau (Aulenbach *et al.*, 1987., EPA., 1981).

c. Rejets dans les sols :

Une grande partie de l'antimoine rejeté dans l'environnement est rejetée dans la terre. Selon le TRI (1989), 93 % des rejets d'antimoine dans l'environnement proviennent des rejets de Sb dans les sols par les industries produisant, fabriquant ou utilisant l'antimoine.

Les industries qui rejettent la plus grande quantité d'antimoine sont les fonderies qui produisent de l'antimoine et du trioxyde d'antimoine. Beaucoup de ces rejets sont des scories, c'est à dire des résidus de l'opération de fonte.

Les autres rejets dans la terre incluent les boues provenant des stations d'épuration et le lixiviat des déchets municipaux mis en décharge (FITEet *al.*, avril 2004).

II. Le Trichlorure d'Antimoine :

Le trichlorure d'antimoine, $SbCl_3$, est connu depuis longtemps, ayant été préparé par Basil Valentine en distillant un mélange de trisulfure d'antimoine et de chlorure mercurique; on a pensé à un moment que la substance était un composé de mercure, mais Glauber a réfuté cela en 1648. Que le trichlorure est décomposé par l'eau était connu de Basil Valentine, tandis que l'oxychlorure produit a été appelé par Paracelsus mercurius vitae, dans la croyance il était lié au mercure. À la fin du XVI^e siècle, le trichlorure (probablement mélangé à de l'oxychlorure) a été introduit dans les préparations médicinales par Victor Algarotus de Vérone, sous le nom de pulvis angelicus (Antimony.atomistry.com)

1 Définition :

- **Synonyms:** Antimonous Chloride, Antimony chloride, Antimony butter, Butter of antimony, Trichlorostibine.

Le trichlorure d'antimoine est un composé chimique moléculaire de formule brute $SbCl_3$. C'est un solide mou sans couleur qui était connu comme beurre d'antimoine par les alchimistes. Il a

une odeur forte, et, au contact de l'eau, il s'hydrolyse formant de l'oxychlorure et dégageant du chlorure d'hydrogène. Ainsi, les échantillons de SbCl_3 doivent être protégés de l'humidité (David *et al.*, 2009). Ainsi, les échantillons de SbCl_3 doivent être protégés de l'humidité :

$\text{SbCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SbOCl} + 2\text{HCl}$ forme des complexes avec le chlore par exemple : SbCl_5 (fiche(s) de sécurité du Programme International sur la Sécurité des Substances Chimiques., 9 mai 2009)

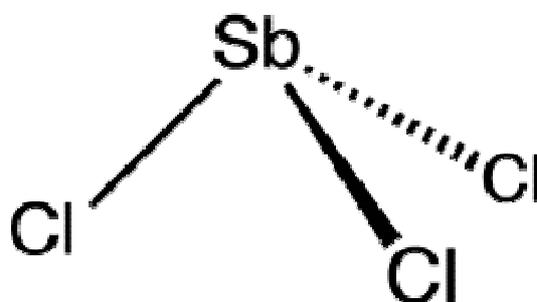


Figure 23 : Structure de SbCl_3 (Smokefoot., 1 novembre 2007)

- ❖ Le trichlorure d'antimoine se cristallise dans une structure orthorhombique de groupe d'espace Pnma ($a = 8,111 \text{ \AA}$, $b = 9,419 \text{ \AA}$ et $c = 6,313 \text{ \AA}$). Les atomes d'antimoine occupent les positions de Wyckoff 4c ($x = 0.490$, $z = 0.475$) et les atomes de chlore les positions 4c ($x = 0.072$ et $z = 0.669$) et 8d ($x = 0.176$, $y = 0.071$ et $z = 0.134$), formant des pyramides SbCl_3 4. (Lipka., 1979).

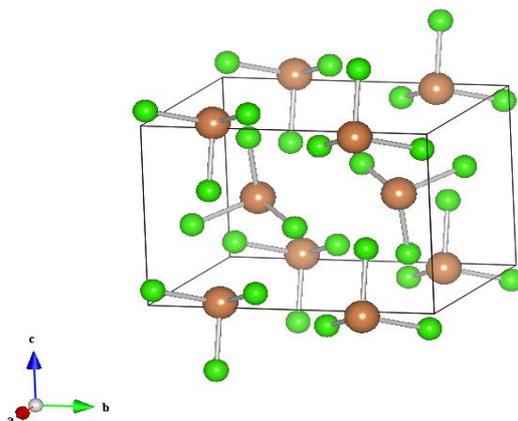


Figure 24 : Structure cristalline de SbCl_3 mettant en évidence les pyramides SbCl_3 (Appl., 2008.,)



Figure 25 : trichlorure d'antimoine (NIHON SEIKO CO, LTD).

- o **Tableau 04 :** identification de SbCl_3 (Centre Anti-Poison pour le Québec., 20 octobre 2014).

Nom chimique	Trichlorure d'antimoine.
Nom commercial ou semblable	Antimony trichloride, Trichlorure d'antimoine (III), Antimonous chloride, Antimony (III) chloride , Trichlorostibine , Beurre d'antimoine
Formule chimique	SbCl_3

Poids moléculaire	228,11
Numéro MAT	AR-0161
Identification N.I.P.	UN1733
Classement Merck Index	12,748
CLASSIFICATION SIMDUT	Classification non disponible.

2 Propriétés physicochimiques :

- Masses incolores, fumantes, cristallines, caustiques, molles. (D'où anciennement Beurre d'Antimoine), qui fondent à 73 ° C et bouillent à 223 ° C et qui absorbe l'eau de l'air et est déléscible (**Chlorates.exrockets.com**).
- Le trichlorure d'antimoine est soluble dans l'acide chlorhydrique ; si cette solution ou trichlorure d'antimoine solide est traité avec beaucoup d'eau, on obtient un précipité cristallin blanc d'oxychlorure d'antimoine, SbOCl. Cela s'appelait autrefois la poudre d'Algarot (**Chlorates.exrockets.com**).
- Il contient différentes quantités de Trioxyde d'Antimoine selon le mode de préparation : $2\text{SbCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl}$ ou $\text{SbCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{SbOCl} + 2\text{HCl}$ (**Chlorates.exrockets.com**).
- Le sulfure était couramment utilisé car la forme brute était obtenue directement à partir du minerai, les oxydes sont beaucoup plus courants aujourd'hui (**Chlorates.exrockets.com**).
- L'acide chlorhydrique doit être assez fort. Une préparation plus moderne vous permet de concentrer la solution, d'ajouter de l'acide chlorhydrique concentré (35%) et de la distiller (**Chlorates.exrockets.com**).
- Le HCl élimine l'eau restante sous forme d'azéotrope à 20%, l'excès de HCl empêche le SbCl_3 de s'hydrolyser (**Chlorates.exrockets.com**).
- Le SbCl_3 peut également être fabriqué à partir du métal et du chlore gazeux (**Chlorates.exrockets.com**).

Tableau 05 : caractéristiques physiques et chimiques (Centre Anti-Poison pour le Québec., 20 octobre 2014).

État physique	Solide.
Apparence et odeur Limite de détection olfactive	Cristaux déliquescents et incolores.
Densité	3.14
Point de fusion	73.4°C
Point d'ébullition	220.3°C
Pression de la vapeur Densité spécifique de la vapeur	1.0 mm @ 49.2°C (subl.)
Solubilité	Réagit violemment avec l'eau (taux de solubilité 10% à 25°C). Soluble dans l'alcool, le benzène et le
Taux d'évaporation Coefficient H2O / Huile Pourcentage de volatilité pH	chloroforme.

- o **Tableau 06** : Stabilité et réactivité (Centre Anti-Poison pour le Québec., 20 octobre 2014).

Substances incompatibles	Les bases fortes, l'aluminium, les métaux alcalins, l'eau, la chaleur et l'humidité.
Produits de décomposition dangereux	Vapeurs toxiques de chlorure d'hydrogène.
Polymérisation dangereuse	Non.
Conditions d'instabilité	Ce produit absorbe rapidement l'humidité de l'air.

- Dans la phase gazeuse, SbCl_3 est pyramidal avec un angle Cl-Sb-Cl de $97,2^\circ$ et une longueur de liaison de 233 pm. (Wells., 1984) ; Dans SbCl_3 , chaque Sb a trois atomes de Cl à 234 pm montrant la persistance de l'unité moléculaire SbCl_3 , mais il y a encore cinq atomes de Cl, deux à 346 pm, un à 361 pm et deux à 374 pm. Ces huit atomes peuvent être considérés comme formant un prisme trigonal bicapé. Ces distances peuvent être comparées à BiCl_3 qui a trois voisins proches à 250 pm, deux à 324 pm et trois à une moyenne de 336 pm. Le point à noter ici est que les huit voisins proches de Bi sont plus proches que les huit voisins les plus proches de Sb, ce qui démontre la tendance de Bi à adopter des nombres de coordination plus élevés (Wells., 1984)(Greenwood., Earnshaw.,1984).

Préparation :

- Le trichlorure d'antimoine est préparé par réaction du chlore avec de l'antimoine, du tribromure d'antimoine, du trioxyde d'antimoine ou du trisulfure d'antimoine. Il peut également être préparé en traitant le trioxyde d'antimoine avec de l'acide chlorhydrique concentré
- Le trichlorure d'antimoine est le plus commodément préparé par l'action d'acide chlorhydrique concentré sur le trisulfure d'antimoine; lorsque tout le sulfure d'hydrogène s'est dégagé, le résidu est distillé; Après avoir rejeté le premier distillat, qui contient la plupart des impuretés volatiles, le distillat final est recueilli sous la forme d'une masse pâteuse blanche de trichlorure d'antimoine
- De nombreuses réactions chimiques conduisant à la formation de trichlorure d'antimoine ont été décrites. Il peut être obtenu à partir d'antimoine métallique par action du chlore, des chlorures d'acide, du chlorure de magnésium et d'autres chlorures métalliques. L'acide chlorhydrique, exempt d'air, n'attaque pas l'antimoine, mais en présence d'air, le trichlorure d'antimoine se forme lentement ; L'action est accélérée par la présence d'un peu d'acide nitrique
- Le trioxyde d'antimoine est transformé en trichlorure par l'action du chlore, des chlorures de non-métaux et par dissolution dans l'acide chlorhydrique. Le pentoxyde d'antimoine réagit d'une manière quelque peu similaire
- A partir du trisulfure d'antimoine, le trichlorure peut être obtenu par action du chlore, du chlorure d'hydrogène (soit sous forme gazeuse soit en solution comme décrit ci-dessus), du chlorure de thionyle, du chlorure de sulfuryle et du chlorure d'ammonium.

L'acide chlorhydrique concentré réagit avec le pentasulfure d'antimoine avec formation du trichlorure. Il est intéressant de noter que le trichlorure a également été obtenu par distillation d'un mélange de sulfate d'antimoine et de chlorure de sodium.

- Le pentachlorure d'antimoine est réduit en trichlorure par chauffage avec de l'antimoine
- La stibine peut être convertie en trichlorure d'antimoine par l'action du chlore ou du pentachlorure de phosphore
- Une solution pure de trichlorure d'antimoine peut être préparée en dissolvant de l'oxychlorure d'antimoine dans de l'acide chlorhydrique ; les cristaux peuvent être obtenus par évaporation d'une solution du trichlorure dans le sulfure de carbone ou dans le chlorure de sulfuryle, par sublimation du trichlorure dans un courant de dioxyde de carbone, et par solidification après fusio (**atmomistry .com., 2008_2020**).
- Le trichlorure d'antimoine peut exister sous trois modifications cristallines distinctes avec des points de transition à 65 ° C et 69,5 ° C respectivement. La modification stable à la température ordinaire se cristallise dans le système rhombique, formant des cristaux incolores, transparents, prismatiques ou octaédriques. Sa densité à 25 ° C est de 3,14. Son volume moléculaire (calculé à partir de la densité à -194 ° C et du coefficient de dilatation) est de 68,5. Il fond à 73,4 ° C, formant une huile incolore ou jaunâtre. L'existence du premier point de transition légèrement en dessous du point de fusion est indiquée lorsque la substance est chauffée progressivement, car, au voisinage du point de fusion, les cristaux se transforment en une poudre lourde. La chaleur latente de fusion est de 3 030 grammes-calories par mole (**atmomistry .com., 2008_2020**). La densité du liquide et la tension superficielle (σ), à différentes températures, sont les suivantes :

Tableau 07 : La densité du liquide et la tension superficielle (σ) à différent température.

Temperature, ° C. Density	109.5	127.5	148.5	166.5
(D_4^t)	2.599	2.558	2.511	2.471
σ (dynes per cm.)	44.51	41.84	39.43	37.38

La solubilité de SbCl₃ :

La solubilité du trichlorure d'antimoine dans l'eau et l'effet de la température sur la solubilité sont les suivants :

Tableau 08 : La solubilité du trichlorure d'antimoine dans l'eau et l'effet de la température sur la solubilité.

Temperature, ° C	0	15	20	25	30	35	40	50	60	72
Solubility (Grams SbCl ₃ in 100 grams water)	601.1	815.8	920.8	988.1	1068	1152	1368	1917	4531	∞

- Le trichlorure est soluble dans de nombreux autres solvants, y compris l'éther, le sulfure de carbone, l'alcool absolu, l'acétone, le chloroforme et, dans une certaine mesure, le cyanogène liquide. Il est insoluble dans le tétrachlorure de carbone. ([atomistry .com.](http://atomistry.com), 2008_2020).

3 Les réactions de trichlorure d'antimoine avec d'autres molécules :

- La réaction entre le trichlorure d'antimoine et l'hydrogène a été étudiée en faisant passer un courant d'hydrogène à raison de deux litres par heure sur le chlorure. Au moyen d'un transformateur, une pression de 15 000 volts a été appliquée à la chambre de réaction et un miroir d'antimoine a été obtenu.
- Il est indiqué que le trichlorure absorbe l'oxygène lorsqu'il est exposé à l'air; certes, il se délique rapidement à l'air, formant un liquide trouble, tandis qu'une solution de trichlorure d'antimoine dans l'acide chlorhydrique absorbe facilement les oxygènes. L'oxydation se produit sous l'influence de la lumière du soleil et il est suggéré qu'un peroxyde se forme à un stade intermédiaire.
- Comme déjà indiqué, le trichlorure se dissoudra dans une quantité minimale d'eau sans décomposition, mais si la proportion moléculaire de H₂O à SbCl₃ dépasse 2 à 1, il se forme des oxychlorures dont les compositions dépendent de la température et de la concentration ([atomistry.com.](http://atomistry.com), 2008_2020)
- Le fluor déplace le chlore du trichlorure d'antimoine, l'action étant vigoureuse.

- L'examen thermique du système $\text{SbCl}_3\text{-Cl}_2$ indique la présence d'un composé, $\text{SbCl}_3.2\text{Cl}_2$, qui gèle à $-81,5^\circ\text{C}$. Il se forme également du pentachlorure d'antimoine. Avec le chlorure de nitrosyle, le composé $\text{SbCl}_5.\text{NOCl}$ a été obtenu. Aucun composé de trichlorure d'antimoine avec du brome n'est indiqué par examen thermique (**atmomistry .com.,2008_2020**).
- Le trichlorure d'antimoine se décompose lorsqu'il est chauffé avec du soufre, du trisulfure d'antimoine gris, Sb_2S_3 , se forme; une solution du trichlorure dans l'acide chlorhydrique n'est cependant pas affectée lorsqu'elle est chauffée avec du soufre.
- Le sulfure d'hydrogène réagit avec la vapeur de trichlorure d'antimoine pour former du trisulfure d'antimoine; des cristaux brun rougeâtre de thiochlorure d'antimoine, SbSCl , sont également formés par cette réaction à une température légèrement inférieure. Le trisulfure d'antimoine amorphe est précipité lorsque du sulfure d'hydrogène est passé à travers une solution de trichlorure d'antimoine dans l'acide chlorhydrique à laquelle de l'acide tartrique a été ajouté; en l'absence d'acide tartrique, il se forme un thiochlorure. La précipitation peut également être effectuée à partir d'une solution ammoniacale contenant de l'acide tartrique, mais pas à partir d'une solution dans l'acétone. Le trichlorure d'antimoine se dissout dans le sulfure d'hydrogène liquide, la solution possédant une conductivité appréciable; les propriétés de cette solution suggèrent la formation de composés complexes de trichlorure d'antimoine et de sulfure d'hydrogène.
- L'acide sulfurique concentré a très peu d'action dans le froid, mais en se réchauffant, du sulfate d'antimoine se forme avec dégagement de chlorure d'hydrogène. Lorsqu'un mélange d'acide sulfurique et d'une solution de trichlorure d'antimoine dans l'acide chlorhydrique est distillé, l'acide chlorhydrique distille en premier, suivi du trichlorure d'antimoine; quand enfin l'acide sulfurique distille, on ne trouve pas d'antimoine dans le distillat, il y a un résidu de sulfate d'antimoine. Cependant, par des distillations répétées, il est possible d'obtenir tout l'antimoine sous forme de trichlorure. (**atmomistry .com., 2008_2020**).
- Lorsqu'on laisse refroidir une solution de trisulfure d'antimoine dans du trichlorure d'antimoine bouillant, un composé double, $\text{SbSCl}.7\text{SbCl}_3$, se sépare sous la forme de prismes rhombiques jaunes, transparents. Cette substance est déliquescence et se décompose facilement par chauffage ou par addition d'eau. (**atmomistry .com., 2008_2020**).

- Un certain nombre de composés de trichlorure d'antimoine avec des sulfures d'alkyle et avec des sulfures d'alkyle et des halogénures ont été préparés soit en chauffant les composants dans un tube scellé à 90 ° à 120 ° C, soit en les chauffant doucement dans des proportions calculées sous un condenseur à reflux. . L'ammoniac réagit avec le trichlorure d'antimoine fondu pour former deux ammoniacés, à savoir $\text{SbCl}_3 \cdot \text{NH}_3$, dont tout l'ammoniac peut être éliminé par chauffage, et $\text{SbCl}_3 \cdot 2\text{NH}_3$, une substance cristalline blanc jaunâtre qui est stable et volatile. Le premier de ces derniers est beaucoup moins déliquescent que le trichlorure. A partir de ces composés, les sels doubles correspondants $\text{SbCl}_3 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ et $\text{SbCl}_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ peuvent être formés par l'action de l'acide chlorhydrique. Un tri-ammoniate, $\text{SbCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$, a été préparé par action d'ammoniaque sur une solution de trichlorure d'antimoine dans l'acétone. C'est un solide blanc, stable à l'air; en chauffant, il perd de l'ammoniac. Plus récemment, cependant, il a été montré que lorsqu'elle est traitée avec de l'ammoniac liquide, une molécule de trichlorure d'antimoine absorbe plutôt que trois molécules d'ammoniac sans paraître former un ammoniate défini. Avec l'ammoniac liquide, en fait, le trichlorure d'antimoine donne un composé jaune auquel la formule $\text{Sb}(\text{NH})\text{Cl}$ a été attribuée. Lors d'un traitement supplémentaire, un nitrure orange, SbN , est obtenu. (atmomistry .com., 2008_2020).
- Lorsque du cyanate de potassium est ajouté à une solution aqueuse de trichlorure d'antimoine, un précipité cristallin d'acide antimonique est obtenu. (atmomistry .com., 2008_2020).

4 Les Composés et les complexes :

Lorsqu'un courant de chlorure d'hydrogène est passé dans une solution aqueuse saturée de trichlorure d'antimoine à 0 ° C, jusqu'à ce qu'il ne soit plus absorbé de gaz, on obtient un composé $2\text{SbCl}_3 \cdot \text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sous forme de cristaux déliquescents fondant à 16 ° C. Il perd du chlorure d'hydrogène en chauffant.

De nombreux sels doubles avec des chlorures des métaux des groupes I, II et III ont été décrits, parmi lesquels:

- $2\text{LiCl} \cdot \text{SbCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et $2\text{LiCl} \cdot \text{SbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
- $\text{NaCl} \cdot \text{SbCl}_3$. Il est possible que des complexes, donnant des ions de H_3SbCl_6 , se forment également lorsque le trichlorure d'antimoine est dissous dans des solutions de chlorure de sodium.

- $2\text{KCl}\cdot\text{SbCl}_3$, dimorphe, cristallisant dans les systèmes hexagonal⁵ et monoclinique. Les cristaux de ce dernier système ont les éléments suivants: $a: b: c = 0,7241: 1: 0,7222$; $\beta = 111^\circ 3'$. Une forme hydratée, $2\text{KCl}\cdot\text{SbCl}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a également été décrite. $2\text{KCl}\cdot\text{SbCl}_3\cdot\text{SbOCl}$, cristaux prismatiques du système monoclinique.
- $\text{KBr}\cdot\text{SbCl}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, octaèdres jaune vif; $3\text{KBr}\cdot 2\text{SbCl}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, cristaux rhombiques jaune vif; $3\text{KBr}\cdot\text{SbCl}_3\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, cristaux jaunes du système tétragonal: $a: c = 1: 0,7629$.
- $\text{RbCl}\cdot 2\text{SbCl}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, cristaux longs et incolores (M.pt. 77°C) du système monoclinique: $a: b: c = 1,699: 1: 0,820$; $\beta = 90^\circ 31\frac{1}{2}'$. $\text{RbCl}\cdot\text{SbCl}_3$, cristaux incolores (pas de M.pt. défini), système monoclinique: $a: b: c = 1,732: 1: 1,085$; $\beta = 114^\circ 26'$. $3\text{RbCl}\cdot 2\text{SbCl}_3$, cristaux jaune pâle, système rhomboédrique trigonal: $a: c = 1: 0,5625$; $\alpha = 110^\circ 54'$. $2\text{RbCl}\cdot\text{SbCl}_3\cdot\text{SbOCl}$.
- $3\text{CsCl}\cdot 2\text{SbCl}_3$, cristaux prismatiques blancs ou jaune pâle. $\text{BaCl}_2\cdot\text{SbCl}_3\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, cristaux fins en forme d'étoile. $\text{CaCl}_2\cdot\text{SbCl}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, gros cristaux tabulaires incolores, probablement du système triclinique.
- $\text{MgCl}_2\cdot 2\text{SbCl}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ et $\text{MgCl}_2\cdot\text{SbCl}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
- $\text{BeCl}_2\cdot\text{SbCl}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{BeCl}_2\cdot\text{SbCl}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.
- $3\text{TlCl}\cdot\text{SbCl}_3$, écailles jaune clair.
- $17\text{CdCl}_2\cdot\text{SbCl}_3\cdot 18\text{H}_2\text{O}$, relativement stable, incolore; $17\text{CoCl}_2\cdot\text{SbCl}_3\cdot 32\text{H}_2\text{O}$, violet; $\text{AlCl}_3\cdot 3\text{SbCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, très hygroscopique, instable (**atmistry.Com., 2008_2020**).

5 L'usage de trichlorure :

- SbCl_3 est un réactif pour détecter la vitamine A et les caroténoïdes associés dans le test Carr-Price. Le trichlorure d'antimoine réagit avec le caroténoïde pour former un complexe bleu qui peut être mesuré par colorimétrie.
- Le trichlorure d'antimoine a également été utilisé comme adultérant pour renforcer l'effet louche dans l'absinthe. Il a été utilisé dans le passé pour dissoudre et enlever les bouts de corne des veaux sans avoir à les couper.
- Il est également utilisé comme catalyseur pour les réactions de polymérisation, d'hydrocraquage et de chloration ; comme mordant ; et dans la production d'autres sels d'antimoine. Sa solution est utilisée comme réactif analytique pour le chloral, les aromatiques et la vitamine A (**Patnaik., Handbook of Inorganic Chemicals. McGraw-Hill**)
- Il a une utilisation très potentielle comme catalyseur acide de Lewis dans la transformation organique synthétique.

- Une solution de trichlorure d'antimoine dans du sulfure d'hydrogène liquide est un bon conducteur, bien que ses applications soient limitées par la très basse température ou la pression élevée requise pour que le sulfure d'hydrogène soit liquide (**Wilkinson, John., 1931**)
- est employé comme catalyseur en synthèse organique, pour la fabrication d'autres sels d'antimoine, comme mordant pour les textiles et le cuir, et comme réactif de laboratoire. Il est également utilisé comme lubrifiant pour les matières plastiques.
- En solution, il permet le bronzage de l'acier, le mordantage du cuir, le noircissement du zinc. Il entre dans la fabrication des laques pour bois(**BISSON *et al.*,avril 2007**).

6 La toxicité de SbCl3 :

a. Le danger de SbCl3 sur la santé :

Tableau 09 : mention les risques de SbCl3 sur la santé (**Centre Anti-Poison pour le Québec., 20 octobre 2014**).

Premières voies d'absorbtion	Inhalation, la peau et les yeux.
Valeur limite d'exposition	0.5 mg/m ³
<p>Effets de l'exposition aigue :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Yeux - Peau - Respiration <p>Ingurgitation</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Irritation sévère et brûlure pouvant entraîner des lésions oculaires permanentes. ▪ Irritation sévère et dermatite, Brûlures immédiates si la peau est humide. ▪ Irritation des muqueuses et des voies respiratoires. Troubles nerveux, douleurs dans la poitrine, toux, dyspnée, maux de tête, vertiges, confusion, nausées et vomissements. <p>NOTE: les vapeurs de décomposition sont fortement irritantes et peuvent entraîner un œdème pulmonaire.</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Irritation et brûlures de la bouche, de la gorge, de l'œsophage, de l'estomac et de la paroi abdominale. Dysphagie, douleurs abdominales, crampes, diarrhées, méléna, maux de tête, vertiges, sudation, salivation, soif intense, convulsions, nausées et vomissements.

<p>Effet de l'exposition chronique</p>	<p>Sensation brulure, dermatite, conjonctivite, lésions aux poumons, douleurs dans la poitrine, toux, dyspnée, laryngite, maux de tête, vertiges, confusion, irritabilité, sudation, salivation, soif intense, fatigue, perte de poids et perte d'appétit, nausées et vomissements. L'exposition prolongée à ce produit est susoeptible d'entraîner des effets embryotoxiques chez l'humain.</p>
---	--

b. Effets toxiques sur la reproduction :

Des études en laboratoire ont démontré que l'exposition chronique au trichlorure d'antimoine peut entraîner des effets embryotoxiques chez l'humain (RTECS# CC4900000).

c. Risque d'incendie et d'explosion :

Tableau 10 : les risques en cas d'incendie et d'explosion (Centre Anti-Poison pour le Québec., 20 octobre 2014).

<p>Inflammabilité</p>	<p>non</p>
<p>Conditions d'allumage</p>	<p>Ne jamais utiliser d'eau.</p>
<p>Agents d'extinction</p>	<p>Utiliser l'agent d'extinction convenant aux conditions environnantes du feu.</p>
<p>Émanations dangereuses – combustion Sensibilité aux chocs Sensibilité à une décharge statique Dangers spéciaux de feu et d'explosion</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Lorsque chauffé jusqu'à décomposition, le trichlorure d'antimoine dégage des vapeurs toxiques de chlorure d'hydrogène - Non - Non - Le trichlorure d'antimoine réagit violemment au contact de l'eau en libérant beaucoup de chaleur et des vapeurs toxiques de chlorure d'hydrogène. Violentes réactions au contact de l'aluminium et des métaux alcalins (potassium, sodium).

10) Mesures de Prévention :

a Protection individuelle :

Tableau 11 : équipement de protection individuelle (Centre Anti-Poison pour le Québec.,20 octobre 2014).

Respiratoire	Appareil respiratoire autonome avec écran facial agréé par NIOSH/MSHA.
Ventilation	Hotte.
Gants	Gants imperméables en néoprène.
Yeux	Lunettes protectrices avec des volets de sécurité. Écran facial (20 cm minimum).
Chaussures	Chaussures de sécurité.
Vêtements	Sarrau.
Contrôle technique	Disposer de douches de sécurité sur les lieux de travail en cas d'urgence.
Méthode de manutention	Éviter que l'eau pénètre dans le contenant. Vapeurs nocives. Disposer d'une bonne aération lors de la manipulation, utiliser une hotte de préférence.
Mesures en cas de déversement	Absorber le produit avec du sable ou de la vermiculite. Éviter que les résidus entre en contact avec l'eau. Assurer une bonne aération des lieux. Disposer des résidus dans un contenant prévu pour l'élimination des matières dangereuses. Lors de la manipulation, porter un équipement de sécurité adéquat. Utiliser un appareil respiratoire au besoin.

<p style="text-align: center;">Mesures en cas de déversement</p>	<p>Dissoudre le trichlorure d'antimoine dans une solution acide. Faire précipiter à l'aide de sulfure de sodium</p> <p>ou de sulfure d'ammonium, ajuster le pH à 7 et laisser précipiter complètement. Filtrer le précipité et en disposer dans un contenant prévu pour l'élimination des matières dangereuses. Détruire l'excès de sulfure en solution à l'aide d'hypochlorite de sodium. Jeter cette solution dans l'évier en faisant couler l'eau courante. Se conformer aux réglementations fédérales, provinciales et locales concernant l'élimination des déchets.</p>
---	--

b Les premiers soins :

- Si au contact des yeux : Laver les yeux à grande eau pendant au moins 15 minutes tout en maintenant les paupières écartées afin de bien rincer l'oeil.
- Si au contact de la peau : Laver la peau à grande eau pendant au moins 15 minutes. Enlever les vêtements souillés.
- Si respiré : Déplacer la personne incommodée à l'air frais. Si la respiration est difficile, donner de l'oxygène. Si la victime ne respire plus, faire la respiration artificielle.
- Si avalé : Si la personne est consciente, faire boire de l'eau et ne pas faire vomir.
- Obtenir une aide médicale immédiate (**Centre Anti-Poison pour le Québec., 20 octobre 2014**).

11)Toxicocinétique et toxicodynamique de l'antimoine :

La connaissance de la toxicocinétique de l'antimoine est importante pour évaluer la capacité de l'antimoine à atteindre les organes sur lesquels il peut exercer sa toxicité. L'absorption et la distribution de l'antimoine dépendent de sa voie d'administration, de sa valence et de son état chimique. Des variations existent entre l'homme et l'animal.

a. chez l'homme :

1. Absorption :

L'absorption de l'antimoine et de ses composés par inhalation ou voie cutanée (**ATSDR., 1992**). L'International Commission on Radiological Protection (**ICRP., 1981**) recommande de prendre des valeurs d'absorption gastro-intestinale de 10 % pour le tartrate d'antimoine et

de 1 % pour toutes les autres formes d'antimoine. L'absorption est affectée par de nombreux facteurs, comme la forme chimique ingérée, la taille des particules, la solubilité, l'âge et le régime alimentaire (ATSDR., 1992).

1. A. Exposition par inhalation :

L'appareil respiratoire est la principale voie par laquelle l'antimoine s'introduit dans le corps.

Il existe une corrélation entre l'absorption, la taille et la solubilité des particules. L'absorption respiratoire est peu quantifiable à l'heure actuelle car il reste difficile de distinguer la part d'antimoine absorbée au niveau des poumons, de celle liée à l'ingestion des particules après transport par le mucus bronchique (ATSDR., 1992).

L'exposition à l'ATP sous forme de particules de 1,6 μm résulte d'une plus forte accumulation dans les parties hautes de l'arbre respiratoire, alors que les plus petites particules (0,7 et 0,3 μm) pénètrent plus profondément. Les particules les plus grosses sont éliminées par le mucus, en quelques jours voire quelques semaines. Au niveau des parties basses des poumons, la diffusion dans le sang des petites particules, peu solubles, est faible et lente (Health Canada., 1997).

Une étude de Kentner en 1995 suggère que l'absorption du trioxyde d'antimoine et de la stibine par les travailleurs exposés à l'air ambiant du poste de travail est du même ordre de grandeur (tableau 04).

Tableau 12 : exposition à l'antimoine par inhalation sur le milieu de travail, et utilisation des dosages urinaires et sanguins comme indicateur d'absorption et d'excrétion.

Type de travail	Forme chimique	Concentration dans l'air (médiane et étendue en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Concentration sanguine (médiane et étendue en $\mu\text{g}/\text{L}$)	Concentration urinaire (médiane et étendue en g Sb/ g de créatinine)	Auteurs de l'étude
Coulage en fabrique de batteries	Sb_2O_3	4,5 (1,18-6,6)	2,6 (0,5-3,4)	3,9 (2,8-5,9)	Kentner et al, 1995

Formage en fabrique de batteries	SbH ₃	12,4 (0,6-41,5)	10,1 (0,5-17,9)	15,2 (3,5-23,4)	
Industrie du textile	Sb ₂ O ₃	0,01-0,55	0,35+/-0,29	-	Iavacoli et al, 2002

1. B. Exposition par voie orale :

L'absorption digestive de l'antimoine est faible. Elle dépend de la solubilité et de la forme chimique.

L'antimoine trivalent soluble (APT) administré à des souris via l'eau de boisson est faiblement absorbé (**Dieter et al., 1991**). Seul 5 à 15 % des sels d'antimoine trivalent (ATP et chlorure d'antimoine) administrés par voie orale sont absorbés par les animaux, le reste étant éliminé dans les fèces (**Gebel., 1997**). Chez l'homme, une étude indique que seul 5 % de l'APT ingéré accidentellement est absorbé (**WHO., 2003**).

1. C. Exposition par autre voies :

Peu de données existent sur l'absorption cutanée chez l'homme (**ATDSR., 1992**). Cependant, les données animales suggèrent qu'elle est très faible.

L'antimoine est présent à faible dose dans le placenta des femmes, et peut être transmis par voie transplacentaire (**Health Canada., 1997**). Ainsi, à l'autopsie du foie de fœtus humains, il a été montré que de l'antimoine était présent en faibles quantités, suggérant un passage lors de la grossesse (**Lyon TD et al., 2002**). La transmission transplacentaire a aussi été démontrée pour les rats.

2. Distribution :

Aucune donnée concernant la distribution de l'antimoine chez l'homme après exposition par voie orale ou cutanée n'est recensée (**ATSDR., 1992**). Après absorption par voie pulmonaire, le trioxyde d'antimoine se concentre au niveau des poumons et du foie, mais aussi dans la rate.

L'antimoine pénètre dans le corps par la circulation sanguine où il se répartit différemment suivant la valence. L'antimoine pentavalent serait sous forme chargée en conditions biologiques, alors que la spéciation de l'antimoine trivalent dans les solutions et dans les fluides corporels est moins bien comprise (**Gebel., 1997**).

Depuis le sang, l'antimoine est distribué et stocké dans différents compartiments corporels. Il reste affiné du sang (Sb III surtout), s'accumule dans les tissus mous vascularisés comme le foie et la rate mais aussi au niveau des os (**Health Canada., 1997**). Dans la population générale, l'antimoine est retrouvé dans les fluides et tissus à de très faibles niveaux, de l'ordre de 7 mg pour l'ensemble du poids corporel (**ATDSR., 1992**). L'ICRP recommande des valeurs de référence de 5 mg dans les tissus mous et 2 mg dans les os.

L'antimoine a été dosé dans le lait et le placenta de femmes exposées professionnellement à des poussières d'antimoine (**Belyaeva., 1967**). Le facteur de transfert depuis les aliments vers le lait maternel a été estimé à 13,2 (en g Sb/kg aliment/g Sb/L de lait) (**Wappelhorst et al., 2002**).

A. Distribution par Inhalation :

L'absorption et l'élimination pulmonaire étant lentes, une grande partie de l'antimoine particulaire s'accumule au niveau des poumons. Les teneurs les plus élevées sont trouvées chez les travailleurs en contact avec l'antimoine. Pour exemple, en 1982 Gerhardsson et al., ont étudié les teneurs d'antimoine dans les poumons corporel chez 40 travailleurs exposés décédés. Les niveaux (316mg/kg) étaient 12 fois supérieurs ($p < 0,001$) à ceux des témoins.

Après absorption, la forme trivalente se loge préférentiellement dans les globules rouges, alors que l'antimoine pentavalent est transporté dans le plasma (**ATDSR., 1992**). Chez l'homme, après inhalation, les études montrent que le SbIII s'accumule dans le foie plus rapidement que la forme pentavalente, qui se loge essentiellement dans le squelette (**Health Canada., 1997**).

B. Distribution par voie orale :

Le SbIII administré par voie orale à l'homme en tant qu'antiparasitaire s'accumule dans les globules rouges, le foie, la thyroïde et le cœur (**FITE et al., avril 2004**).

C. Distribution par autres voies :

Il n'existe pas de données sur la distribution après voie cutanée. Après exposition parentérale (cas des traitements antiparasitaires), la distribution est similaire à celle résultant des voies orales et respiratoires (**FITE et al., avril 2004**).

3. Métabolisme :

Contrairement à l'arsenic, l'antimoine ne subit pas dans l'organisme de méthylation visant à le détoxifier et la proportion d'antimoine qui change de valence après incorporation semble faible (5 – 10%). Cette réduction de l'antimoine pentavalent en antimoine trivalent, plus toxique, a lieu dans le foie (IPCS., 1996).

Au niveau cellulaire, les composés trivalents de l'antimoine, comme ceux de l'arsenic, ont une grande affinité pour les fonctions thiol (R-SH), et réagissent facilement avec le glutathion (G-SH), un tripeptide soufré, en vue de leur élimination, en particulier par la voie biliaire. Au niveau des protéines, tout comme les composés trivalents de l'arsenic, les dérivés trivalents de l'antimoine peuvent réagir préférentiellement avec deux fonctions thioate (R-S-) de cystéines vicinales (Cys-SH), inhibant ainsi l'activité de ces protéines.

D'autres mécanismes de type agression oxydante peuvent intervenir et pourraient expliquer la toxicité bronchique de certains composés de l'antimoine. Quant aux composés pentavalents, ils se retrouvent dans le plasma, où ils doivent certainement interférer avec les anions phosphates (PICOT- CNAM ., 2006)

Enfin, la charge des ions a une importance non négligeable sur l'activité biologique des composés de l'antimoine. Ainsi, contrairement à l'antimoine pentavalent, l'antimoine trivalent passe librement les membranes des cellules, ce qui ne serait pas possible s'il était chargé.

4. Élimination :

Comme l'antimoine ingéré par voie orale est faiblement absorbé par voie gastro-intestinale, les fécès constituent probablement la voie principale d'élimination de l'antimoine. L'antimoine absorbé est éliminé par l'urine et les fécès, dans des proportions variables en fonction de la forme chimique (ATSDR., 1992). Des études menées chez l'homme et l'animal par injection d'antimoine pentavalent et trivalent ont montré que l'antimoine pentavalent est éliminé majoritairement dans les urines, alors que le trivalent l'est dans les fécès (Goodwin., 1994., Edel *et al.*, 1983).

A. **Élimination par voie respiratoire :**

L'antimoine inhalé est éliminé lentement. Les poumons retiennent longtemps l'antimoine particulaire inhalé et sont un site d'accumulation. Ainsi, il a été montré, chez les

travailleurs, que les teneurs en antimoine ne décroissent pas en fonction de la durée de la période d'arrêt de l'exposition (EPA., 1995). De plus, même après l'arrêt de l'exposition, les concentrations urinaires des travailleurs exposés à l'antimoine restent élevées et supérieures aux non exposés, pendant de longues périodes (Gerhardsson *et al.*, 1982).

L'élimination pulmonaire de l'antimoine est fonction de la taille et de la solubilité. Deux mécanismes sont mis en oeuvre. Pour l'antimoine absorbé à de grosses particules, comme les poussières, l'élimination s'effectue rapidement par la clairance mucosale. Cette fraction mucosale rejoint ensuite le tube digestif (où a lieu une faible absorption) et les fèces.

Pour les plus petites particules (0,5 μm), moins solubles, la rétention est plus longue dans les poumons. L'antimoine diffuse alors lentement dans la circulation sanguine puis est excrété dans les urines. Chez 21 travailleurs exposés dans une fonderie, Kentner a observé que la stibine et le trioxyde d'antimoine inhalés sont éliminés dans les urines de la même façon, avec une demi-vie rénale estimée à 4 jours (Kentner *et al.*, 1995). Une revue de données épidémiologiques plus récente suggère que la demi-vie d'élimination pulmonaire du trioxyde d'antimoine est de 600 à 1100 jours chez les non-fumeurs et de 1700 à 3700 jours chez les fumeurs (Garg *et al.*, 2003).

B. Autres voies d'élimination :

Il n'existe pas de données humaines sur l'élimination après administration orale et cutanée, mais il est probable qu'elle soit rapide, proche de l'excrétion après administration parentérale. Par voie parentérale, l'antimoine pentavalent est excrété majoritairement par les urines et l'antimoine trivalent dans les fèces (ATDSR., 1992).

La vitesse d'élimination de l'APT chez le rat est biphasique : 90% de la charge corporelle est éliminée dans les urines en 24 h, la phase restante ayant une demi-vie de 16 jours.

Chez l'homme, plus de 80 % de l'antimoine pentavalent (stibogluconate) injecté en intraveineux est excrété dans les urines au bout de 6 à 8 h.

La cinétique des antiparasitaires pentavalents injectés en intraveineuse est bien documentée, elle est modélisée par une phase d'absorption de 0,85 h de demi-vie, une élimination rapide avec une demi-vie de 2 h suivie d'une élimination lente avec une demie-vie

de 76 h. Une hypothèse concernant la lente phase terminale serait la conversion partielle du SbV en SbIII (Gebel., 1997).

Chez les humains, l'urine constitue 1,2 à 3,6 µg de l'excrétion quotidienne de l'antimoine. Environ 0,3-0,9 µg/j est excrété dans les fèces et moins de 1µg/j est excrété par les autres voies (peau et phanères) (Health Canada., 1997).

b. Chez l'animale :

1. L'absorption :

L'absorption de l'antimoine après inhalation est fonction de la taille des particules. L'exposition d'animaux à du tartrate d'antimoine a montré que les particules de 1,6 µm se déposaient plus dans la partie supérieure du tractus respiratoire que les particules de 0,7 ou 0,3 µm (Thomas *et al*, 1973., Felicetti *et al.*,1974a). Par voie orale, le taux d'absorption du tartrate et du trichlorure d'antimoine a été estimé de 2 à 7 % (Felicetti *et al*, 1974b., Gerber *et al.*, 1982). L'absorption de l'antimoine à travers la peau a été évoquée (Myers *et al.*, 1978).

L'antimoine absorbé par inhalation est véhiculé par le sang. La répartition entre les globules rouges et le plasma est fonction de la valence. Une exposition à de l'antimoine trivalent conduit à de plus fortes concentrations d'antimoine dans les globules rouges que dans le plasma, alors que l'exposition à de l'antimoine pentavalent donne des résultats inverses (Felicetti *et al.*, 1974b). Après une exposition par voie orale, les sites majeurs d'accumulation de l'antimoine en dehors du tractus gastro-intestinal sont le foie, les reins, les os, les poumons, la rate et la thyroïde (ATSDR., 1992). Les données sont insuffisantes pour déterminer si la valence de l'antimoine influe sur la distribution après administration par voie orale (ATSDR., 1992).

2. Distribution :

Chez les animaux, en plus du tractus gastro-intestinal, le foie, les reins, la rate, les os, les poumons et la thyroïde constituent les principaux sites d'accumulation (Health Canada., 1997). Cependant, l'augmentation tissulaire des teneurs en antimoine n'est pas liée à la dose administrée, ce qui suggère une décroissance de l'absorption aux doses les plus élevées (ATDSR., 1992).

Chez les rats, l'antimoine trivalent administré par voie orale (sels d'APT), après l'absorption digestive, est distribué dans plusieurs tissus. Les concentrations tissulaires sont

les plus fortes dans les hématies sanguines, puis décroissent progressivement dans la rate, le foie, les reins, le cerveau, les tissus adipeux et le sérum. A l'arrêt de l'administration, les concentrations diminuent dans tous les tissus, sauf la rate (**Poonet al., 1998**).

3. Elimination :

L'expérimentation animale confirme les hypothèses issues des observations chez l'homme (**Newton et al., 1994., EPA., 1995**). Il faut noter que l'élimination pulmonaire est biphasique. Leffler l'a estimée chez le hamster en 1984. La première phase d'élimination est rapide (une journée), tandis que la seconde est beaucoup plus lente (un mois).

Comme chez l'homme, l'antimoine est éliminé par les urines et les fèces.

2) Les effets de l'antimoine sur la santé humaine :

C'est difficile de mettre en évidence le danger de l'antimoine sur la santé dans une certaine population, parce que les symptômes liés à l'antimoine sont rares et un peu spécifique, danc presque tous les troubles observés et mentionnés au-dessous sont en milieu de travail ou dans les laboratoires (in vivo et in vitro) (**Fite., avril 2004**).

1. Toxicité aiguë :

1. A : organes cibles :

La toxicité aiguë de l'antimoine dépend de sa solubilité dans l'eau et de son degré d'oxydation (**Elinder and Friberg., 1986**) (**Fowler and Goering., 1991**). En général, SbIII est plus toxique que SbV, et les composés inorganiques sont plus toxiques que les composés organiques (**Stemmer., 1976**) ; la stibine (SbH₃), un gaz lipophile, étant la forme la plus toxique (notamment par inhalation).

Les effets aigus liés à la toxicité de l'antimoine ont lieu essentiellement dans le cadre d'expositions professionnelles et ne se produisent plus que très rarement dans l'industrie moderne. Ils apparaissent après une exposition d'intensité très élevée et de courte durée. On en distingue plusieurs types, selon la voie d'exposition prédominante.

- ❖ Par contact cutané, une irritation de la peau est un effet aigu assez fréquent, surtout par temps chaud (**Stemmer., 1976**) :

- Des boutons d'antimoine ou éruptions papuleuses, devenant vésiculeuses puis pustuleuses, parfois nécrotiques, localisées au niveau des orifices des glandes sudoripares et sébacées, survenant surtout chez les ouvriers exposés à la chaleur. Ils disparaissent lorsque le contact avec le produit cesse pendant quelques temps.
- Des dermatoses ou éruptions généralisées de boutons ou de pustules provoquées par les fumées provenant de la fusion de l'antimoine.
- De l'eczéma de contact, inflammatoire, ou « eczéma stibié », localisé aux zones de sudation et de frottement stibié.
- ❖ Par ingestion, le tableau est dominé par des troubles digestifs : brûlures pharyngées, hyper salivation, vomissements intenses, crampes abdominales, convulsions et diarrhées profuses réalisant le « choléra stibié » et pouvant évoluer vers un collapsus mortel.

Ont été signalés également des troubles du rythme cardiaque, des atteintes hépatiques, des infections du sang, ainsi que, lors d'intoxications modérées, des crampes et douleurs musculaires et articulaires, et des signes plus généraux (tels que céphalées, vertiges, asthénie, courbatures, et fièvre).

- ❖ Enfin, par inhalation, quelques rares cas d'intoxication aiguë ont aussi été relevés et ont entraîné des inflammations ou irritations des voies aériennes supérieures et des poumons (**Elinde et Friberg., 1986., Winship., 1987**) associées à des maux de gorge, toux, et dyspnées avec, dans les cas graves, des œdèmes pulmonaires aigus. Des signes généraux ont également été signalés, comme suite à l'ingestion.

La dose létale minimale par intoxication orale à l'APT est de 300 mg pour un enfant et de 1200 mg pour un adulte ou de 0,75 mg/kg p.c. selon les études (**Venugopal., 1978**).

D'une manière générale, les symptômes de l'intoxication aiguë à l'antimoine sont les mêmes que ceux de l'intoxication à l'arsenic (**Wirth., 1994**). Il convient cependant de souligner que certaines personnes sont plus sensibles aux substances nocives que d'autres. Elles souffriront, par exemple, plus rapidement d'irritations de la peau.

1. B. Effet clinique :

Intoxication aiguë, connue autrefois sous le nom de « choléra stibié4 » a été décrite pour des ingestions importantes de trioxyde d'antimoine. Elle se caractérise par des douleurs abdominales, des vomissements et une diarrhée qui évoquent une intoxication arsenicale.

La déshydratation qui en résulte peut aboutir à la mort par collapsus cardiaque (PICOT- CNAM., 2006).

Des effets gastro-intestinaux de la même nature ont été signalés chez des travailleurs exposés à des poussières d'antimoine, avec en plus une forte irritation des voies aériennes pulmonaires pouvant conduire à un œdème pulmonaire. Ces effets résultent probablement du transport des poussières des poumons au niveau digestif par une action mucociliaire.

Un contact cutané avec l'antimoine peut provoquer de l'eczéma et une dermite, entraînant des éruptions papuleuses, vésiculaires et pustuleuses (SANTÉ CANADA., 1999).

L'antimoine et ses composés sont également de puissants irritants des yeux et des muqueuses.

Un cas particulier est l'intoxication aiguë due au trihydrure d'antimoine ou stibine (SbH_3), gaz toxique pouvant se former dans la métallurgie de certains métaux et notamment le zinc (PICOT- CNAM ., 2006). La stibine a pour cible principale le sang dont il fait éclater les globules rouges entraînant une sévère hémolyse. De plus, la stibine oxyde le fer de l'hémoglobine, la transformant en méthémoglobine, incapable de transporter le dioxygène. Il en résulte des troubles nerveux (maux de tête), une grande faiblesse générale, puis par suite d'une atteinte rénale, l'apparition de sang dans les urines aboutissant à un blocage rénal léthal.

2. Toxicité chronique :

Il semble que deux principaux organes cibles des effets systémiques soient le poumon et le foie. Les organes cibles secondaires seraient la rate, la thyroïde et parathyroïde, les hématies, la peau, le squelette, les reins et le cerveau et le cœur.

2. A. Effets cutanés :

Un contact répété avec de l'antimoine est à l'origine d'irritations primaires, de « boutons d'antimoine », plus rarement d'eczéma, mais aussi d'irritations intenses des muqueuses oculaires (conjonctivite) (FITEet al., avril 2004).

2. B. Effets sur l'appareil respiratoire :

L'inhalation répétée d'antimoine peut provoquer des signes d'atteinte muqueuse (irritations broncho-pulmonaire et des voies aériennes supérieures du type épistaxis, rhinites...).

Les signes pulmonaires tels que des troubles respiratoires, et des altérations du test de transfert de l'oxyde de carbone sont aussi assez courants.

Enfin, l'inhalation de poussières contenant de l'antimoine peut également provoquer des stibioses ou encore antimonioses, qui sont des formes bénignes de silicoses. Il s'agit de fibroses pulmonaires d'apparition parfois rapide, à symptomatologie clinique souvent discrète, mais d'aspect radiologique très évocateur (images réticulo-micronodulaires diffuses, sans confluence ni image pseudotumorale) (FITE *et al.*, avril 2004).

2. C. Effets sur le cœur :

L'exposition chronique à des doses peu élevées de composés d'antimoine est principalement associée à des effets myocardiques. Le mécanisme de la toxicité semble être lié à l'affinité de l'antimoine pour les résidus thiols, présents sur la myoglobine et sur l'hémoglobine (FITE *et al.*, avril 2004).

Des complications cardiaques et une mort subite ont été observés chez 8 des 125 travailleurs ayant été professionnellement exposés au tri-sulfure d'antimoine à des concentrations de 0,58 à 5,5 mg/m³ (moyenne de 3,0 mg/m³) pendant 8-24 mois (Brieger., 1954). On a constaté que 6,3 % travailleurs survivants souffraient d'ulcères, contre 1,5 % chez les travailleurs du groupe témoin.

Une autre étude (Chulay *et al.*, 1985) menée chez 65 Kenyans traités pour leishmaniose avec 10, 20 ou 40 à 60 mg/Kg p.c/jour de sodium stibogluconate a permis de relever des anomalies de l'électrocardiogramme. L'incidence des anomalies était de 22 % à 10 mg/Kg p.c/jour, 52 % entre 20 et 30 mg/Kg p.c/jour et 100 % entre 40 et 60 mg/Kg p.c/jour. La fréquence des anomalies augmentait chez les individus au cours du traitement (FITE *et al.*, avril 2004).

2. D. Effets sur les organes digestifs :

L'ingestion de composés d'antimoine entraîne l'apparition de troubles gastro-intestinaux et d'ictères légers au bout de quelques semaines. Des niveaux d'antimoine d'environ 30 mg/L dans une boisson contaminée ont provoqué des douleurs digestives, des vomissements et une diarrhée chez 150 enfants (**Werrin., 1963**).

De plus, le trioxyde d'antimoine pourrait entraîner des lésions hépatiques. D'une part, il diminue l'activité anti-oxydante des cellules hépatiques ; d'autre part, il réduit la peroxydation des lipides dans les mitochondries (**FITEet al., avril 2004**).

Enfin, il est à l'origine de problèmes rénaux (néphrites, hémoglobinurie, anurie et urémie).

2. E. Effet immunodépresseur :

L'effet immunotoxique de l'antimoine est supposé. Une étude rapporte que les taux d'IgG, une immunoglobuline impliquée dans la défense contre les infections microbiennes, dans le sérum d'ouvriers exposés à l'antimoine, sont significativement plus bas que ceux de personnes non exposées. Il en va de même pour les taux d'IgE, une immunoglobuline impliquée dans les réactions allergiques, ainsi que les taux d'interleukine-2 et d'interféron gamma, des cytokines des cellules T de l'immunité (**Goi et al., 1999**). Ceci pourrait expliquer certaines des pathologies pulmonaires et dermiques liées à l'antimoine. Toutefois, ces résultats n'ont pas été confirmés.

2. F. Effet clinique :

❖ Non cancérigènes

L'exposition professionnelle par inhalation à du trioxyde d'antimoine et/ou à des poussières de pentoxyde d'antimoine a entraîné des effets respiratoires incluant des stibioses (pneumoconiose stibiée), des bronchites chroniques, des emphysèmes chroniques, des adhésions pleurales et des effets pulmonaires obstructifs. Des travailleurs exposés moins de cinq mois à des fumées d'oxyde d'antimoine ont présenté des rhinites, dermatites, laryngites, bronchites, pneumonites et conjonctivites. Cependant ces travailleurs étaient également exposés à de faibles concentrations d'arsenic. Le contact cutané avec des particules aéroportées de trioxyde d'antimoine a été associé à l'apparition d'une dermatite chez des ouvriers. Celle-ci est caractérisée par une nécrose cellulaire épidermique avec des réactions cellulaires inflammatoires aiguës, et résulte de l'action du trioxyde d'antimoine sur le derme

après sa dissolution dans la sueur et sa pénétration dans les glandes sudoripares. L'exposition chronique à des doses peu élevées de composés d'antimoine est principalement associée à des effets myocardiques. Des complications cardiaques, un tracé indiquant des troubles à l'électrocardiogramme et parfois une mort subite ont été observés lors d'exposition professionnelle au trisulfure d'antimoine (**SANTE CANADA., 1999**). Parfois, sont observés des troubles digestifs (gastro-entérites) et nerveux (céphalées, atteintes psychologiques). Tous ces symptômes n'ont rien de spécifique, ce qui rend difficile l'identification de l'implication directe des composés de l'antimoine (**PICOT- CNAM ., 2006**).

❖ **Cancérogènes :**

Le trioxyde d'antimoine est classé cancérogène dans la catégorie 3 (effets cancérogènes possibles) par l'Union Européenne et dans le groupe 2B (cancérogène possible) par le CIRC (Centre International de Recherche contre le Cancer). Le trisulfure d'antimoine est classé dans le groupe 3 (inclassable pour leur cancérogénicité) par le CIRC mais n'a pas fait l'objet d'une classification par l'Union Européenne. Des tumeurs pulmonaires ont été mises en évidence chez des rats exposés à du trioxyde d'antimoine par inhalation (**PICHARDet al.,2007**).Concernant la voie orale, aucune augmentation de l'incidence des cancers n'a été observée chez des rats exposés toute leur vie à du tartrate d'antimoine et de potassium.

❖ **Toxicité pour la reproduction et le développement :**

Une étude a été menée sur des femmes exposées professionnellement à des poussières contenant de l'antimoine métallique, du trioxyde d'antimoine et du pentasulfure d'antimoine. Il a été observé une augmentation de l'incidence des avortements spontanés (12,5% contre 4,1% pour les témoins) et des naissances prématurées (3,4% contre 1,2%) ainsi que des perturbations du cycle menstruel (61,2% contre 35,7%) (**PICHARD., 2007**). Chez des rats exposés à du trioxyde d'antimoine avant et pendant la gestation, une diminution du nombre de nouveau-nés a été observée. Chez 67% des rats exposés, la conception a échoué et une métaplasie de l'utérus ainsi que des perturbations dans le processus de maturation de l'ovule ont été observées.

3. Fixation des valeurs toxicologiques de référence :

La connaissance de la relation dose-réponse est encore très lacunaire, ce qui constitue également une limite à l'évaluation des risques. En effet, il faut souvent extrapoler les

résultats des fortes doses vers les plus faibles au moyen de dérivées et de modèles, ce qui engendre des incertitudes supplémentaires (Bonvallot et Dor., 1999).

La relation dose-réponse est caractérisée par la valeur toxicologique de référence (VTR). Elles sont exprimées pour une voie d'exposition et sont spécifiques d'un effet et d'une durée d'exposition. Elles sont établies par des instances internationales ou nationales. Deux démarches différentes sont utilisées selon que les effets sont déterministes (ou à seuil de dose) ou stochastiques (sans seuil de dose) (Bonvallot et Dor., 1999).

Comme cela a été vu précédemment, la population générale est surtout concernée par des expositions environnementales chroniques, à faibles doses. C'est pourquoi on étudiera les VTR élaborées pour les expositions chroniques par ingestion ou par inhalation. Si les effets déterministes sont reconnus, l'effet cancérigène de l'antimoine est plus discuté. Les études sur la cancérogénicité sont lacunaires chez l'homme et peu nombreuses chez les animaux. On verra ci-après comment les instances internationales considèrent l'effet cancérigène et s'ils le retiennent pour la fixation des relations dose-effet (Bonvallot et Dor., 1999).

3. 1. Démarche générale de fixation des VTR :

❖ Pour les VTR à seuil :

Les études effectuées sur la toxicité de l'antimoine, qu'elles soient tirées d'expérimentations animales ou d'études épidémiologiques ont mis en évidence des effets déterministes dont la gravité est proportionnelle à la dose, d'où la nécessité d'avoir recours à la détermination d'une VTR à seuil. Au-delà du seuil, l'intensité de l'effet croît avec l'intensité de la dose administrée (FITE *et al.*, avril 2004).

La première étape est la détermination de l'effet critique, qui se fait en choisissant l'effet apparaissant comme le plus sensible. Cette valeur est ainsi calculée à partir des études toxicologiques menées sur des animaux ou sur l'homme quand elles sont disponibles. Le calcul de la VTR est basé sur la valeur du seuil critique (No Observed Adverse Effect Level (NOAEL), Lowest Observed Adverse Effect Level (LOAEL) ou BenchMark Dose (BMD)) observée lors des études toxicologiques. Des facteurs d'incertitude intra- et inter-espèces (Uncertainty Factor (UF)) et un facteur de modification (MF) permettent de garder une marge de sécurité et ainsi obtenir un niveau d'exposition de sécurité acceptable pour l'homme (FITE *et al.*, avril 2004).

La VTR résulte du calcul suivant :

VTR = NOAEL ou LOAEL ou BMD

UF * MF

❖ **Pour les VTR sans seuil :**

Elles concernent principalement les effets cancérogènes.

La démarche comporte trois étapes :

1/ la détermination d'un équivalent de dose pour l'homme.

2/ la modélisation de données expérimentales.

3/ l'extrapolation des faibles doses vers les basses doses (**FITE *et al.*, avril 2004**).

❖ **Effets critiques et doses critiques :**

L'effet critique est utilisé pour les VTR à seuil. C'est le premier effet néfaste qui survient lorsqu'on accroît la dose. Il est jugé pertinent chez l'homme pour l'élaboration de la VTR. La difficulté vient du jugement du caractère néfaste des effets observés. Il s'agit de tout changement dans la morphologie, la physiologie, la croissance ou la durée de vie d'un organisme, résultant d'une détérioration de la capacité fonctionnelle ou de la capacité de compenser un stress additionnel ou une augmentation de sensibilité (**Bonvallot et Dor.,1999**). Dans le cas de l'antimoine, on verra que la détermination de l'effet critique est une étape déterminante dans la fixation et l'évolution des VTR.

La NOAEL désigne la dose ou la concentration la plus élevée n'ayant pas provoqué un effet nocif observé, par rapport à un groupe témoin, au cours d'une expérimentation animale ou d'une étude épidémiologique. Dans le cas de l'antimoine, la détermination de la NOAEL pour les expositions chroniques à faible dose est issue d'expérimentations animales, car les études épidémiologiques sur l'homme concernent des hautes doses, tant pour l'ingestion que pour l'inhalation.

En pratique, il s'agit de la dose maximale n'induisant aucun signe de toxicité dans l'espèce la plus sensible et la plus appropriée en utilisant l'indicateur le plus sensible par

rapport à un groupe non exposé. Les NOAEL sont déterminées pour une forme d'antimoine (APT et ATO) et une voie d'exposition, soit ici, principalement, l'inhalation et l'ingestion (FITE *et al.*, avril 2004).

Lorsque les études expérimentales ne permettent pas d'avoir accès à la NOAEL, c'est la plus petite dose pour laquelle un effet critique est observé qui est utilisé ou LOAEL (**Lowest Adverse Effect Level**).

3. 2. Les VTR pour l'ingestion chronique d'antimoine :

Pour une exposition par voie orale, les VTR à seuil sont exprimées en masse de substance par kilogramme de poids corporel et par jour (mg/kg pc/j). Ces valeurs sont définies comme étant l'estimation de la quantité de produit à laquelle un individu peut théoriquement être exposé par ingestion, sans constat d'effets nuisibles, sur une durée donnée et sur la base de toutes les informations disponibles actuelles.

On recense :

- les « Référence doses (RfD) de l'US-EPA,
- les « Minimal Risk Levels » (MRL) de l'ATDSR
- les « Tolérables Daily Intake » (TDI) ou « Dose Journalière Tolérable »(DJT), élaborées par l'OMS, le RIMV ou Health Canada.

Pour l'antimoine, seul l'US-EPA, l'OMS et Health Canada ont déterminé des VTR orales. L'ATDSR a jugé les études disponibles non exploitables pour proposer une MLR (FITE *et al.*, avril 2004).

❖ Revue des doses critiques par ingestion :

Pour la détermination de la NOAEL, la revue des études de toxicologie animale montre des effets critiques basés sur des changements histologiques et biochimiques, une durée de vie réduite ou une perte de poids.

L'étude de Hext *et al.*, en 1999, montre que le trioxyde d'antimoine ingéré est moins toxique que l'antimoine pentavalent. Ceci serait dû à la moindre absorption intestinale de l'ATO par rapport à l'APT. Les doses critiques orales reposent donc principalement sur les résultats des études menées sur l'antimoine pentavalent, en particulier l'APT (FITE *et al.*, avril 2004).

Une étude de **Schroeder réalisée 1970** a été utilisée comme référence par l'EPA en 1992 et l'OMS en 1993, pour fixer la dose critique orale, il s'agissait d'une LOAEL. Cependant, des études de toxicologie expérimentales plus récentes ont permis de faire évoluer les résultats. Tout d'abord en permettant d'obtenir une NOAEL, et ensuite en faisant évoluer l'effet considéré comme critique (**NPT., 1992., Poon et al., 1998., Lynch et al., 1999**). Ainsi, entre 1993 et 2003, les valeurs critiques prises en compte pour l'exposition orale à l'oxyde d'antimoine ont été modifiées.

Doses critiques orales résultant d'études de toxicité subchronique (90 jours) ou chronique chez le rat (**FITE et al., avril 2004**).

❖ **Choix de la valeur toxicologique de référence :**

▪ **Approche de l'US – EPA**

L'US EPA ne reconnaît pas l'effet cancérogène de l'antimoine par inhalation comme étant pertinent pour déterminer la VTR orale. Aussi, les seuls effets toxiques retenus comme exploitables sont des effets à seuils de dose.

En 1987, l'US-EPA a fixé une dose de référence, sur la base de l'étude de Shroeder de 1970. La LOAEL considérée était de 0.35mg/kg pc/j, pour les modifications biochimiques et la perte de longévité du rat exposé à l'APT par l'eau de boisson.

En appliquant un facteur d'incertitude de 1000 (ce qui correspond à 10 de variation intra espèce, 10 de variation inter espèce et 10 pour l'usage d'une LOAEL au lieu de la NOAEL) et ne considérant aucun facteur de modification (MF = 1), la RfD obtenue est arrondie à 0,4 µg/kg pc/j.

Les données ont été révisées en 1991, sans modification. Cependant, l'EPA procède actuellement à la révision des données disponibles sur l'antimoine, les VTR devraient donc évoluer dans les années à venir (début du projet en 2000 et fin prévue pour 2005)(**EPA., 2004**).

▪ **Approche de l'OMS**

Les valeurs toxicologiques de l'OMS sont basées sur l'ensemble des données disponibles en matière de toxicologie dans la littérature et sur les informations des gouvernements et propres à l'OMS. Une VTR provisoire a été établie en 1993, influencée par les données de

l'US-EPA. Les informations disponibles ayant évolué depuis, une nouvelle VTR est actuellement en discussion (FITE *et al.*, avril 2004).

▪ **Etude de l'approche de 1993**

En 1993, l'OMS considère l'existence d'effets à seuil pour l'exposition à l'antimoine. Les preuves sont insuffisantes pour montrer un effet cancérigène ou génotoxique chez l'homme. En effet, l'OMS reconnaît le classement du trioxyde d'antimoine en possible cancérigène pour l'homme par inhalation (groupe 2B) et le classement du trisulfide d'antimoine dans le groupe 3. Il n'a pas été jugé pertinent de transposer les données de cancérigénicité concernant la voie d'inhalation à l'ingestion (FITE *et al.*, avril 2004).

L'étude pivot qui a permis la détermination de la DJA de 1993 est celle menée par Schroeder en 1970, mais avec une LOAEL plus élevée que celle sélectionnée par l'EPA, de 0,43 mg/kg pc/j, pour les effets sur la diminution de la longévité. Cette différence peut être attribuée à une conversion différente des 5 ppm d'APT administrés aux rats en la dose équivalente d'antimoine (FITE *et al.*, avril 2004)

Le facteur d'incertitude utilisé par l'OMS est de 500, ce qui correspond à 10 de variation intra- et inter-espèces et 5 pour l'usage d'une LOAEL au lieu de la NOAEL.

On obtient ainsi : $TDI = 0,43/500 = 0,86 \mu\text{g/kg pc/j}$

La révision en cours :

Néanmoins, il est intéressant de noter que les données de l'OMS concernant l'antimoine sont actuellement en révision, notamment pour la fixation de nouvelles limites de qualité des eaux (OMS., 2003). Les résultats expérimentaux d'expositions subchroniques par voie orale disponibles depuis la dernière évaluation sont prises en compte. La VTR orale proposée concerne l'antimoine pentavalent, jugé comme la forme la plus fréquente dans l'eau (FITE *et al.*, avril 2004)

L'OMS a revu les données de génotoxicité et de cancérigénicité et a jugé les preuves insuffisantes pour l'exposition par voie orale. De plus, l'étude de Poon n'a pas montré d'effet cancérigène pour l'APT oral. En ce sens, la revue critique de Lynch et al en 1999 est jugée pertinente dans l'argumentaire de l'OMS (FITE *et al.*, avril 2004).

La dose critique retenue concerne l'étude de toxicité subchronique des rats exposés à l'antimoine via l'eau de boisson, effectuée par Poon et al en 1998 et critiquée par Lynch et al en 1999. La NOAEL résultante est de 6 mg/kg pc/j. Le facteur d'incertitude est de 1000 (100 pour la variabilité intra- et inter-espèces et 10 pour l'usage d'une étude subchronique au lieu d'une étude chronique). On obtient ainsi :

$TDI = 6/1000 = 0.006 \text{ mg/kg pc/j} = 6 \text{ } \mu\text{g/kg pc/j}$ Cette valeur est 7 fois plus élevée que la valeur provisoire de 1993 (**FITE et al., avril 2004**)

▪ **Approche de Health Canada :**

Santé Canada a fixé une VTR (TDI) en 1997. Comme pour l'EPA et l'OMS, les données de cancérogénèse pour l'antimoine ingéré sont jugées inadéquates (groupe V). La VTR concerne donc les effets à seuil de dose, et repose sur la sélection d'une dose critique (NOAEL) (**FITE et al., avril 2004**)

L'étude prise en compte en 1997 est celle de Poon *et al* (étude alors sous presse, pas encore publiée). La NOAEL est choisie pour les changements histologiques observés aux valeurs de 5mg Sb/l, soit une NOAEL à 0,5mg Sb/l correspondant à 0,06mg/kg pc/j.

Le facteur d'incertitude fixé par Santé Canada est de 300 (100 pour la variabilité intra- et inter-espèces et 3 pour l'usage d'une étude subchronique). La TDI résultante est de : $TDI = 0,5/300 = 0.0002 \text{ mg/kg pc/j} = 0,2 \text{ } \mu\text{g/kg pc/j}$ (**FITE et al., avril 2004**)

3. 3. VTR pour l'inhalation chronique de trioxyde d'antimoine :

Il n'y a pas de VTR pour l'antimoine en tant que composé mais une VTR pour les trioxydes d'antimoine, forme chimique la plus souvent inhalée. Seule l'EPA a fixé une VTR pour le trioxyde d'antimoine, en 1995. C'est une concentration de référence (RfC). La dose critique utilisée n'est plus la NOAEL mais la Benchmark Concentration (BMC). Elle tient compte de la variabilité statistique entrant en jeu dans la fixation de la dose critique, lors des expérimentations animales (**Bonvallet et Dor., 1999**). La BMC est la concentration produisant un effet critique (ou la limite inférieure de l'intervalle de confiance correspondant) avec une augmentation de la fréquence ou de la sévérité particulière, conventionnellement fixée à 1, 5 ou 10 % (figure 26).

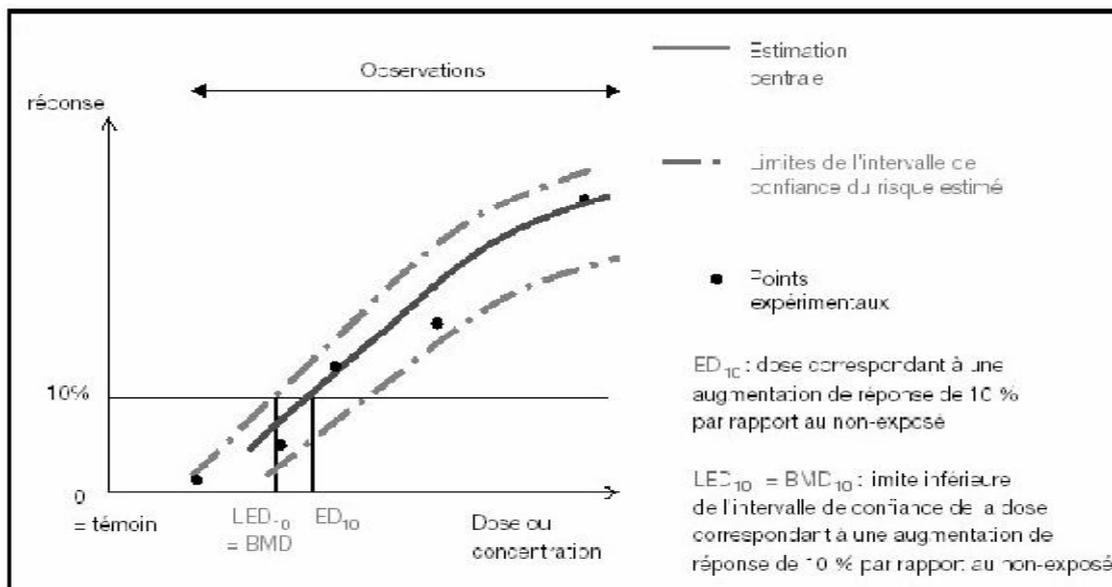


Figure 26: Effets à seuil : détermination de la benchmark dose (FITEet al., avril 2004)

Le principe de cette méthode, décrite par Crump en 1984, repose sur un ajustement statistique de la totalité des données d'observation. Dans le cas de données d'observations discrètes, une réponse de référence notée BMR (pour « benchmark response ») de 1,5 ou 10 % est conventionnellement utilisée si la limite de détection de l'étude le permet. Dans le cas de données d'observations continues, de nombreux modèles permettant d'ajuster ces données peuvent être utilisés pour déterminer la BMD (FITEet al., avril 2004)

L'étude de référence est l'étude de la toxicité chronique par inhalation menée par Newton et al. en 1994, sur les rats Fisher exposés au trioxyde d'antimoine. Les effets critiques sont la toxicité pulmonaire, au travers d'une inflammation interstitielle chronique. La BMC obtenue chez le rat est de 0,87 mg Sb/m³, pour une augmentation de 10 % des effets. Cette BMC est ensuite dérivée pour estimer l'équivalent humain, la BMC (HEC) est de 0,074 mg Sb/ m³ (FITEet al., avril 2004)

Les facteurs d'incertitudes sont arrondis à 300. Ils sont en réalité de 270 : 10 pour la variabilité intra-espèce, 3 pour l'extrapolation inter-espèces, 3 pour les lacunes concernant certaines données de toxicité (notamment sur la reproduction) et 3 pour l'usage d'une étude d'un an au lieu d'une étude vie entière.

La concentration de référence est alors de : $RfC = BMC(HEC)/UF = 0.074 / 300 = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ mg Sb/m}^3$.

La valeur est arrondie à $0,2 \mu\text{g Sb/m}^3$ (FITE, J *et al.*, avril 2004).

Conclusion

Conclusion :

Les nanoparticules métalliques ont attiré beaucoup d'attention en raison de leur grand potentiel dans plusieurs applications cliniques biomédicales et *in vivo*. Malgré la large gamme d'applications, il y a un grave manque d'informations sur l'impact toxique de ces nanoparticules sur les humains et l'environnement. Le *trichlorure d'antimoine* (SbCl_3), ou *protochlorure d'antimoine* est une nanoparticule utilisé spécialement dans l'industrie du caoutchouc et l'industrie pharmaceutique

D'après notre recherche bibliographique on a constaté que L'appareil respiratoire est la principale voie par laquelle l'antimoine s'introduit dans le corps lors de l'exposition. l'absorption d'antimoine par le tractus gastrointestinal s'effectue lentement et par petites quantités.

Selon la voie d'exposition et la forme de l'antimoine, celui-ci sera absorbé dans le corps puis distribué dans différents compartiments corporels. Une partie sera éliminée, tandis qu'une fraction sera accumulée. L'antimoine peut exercer des effets toxiques sur certains organes qu'il atteint. Les effets diffèreront selon la voie, l'intensité et la durée d'exposition.

Références bibliographiques

Références bibliographiques :

- **Adriano., 1986.** Trace elements in the terrestrial environment New York (USA), Springer-Verlag.
- **ACI Europe Environmental Strategy Committee., autumn 2012.** Ultrafine particles at airports, Discussion and assessment of ultrafine particules (UFP) in aviation and at airports in 2012.
- **Aerosol Particle Number Emissions and Size Distributions.** Implementation in the GAINS Model and Initial Results, Paasonen, P., Visshedjik, A., Kupiainen, K., Klimont, Z., Denier van der Gon, H. and Kulmala, M., IIASA Interim Report, December 2013
- **AFSSET.,2006.** Les nanomatériaux : effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement, Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail, Juillet 2006, Paris, 248 p.
- **Aitken et al .,2004.** Aitken RJ, Creely KS, Tran CL, 2004 ; Nanoparticules : an occupational hygiene review. Sudbury, Suffolk, Grande-Bretagne. HSE, 100p. Page d'accueil visionnée le 2/11/2004. <http://www.hse.gov.uk/research/rrpdf/rr274.pdf>.
- **Akerman et al.,2002.** Akerman ME, Chan WCW, Laakkonen P, Bhatia SN, Ruoslahti K, 2002. Nanocrystal targeting in vivo. Proceedings of the National Academy of Sciences, 99 (20): 12617-21.
- **ATSDR., 1992.** Toxicological Profiles for antimony and compounds. Agency for ToxicSubstances and Disease Registry, Atlanta, GA: U.S department of Health and Human Sevices, Public Health Services. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html>.
- **Audion et CEIS., juillet 2012.** Panorama 2011 du marché de l'antimoine BRGM/ RP-61342-FR ; A.S.Audion avec la collaboration extérieure de la compagnie eurpienne d'intelligence stratigiene.
- **Antimony.atomistry.com** ; http://antimony.atomistry.com/antimony_trichloride.html
- **Aulenbach et al; 1987., EPA 1981.** REMOVAL OF HEAVY METALS IN ACTIVATED SLUDGE TREATMENT SYSTEMS
- **Lipka .,1979.** "An X-ray structure redetermination of antimony trichloride", Acta Crystallographica B 35, 3020 (1979)
- **Belyaeva ., 1967.** The effect of antimony on reproduction. Gig. Tr. Prof. Zabol., 11: 32

- **Benson ., 1998.** Antimony metabolites in marine algae, In: The biological alkylation of heavy elements, Eds, pp 135-137.
- **Bettazzi et palchetti., 2019.** Bettazzi, F., Palchetti, I., 2019. Nanotoxicity assessment: A challenging application for cutting edge electroanalytical tools. Université degli Studi di Firenze, Dipartimento di Chimica Ugo Schiff, Via della Lastruccia, Sesto Fiorentino, Fi, Italy. *Analytica chimica* 1072: P 61-74.
- **Bonvallot et Dor ., 1999.** Valeurs toxicologiques de références : méthodes d'élaboration. Editions InVS. [en ligne :
 - http://www.invs.sante.fr/publications/2002/val_toxico_ref/index.html]
- **Bizi., mars 2012.** Projet ANR NANOSEP ; Procédé d'agrégation et de séparation des nanoparticules. synthèse des résultats marquants ANR_08_ECOT_009.
- **Brieger et al, 1954.** Brieger, H., Semisch, C.W., Stasney, J. et Piatnek, D.A. (1954). Industrial antimony poisoning. *Ind. Med. Surg.*, 23: 521-523
- **Buzea et al., 2007.** Buzea, C., Blandino, I.P. & Robbie, K. (2007). Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity. (en anglais seulement) *Biointerphases* 2(4), MR17-MR172.
- **Canada., Emploi et Développement social Canada ., Nanoparticules fabriquées**
- **Centre canadien d'hygiène et de sécurité au travail ., 2016.** Comment les produits chimiques des lieux de travail pénètrent dans l'organisme.
- **Centre Anti-Poison pour le Québec ., 20/10/2014.**
- **Chulay et al., 1985.** Chulay, J.D. , Spencer, H.C. and Mugambi, M. (1985) Electrocardiographic changes during treatment of leishmaniasis with pentavalent antimony (sodium stibogluconate). *Am. J. Trop. Med. Hyg* 34: 702-709.
- **Cnano-rhone-alpes.org.** Nanotubes de carbone : un espoir en immunothérapie, futura science.com
- **Claude., et al.** RAPPORT R-646. Claude Ostiguy Brigitte Roberge Catherine Woods Brigitte Soucy. Les nanoparticules de synthèse Connaissances actuelles sur les risques et les mesures de prévention en SST, rapport R-646.
- **COMITÉ DE LA PRÉVENTION ET DE LA PRÉCAUTION., mai 2006.** NANOTECHNOLOGIES NANOPARTICULES QUELS DANGERS, QUELS RISQUES ?, Mai 2006. Disponible au format PDF sur internet : <<http://www.ladocumentationfrancaise.fr/var/storage/rapports-publics/074000286.pdf>>. [Consulté le : 29/07/2018]

- **Cortie., Donagh., AM ., 2011.**Synthesis and Optical Properties of Hybrid and Alloy Plasmonic Nanoparticles. Chemical Reviews 111(6) 3713–3735. doi : 10.1021/cr1002529.
- **Crecelius *et al.*, 1984.**
- **Creative Commons Attribution 4.0 International**
- **Crecelius *et al.*, 1975.** Geochemistries of arsenic, antimony, mercury, and related elements in sediments of Puget Sound
- **Cutter *et al.*, 2001.**Cutter G.A., Cutter L.S, Featherstone A.M. and Lohrenz S.E. (2001) - Antimony and arsenic biogeochemistry in the western Atlantic Ocean. Deep-Sea Res II, 48, 2895-2915.
- **Dams and De Jonge., 1976.**
- **David., 2009.** Lide. CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press Inc, 90e éd., 2804 p.
- **Djehboub., 2010.** Nanoparticules d'or et d'argent déposées sur oxyde de cérium synthétisé sous irradiation.
- **Dieter., 1991.** Jameson CW, Elwell MR, Lodge JW, Hejtmantic M, Grumbein SL, Ryan M, Peteers AC. (1991). Comparative toxicity and tissue distribution of antimony potassium tartrate in rats and mice dosed by drinking water or intraperitoneal injection, J Toxicol Environ Health 34 (1): 51-82.
- **DVGW., 1985.**
- **Edel *et al.* , 1983.** Edel J., Marafante E. and Sabbioni E. (1983) - Metabolic behaviour of inorganic forms of antimony in the rat. Proc Heavy Metal Environ Int Conf, 1, 574-577.
- **Edwards *et al.*, 1995.** Edward R Lepp N.W. and Jones K.C. (1995) Other less abundant elements of potential environmental significance. vol, In: Heavy metals in soils, B. J. Alloway Eds, pp. 307-310.
- **EFSA.,2004.** 2nd list of substances for food contact materials – Antimony, The EFSA Journal, 24: 6-7.
- **El Achaby., 06/10/2012.** Graphène-thermoplastie polymer Nano composite, fabrication and study of the structural, thermal Rheological and mechanical properties.
- **Elinder and Friberg., 1986.** Antimony. In: Friberg L, Nordberg GF and Vouk VB (eds.) Handbook on the toxicology of metals, pp. 26 – 42. Elsevier, Amsterdam.

- **Ellenbecker, et Tsai., CSJ., 2015.**Exposure assessment and safety considerations for working with engineered nanoparticles (en anglais seulement). Hoboken: John Wiley & Sons.
- **Eklund *et al.*, 2007.** Eklund P, Ajayan P, Blackmon R, Hart AJ, Kong J, Pradhan B, Rao A, Rinzler A, 2007. International Assessment of Research and Development of Carbon Nanotube Manufacturing and Applications, World Technology Evaluation Center, Inc., 4800 Roland Avenue, Baltimore, Maryland 21210, juin 2007, 138 pages.
- **EPA., 2003a.** Occurrence Estimation Methodology and Occurrence Findings Report for the Six-Year Review of Existing National Primary Drinking Water Regulations. EPA815-R-03-006. Final. Juin 2003 [en ligne - http://www.epa.gov/safewater/standard/review/pdfs/support_6yr_occurrencemethods_final.pdf]
- **EPA., 1995.** Antimony trioxide.[en ligne : <http://www.epa.gov/IRIS/subst/0676.htm>; page lue le 13/03/04]
- **European Commission – Employment, Social Affairs, and Inclusion., 2013.** Guidance on the protection of the health and safety of workers from the potential risks related to nanomaterials at work: Guidance for employers and health and safety practitioners (en anglais seulement).
- **Faunce ., 2007.** Nanotherapeutics: new challenges for safety and cost-effectiveness regulation in Australia, *MJA*, 186 (4): 189-191.
- **Felicetti *et al.*, 1974a.** Felicetti S.W., Thomas R.G. and McClellan R.O. (1974a) - Retention of inhaled antimony-124 in the beagle dog as a function of temperature of aerosol formation. *Health Phys*, 26, 6, 515-531.
- **Felicetti *et al.*, 1974b.** Felicetti S.A., Thomas R.G. and McClellan R.O. (1974b) - Metabolism of two valence states of inhaled antimony in hamsters. *Am Ind Hyg Assoc J*, 35, 5, 292-300.
- **fiche(s) de sécurité du Programme International sur la Sécurité des Substances Chimiques., 9mai 2009.**
- **Filella *et al.*, 2002.** Filella M., Belzile N. and Chen Y.-W. (2002) - Antimony in the environment: a review focused on natural waters - I. Occurrence. *Earth-Sci Rev*, 57, 125-176.
- **Fowler and Goering., 1991**

- **Framptonet al., 2006.** Frampton, MW, Stewart, JC, Oberdorster, G., Morrow, PE, Chalupa, D., Pietropaoli, AP., Frasier, L., Speers, DM, Cox, C., Huang, LS. & Utell, MJ. (2006). Inhalation of ultrafine particles alters blood leukocyte expression of adhesion molecules in humans (en anglais seulement). *Environmental Health Perspectives* 114(1): 51 à 58.
- **FSA.,2004.** Antimony, Arsenic, Bromate and Nickel Contents of Bottled Water (Number 28/02). [en ligne : <http://www.foodstandards.gov.uk/science/surveillance/fsis-2002/FSISbadmineralsbottlewater>]
- **Licence Freepik Premium-fr.freepik.com.** https://fr.freepik.com/vecteurs-premium/tableau-periodique-colore-elements_6570132.htm
- **Fite., avril 2004.** Atelier santé-environnement evaluation et gestion des risques liées à l'exposition à l'antimoine.
- **FSANZ., 2003.** FSANZ (Food Standart Australia New Zealand) (2003b). Supplementary information - Part 2: Metals in food results - http://www.foodstandards.gov.au/_srcfiles/20thATDS_SUPPL_Part_2.pdf
- **Gardineret al., 2001.** Gardiner, K., van Tongeren, M. & Harrington, M. Respiratory health effects from exposure to carbon black: results of the phase 2 and 3 cross sectional studies in the European carbon black manufacturing industry (en anglais seulement). (2001). *Occupational and Environmental Medicine* 58(9), 496 à 503.
- **Garget al., 2003.** Garg SP, Singh IS, Sharma RC (2003). Long term lung retention studies of 125Sb aerosols in humans. *Health Phys. Apr*;84(4):457-68.
- **Gebel ., 1997.** Arsenic and antimony: comparative approach on mechanistic toxicology. *ChemicoBiological Interactions* 170: 131-144.
- **Gerber et al., 1982.** Gerber G.B., Maes J. and Eykens B. (1982) - Transfer of antimony and arsenic to the developing organism. *Arch Toxicol*, 49, 2, 159-16
- **Gerhardsson et al., 1982.** Gerhardsson L, Brune D, Nordberg GF, Wester PO.(1982). Antimony in lung, liver and kidney tissue from deceased smelter workers. *Scand J Work Environ Health. Sep*;8(3):201-8.
- **Gladney and Gordon., 1978.**
- **Goi et al., 1999**

- **Goodwin et Page., 1943.** Goodwin L.G. and Page J.E. (1943) - A study of the excretion of inorganic antimonials using a polarographic procedure. *Biochem J*, 37, 198-209.
- **Goesmann ., Feldann.,2010.** Nanoparticulate Functional Materials. *Angewandte Chemie International Edition* 49(8) 13621395.doi:10.1002/anie.200903053
- **Greenberg et al.,1978.** Greenwood, Norman N.; Earnshaw, Alan (1984). Chemistry of the Elements. Oxford: Pergamon Press. pp. 558–571. ISBN 978-0-08-022057-4.
- **Gurleyuk et al., 1997.**Gurleyuk H., Van Fleet-Stalder V. and Chasteen T.G. (1997) - Confirmation of the biomethylation of antimony compounds. *Appl Organometal Chem*, 11, 471-483.
- **Hansen., 2009.** Regulation and Risk Assessment of Nanomaterials – Too Little, Too Late? Thèse de doctorat, Université technique du Danemark, 130 p.
- **Health and Safety Executive (HSE),, 2004b.** Health effects of particles produced for nanotechnologies. HSE Hazard assessment document EH75/6, UK, Décembre 2004, 37 p.
- **Health Canada .,1997.** Guidelines for Canadian Drinking Water Quality : supporting documentation
- **Helland., 2007.**Helland A, Wick P, Koehler A, Schmid K, Som C, 2007. Reviewing the Environmental and Human Health Knowledge Base of Carbon Nanotubes. *Environmental Health Perspectives*, 115 (8): 1125-1131.
- **Hett., 2004.** Nanotechnology: small matter, many unknowns. Zurich, Suisse, Swiss Re, Page d'accueil visionnée le 3/06/2004. [http://www.swissre.com/INTERNET/pwsfilpr.nsf/vwFilebyIDKEYLu/ULUR68AKZF/\\$FILE/Publ04_Nano_en.pdf](http://www.swissre.com/INTERNET/pwsfilpr.nsf/vwFilebyIDKEYLu/ULUR68AKZF/$FILE/Publ04_Nano_en.pdf)
- **Hextet al., 2005.** Hext, PM., Tomenson, JA. & Thompson, P. (2005). Titanium dioxide : Inhalation toxicology and epidemiology (en anglais seulement). *The Annals of Occupational Hygiene* 49(6), 461 à 472.
- **Hirner et al., 1994.** Hirner A.V., Feldmann J., Goguel R., Rapsomanikis S., Fisher R. and Andreae M.O. (1994) - Volatile metal and metalloid species in gases from municipal waste deposits. *Appl Organometal Chem*, 8, 65-69.
- **HSDB., 2005 .** Antimony compounds. Hazardous Substances Data Bank, National Library of Medicine. <http://www.toxnet.nlm.nih.gov>.

- **ICON.,2008.** Towards Predicting Nano-Biointeractions: An International Assessment of Nanotechnology Environment, Health and Safety Research Needs. International Council on Nanotechnology, Number 4, May 1, 2008, 80 p
- **ICRP., 1981.** Limits for Inhalation of Radon Daughters by Workers. ICRP Publication 32. Ann. ICRP 6 (1).
- **ICSC., 2006.** International Chemical Safety Cards (2006) - Programme International sur la Sécurité des Substances Chimiques, page sur l'antimoine, octobre 2006, disponible en ligne : <http://www.cdc.gov/niosh/ipcsneng/neng0775.html>
- **IPCS., 1996.** IPCS. Intox Databank, Antimony [en ligne]. 1996. Disponible sur internet : <<http://www.intox.org>>
- **ISO., 2015.** ISO/TS 80004-1:2010 - Nanotechnologies - Vocabulary - Part 1 : Core terms. <https://www.iso.org/standard/68058.html>
- **Appl., crystallogr,41 :653-658,2008**
- **Jones et Gamble., 1984.** J Gamble, W Jones, J Hancock, R L Meckstroth Epidemiological-environmental study of lead acid battery workers. III. Chronic effects of sulfuric acid on the respiratory system and teeth
- **Kabata-Pendias., Pendias.,1992.**Trace elements in soils and plants.London (UK), CRC Press.2nd Ed.
- **Kentner et al., 1995.** Kentner M, Leinemann M, Schaller KH, Weltle D, Lehnert G. (1995). External and internal antimony exposure in starter battery production. Int Arch Occup Environ Health. ; 67(2):119-23.
- **Kuzma., 2007.** Moving forward responsibly: oversight for the nanotechnology-biology interface. Journal of Nanoparticle Research, 9 : 165-182.
- **LM., 2007.** LM - Effets des nanoparticules sur la santé : le pour et le contre .- Environnement, risques & santé, 2007, 6, 97-98
- **Liberata Guadagno et al.** <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0957-4484/24/30/305704> Carbon nanofibers
- **Lucas., 21 juin.,2019.** Détection et caractérisation des nanoparticules de dioxyde de titane dans les aliments par AF4_ICP_MS et SP_ICP_MS, DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOB
- **L'Actualité chimique.,Avril 2009.** n° 329
- **Lyonet al., 2002.** Lyon TD, Patriarca M, Howatsoon G, Flemming PJ, Blair PS, Fell GS. (2002). Age dependence of potentially toxic elements (Sb, Cd, Pb, Ag) in human liver tissue from paediatric subject. J Environ Monit., 4 (6) : 1034-1039.

- **LE ALPES., 21 juin 2019.**
- **Marchand., 3 janvier 2019.** MARCHAND M- (Page consultée le 3 janvier 2008)- Mickaël Marchand- [en ligne] <http://lpmcn.univ-lyon1.fr/~marchand/>
- **Massea., Boudéne., 2008.** Les nanoparticules constituent-elles une nouvelle classe de toxiques environnementaux ? Académie nationale de médecine. Paris (France). Mésson Elsevier. P 319.
- **Maynard., 2004.** Nanotechnology – a new occupational health challenge for a new generation. ICOH, Newsletter, 2 (3):4-6.
- **Maurice., Lefebvre., 2008.** Nanoparticules santé et environnement.
- **Menteiroet al., 2005.** Monteiro-Riviere, NA., Nemanich, RJ., Inman, AO., Wang, YY. & Riviere, JE. (2005). Multi-walled carbon nanotube interactions with human epidermal keratinocytes (en anglais seulement). Toxicology Letters 155(3), 377 à 384.
- **Michaletet al., 2005.** Michalet X, Pinaud FF, Bentolila LA, Tsay JM, Doose S, Li JJ, Sundaresan G, Wu AM, Gambhir SS, Weiss S, 2005. Quantum Dots for Live Cells, in Vivo Imaging, and Diagnostics. Science, 307 (5709) : 538 – 544.
- **Mme. Durand., Avril 2010., et DR. BLOCH., Juin 2010.** photo et schéma extraits respectivement des présentations réalisées par Madame Catherine DURAND « La maîtrise du risque nanoparticules » (avril 2010) et par le Docteur Daniel BLOCH « Introduction aux nanotechnologies, nanomatériaux et santé au travail » (juin 2010)
- **Myers et al., 1978.** Myers R.C., Homan E.R., Well C.S. and Webb G.A. (1978) - Antimony trioxide rangefinding toxicity studies. Carnegie-Mellon Institute of Research, Carnegie-Mellon University. Pittsburgh, PA. OTS206062, Sponsored by Union Carbide Corp., Danbury.
- **Muller et al., 2005.** Muller, J., Huaux, F., Moreau, N., Mission, P., Heilier, JF., Delos, M., Arras, M., Fonseca, A., Nagy, JG., & Lison, D. (2005). Respiratory toxicity of multi-wall carbon nanotubes (en anglais seulement). Toxicology and Applied Pharmacology 207(3), 221 à 231.
- **Nel., 2006.** Toxic Potential of Materials at the Nanolevel. Science 311(5761) 622–627. doi: 10.1126/science.1114397
- **NIHON SEIKO CO., LTD**
- **Newton et al., 1994.** Newton P.E., Bolte H.F., Daly I.W., Pillsbury B.D., Terrill J.B., Drew R.T., Ben_Dyke R., Sheldon A.W. and Rubin L.F. (1994) - Subchronic and chronic INERIS–DRC-03-47020-03DD050.doc Version N°2-1- avril 2007 Page 52 sur 54 I N E R I S - Fiche de données toxicologiques et environnementales des

- substances chimiques ANTIMOINE ET SES DÉRIVÉS inhalation toxicity of antimony trioxide in the rat. *Fundam Appl Toxicol*, 22, 4, 561- 576.
- **Nriagu et Pacyna.,1988.** Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals
 - **NPT, 1992 ; Poon *et al.*, 1998 et Lynch *et al.*, 1999.**
 - **Oberdorster., *et al.*, 2005.** Oberdorster, G., Oberdorster, E. & Oberdorster J. (2005). Nanotoxicology: an emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles (en anglais seulement). *Environmental Health Perspectives* 113(7), 823 à 839.
 - **OMS., 2003.** Antimony-revised document prepared for WHO, drinking water guideline, 3rd edition.
 - **ONU environnement_rapport frontiers., 2017.**
 - **Ostiguy., 2006b.** Ostiguy C, Lapointe G, Ménard L, Cloutier Y, Trottier M, Boutin M, Antoun Monty, Normand C, 2006b. Les nanoparticules : connaissances actuelles sur les risques et les mesures de prévention en santé et en sécurité du travail. Série Études et recherches, Rapport IRSST # R-455, Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et sécurité du travail, Montréal, 90 p.
 - **Ostrowski., et al., 2009.** Ostrowski, A., Martin, TL., Hurt, I., & Harthorn, BH. (2009). Nanotoxicology: Characterizing the scientific literature, 2000-2007. *Journal of Nanoparticle Research* 11, 251 à 257 (en anglais seulement).
 - **Pailleux., 2012.** Etude in vitro de la toxicité des nanoparticules de boehmite. Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2012. Français. P 31-48.
 - **Pautrat., 2003.** Demain le nanomonde, Voyage au cœur du minuscule. Paris, Fayard, 250 p.
 - **PICHARD *et al.*, 2007.** Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : Antimoine et ses dérivés [en ligne]. INERIS, 2007. Disponible sur internet : <http://www.ineris.fr>
 - **Péka., 2017 ;** Particules ultrafines & aviation. ACNUSA_ Pole Qualité de l'air.
 - **PICOT- CNAM ., 2006.** PICOT A. L'antimoine, un vieux toxique toujours méconnu [en ligne]. Association Toxicologie – CNAM, 2006. Disponible sur internet : <<http://atctoxicologie.free.fr/archi/bibli/antimoine.pdf>>

- **Plessow et al., 1997.**
https://www.researchgate.net/publication/223624638_Time_study_of_trace_elements_and_major_ions_during_two_cloud_events_at_the_Mt_Brocken
- **Poland et al., 2008.** Poland, CA., Duffin, R., Kinloch, I., Maynard, A., Wallace, WAH., Seaton, A., Stone, V., Brown, S., MacNee, W. & Donaldson, K. (2008). Carbon nanotubes introduced into the abdominal cavity of mice show asbestos-like pathogenicity in a pilot study (en anglais seulement). *Nature Nanotechnology* 3, 423 à 428.
- **Poon et al., 1998.** Effects of antimony on rats following 90-day exposure via drinking water. *Food and Chemical Toxicology*, 36, 1, 21-35.
- **Plessow et al., 1997.**
https://www.researchgate.net/publication/223624638_Time_study_of_trace_elements_and_major_ions_during_two_cloud_events_at_the_Mt_Brocken
- **Prosie., 2008.** Lesage, F. Deschamps, F. 2008. Nanoparticules : Structures, utilisations et effets sur la santé. *Presse Med* 37 : P 1431-1437.
- **Pr. Lidia et al., 2009.** Impacts of Ultrafine Particles, Pr Lidia Morawska, Pr Michael R Moore, and Dr Zoran D Ristovski, Desktop Literature Review and Analysis, 2009, Australian Government, Department of the environment and Heritage
- **Roszek ., 2005.** Roszek B, de Jong WH, Geertsma RE, 2005. Nanotechnology in medical applications: state-of-the-art in materials and devices. RIVM report 265001001/2005, 123 p.
- **Rivere., 2008.** Pharmacokinetics of nanomaterials: An overview of carbon nanotubes, fullerenes, and quantum dots (en anglais seulement). *Nanomedicine and Nanobiotechnology* 1(1), 26 à 34.
- **RTECS# CC4900000**
- **SANTE CANADA., 1999.** SANTE CANADA. Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada – Antimoine [en ligne]. 1999. Disponible sur internet : http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-emt/alt_formats/hecs-sesc/pdf/pubs/water-eau/doc-sup-appui/antimony-antimoine/antimony-antimoine_f.pdf
- **Sano et al., 2002.** Sano. N, Wang H, Alexandrou I, Chhowalla M, Teo KBK, Amaratunga GAJ, Imura K, 2002. Properties of carbon onions produced by an arc discharge in water. *Journal of Applied Physics*, 92 (5): 2783-2788.

- **Shvedova et al., 2005.** Shvedova, AA, Kisin, ER., Mercer, R., Murray, AR., Johnson, VJ., Potapovich, AI., Tyurina, YY., Gorelik, O., Arepali, S., & Schwegler-Berry, D. (2005). Unusual inflammatory and fibrogenic pulmonary responses to single walled carbon nanotubes in mice (en anglais seulement). *American Journal of Physiology – Lung Cellular and Molecular Physiology* 289(5), L698-L708.
- **Smokefoot., 1 novembre 2007.**
- **Stemmer., 1976.** Pharmacology and toxicology of heavy metals: antimony. *Pharmacol. Ther. A*, 1: 157-160
- **Subramanian et al., 1991.** Subramanian, K.S., Connor, J.W. and Meranger, J.C. (1991). Leaching of antimony, cadmium, copper, lead, silver, tin and zinc from copper piping with non-lead-based soldered joints. *J. Environ. Sci. Health*, A26(6): 911–929
- **Tomalia., 2004.** Tomalia DA, 2004. Birth of a new macromolecular architecture: dendrimers as quantized building blocks for nanoscale synthetic organic chemistry, *Aldrichimica Acta*, 37 (2) : 39- 57.
- **Thomas., 1973.** Thomas R.G., Felicetti S.W., Lucchino R.V. and McClellan R.O. (1973) - Retention patterns of antimony in mice following inhalation of particles formed at different temperatures. *Proc Soc Exp Biol Med*, 144, 2, 544-550.
- **Tollet et al., 2004.** Toll, R., Jacobi, H., Richter, J., Ladermann, H., Schaefer, U. & Blume-Peytavi. (2004). Penetration profile of microspheres in follicular targeting of terminal hair follicles (en anglais seulement). *Journal of Investigative Dermatology* 123(1), 168 à 176.
- **Venugopal., 1978.** Venugopal, B. et Luckey, T.D. (1978). Metal toxicity in mammals. Vol. 2. Plenum Press, New York, NY
- **Wang, Yu., 2012.** Detection of chemical pollutants in water using gold nanoparticles as sensors: a review. *Reviews in Analytical Chemistry* 32(1) 1–14. doi: 10.1515/revac-2012-0023
- **Wappelhorst., 2002.** Wappelhorst. O, Kuhn I, Heidenreich H, Markert B. (2002). Transfer of selected elements from food into human milk. *Nutrition*. Apr;18 (4) : 316-22.
- **Werrin., 1963.** Chemical food poisoning. Association of Food and Drug Officials, Hussock Food and Drug Office, U.S. Q. Bull., 27: 28-45
- **Wells., 1984.** Wells A.F. (1984) *Structural Inorganic Chemistry* 5th edition, pp. 879 - 884, Oxford Science Publications, [ISBN 0-19-855370-6](#)

- **WHO., 2003.** The World health report: 2003: shaping the future. World Health Organization. Sur ligne: <https://apps.who.int/iris/handle/10665/42789>
- **Witschger., Fabries, JF., 2005.** WITSCHGER O., FABRIÈS J.F.- Particules ultra-fines et santé au travail- HST ND, 2005, 2228 199, 37.
- **Winship., 1987.**
- **Wilkinson., John., 1931.** Wilkinson, John A. (1931). "Liquid Hydrogen Sulfide as a Reaction Medium". *Chemical Reviews*. 8 (2): 237–250. doi:10.1021/cr60030a005. ISSN 0009-2665.
- **Wirth., 1994**
- **Wu., Wu., Yu et al., 2015.** Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications. *Science and Technology of Advanced Materials* 16(2) 023501. doi: 10.1088/1468-6996/16/2/023501
- **Youngsubet al., 2016.** Youngsub, E., Song, JS, Lee, DY., Kim, MK., Kang, BR., Heo, JH, Lee, HKL., & Kim, HK. (2016). Effects of titanium dioxide nanoparticle exposure on the ocular surface: An animal study (en anglais seulement). *The Ocular Surface* 14(2), 224 à 232.
- **ZEISS Microscopy.** reproduit sous licence CC BY-NC-ND 2.0, ONU environnement_rapport frontières 2017.
- http://antimony.atomistry.com/antimony_trichloride.html
- (<http://webmineral.brgm.fr>).