

# Une vie de fer-blanc

## *Expériences sur l'élaboration, les propriétés et le recyclage d'un matériau*

par J.-L. VIGNES, G. ANDRÉ  
ENS de Cachan - 94235 Cachan Cedex  
et D. FOUSSE  
Sollac-Centre de Recherche du Fer-Blanc - 57190 Florange

---

Les expériences présentées dans cet article sont destinées à illustrer, au laboratoire, différents aspects d'un matériau largement utilisé dans la vie courante (boîtes de conserve ou appertisées\*, boîtes-boisson). Ces expériences font appel à du matériel disponible dans les collèges et les lycées et à des produits facilement accessibles ne présentant pas de grandes difficultés d'utilisation. Elles peuvent, en particulier, être mises en œuvre, dès septembre 1994, dans le cadre des nouveaux programmes de chimie de la classe de troisième.

*Les expériences intéressantes à réaliser mais difficiles à effectuer au collège, par manque de matériel, sont notées en complément d'expérience (cas de la détermination des taux d'étamage) ou en expérience complémentaire (cas de l'utilisation du dichlore). Elles sont imprimées en italique.*

*Les expériences proposées peuvent être complétées par divers calculs permettant de quantifier les phénomènes observés. Quelques calculs sont regroupés en annexe, en fin d'article.*

### 1. PRÉSENTATION DU FER-BLANC

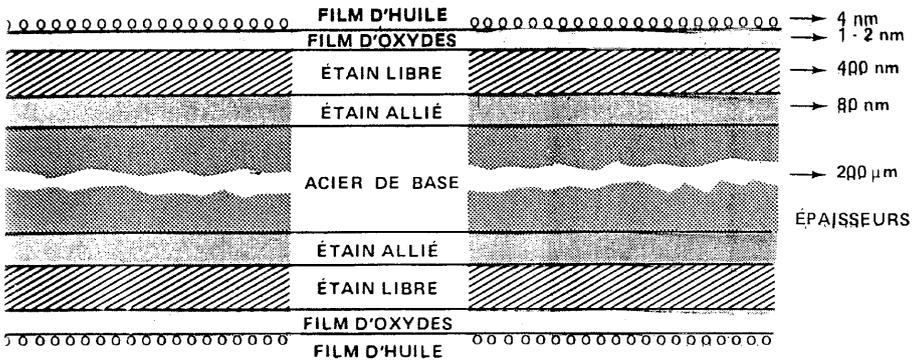
#### 1.1. Composition, caractéristiques [1,2]

Le fer-blanc est un matériau constitué d'un cœur en acier doux (de faible teneur en carbone, inférieure à 0,08 %) d'environ 0,2 mm

---

\* Nicolas APPERT (1749-1841), industriel français, a découvert, en 1791, le procédé qui porte depuis son nom, de stérilisation des aliments par la chaleur et créé l'industrie des conserves alimentaires.

d'épaisseur recouvert d'une mince couche d'étain d'environ  $1 \mu\text{m}$  d'épaisseur. La présence d'un alliage Fe-Sn à l'interface entre le fer et l'étain permet une bonne adhérence du revêtement d'étain. Des traitements complémentaires (passivation, film d'huile, vernissage) améliorent la qualité de la surface du fer blanc pour sa conservation et ses utilisations futures (Figure 1).



**Figure 1** : Coupe transversale d'un fer-blanc (taux d'étamage de  $2,8 \text{ g/m}^2$ ), d'après P. MARSAL, Un guide du Fer-Blanc, Sollac-CRFB, 1985, Thionville.

Le revêtement d'étain permet d'éviter l'oxydation de l'acier, tout en profitant de propriétés intéressantes de celui-ci : faible coût, bonne résistance mécanique. Un fer-blanc est caractérisé par son taux d'étamage qui s'exprime en grammes d'étain déposé par  $\text{m}^2$  de surface. Actuellement, les taux les plus courants sont compris entre 1 et  $8,4 \text{ g/m}^2$ .

Le fer-blanc représente plus de 80 % des aciers appelés aciers pour emballages. Ces aciers pour emballages comprennent également le fer chromé et le fer noir, ce dernier étant de l'acier non recouvert d'étain utilisé, par exemple, comme emballage (bidon) d'huiles automobiles.

## 1.2. Fabrication industrielle [1,2]

Le fer-blanc est un produit de grande consommation : plus de dix millions de tonnes sont consommées par an dans le monde. Il est élaboré sous forme de bandes de plus de dix kilomètres de longueur dans des usines modernes dans lesquelles la bande d'acier circule à grande vitesse. En France, les cinq lignes de production des trois usines en fonctionnement produisent, par ligne, de 200 000 à 300 000 t de fer-blanc par an soit au total plus de 800 millions de  $\text{m}^2$ .

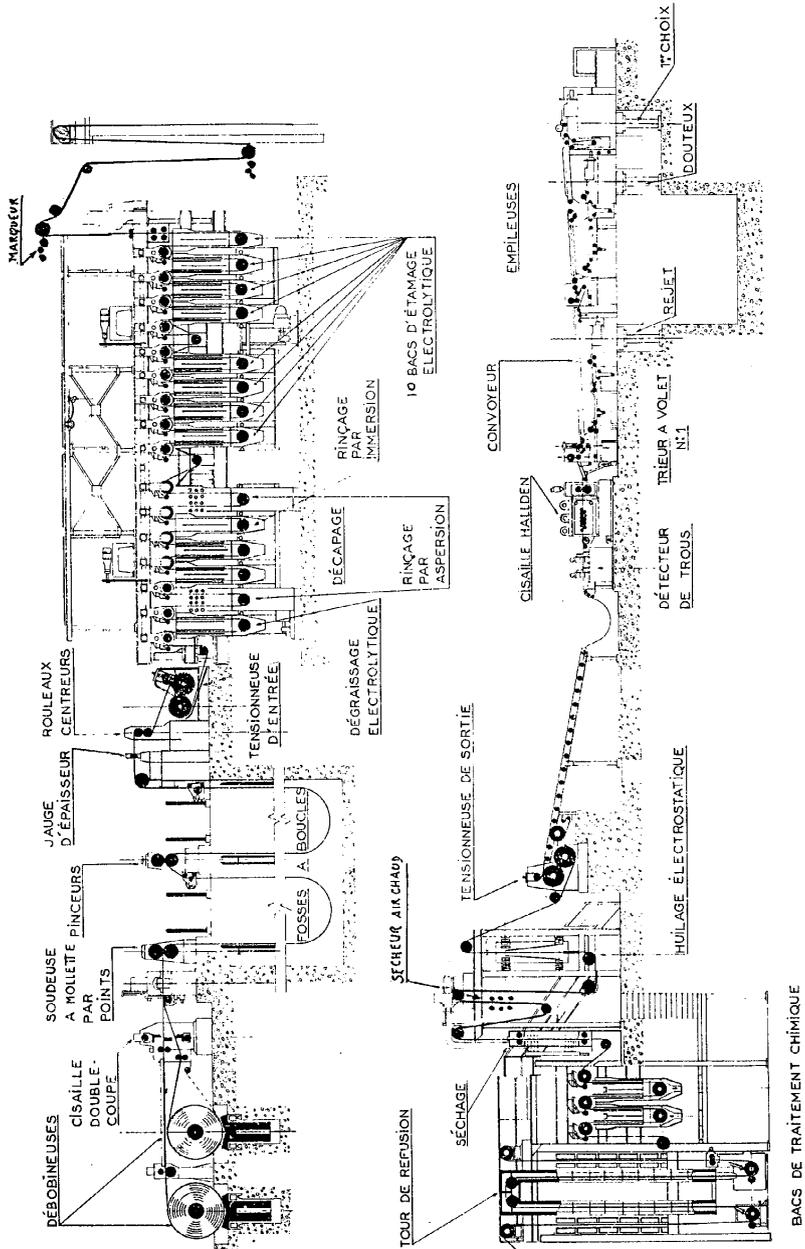


Figure 2 : Ligne d'étamage électrolytique 1 d'Ebange, d'après Fer-blanc, fer-chromé, des produits au service de la clientèle, document Sollac.

La bande d'acier dont l'épaisseur a été réduite jusqu'à 0,12 à 0,2 mm par laminages successifs est chauffée à 630°C pendant environ quatre-vingt heures afin de relâcher les importantes contraintes mécaniques créées par le laminage. Cette opération de recuit est réalisée dans une atmosphère de diazote et de dihydrogène pour éviter l'oxydation de l'acier. Le recuit est suivi d'un léger laminage à froid (réduction d'épaisseur de 1 % à 30 %) qui permet d'améliorer, tout en les ajustant, les propriétés mécaniques de l'acier, en fonction de l'utilisation finale.

Après un dégraissage et un décapage à l'acide sulfurique, la bande d'acier est revêtue d'étain par électrolyse. La bande d'acier sert de cathode, l'anode est constituée de barres d'étain pur. Dans la plupart des cas, l'électrolyte est à base d'acide 4-hydroxybenzènesulfonique ( $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}$ ) et il contient divers produits d'addition. Après électrolyse, le dépôt d'étain subit une fusion vers 300°C. Il prend alors un aspect brillant qui est figé par trempe à l'eau et l'alliage  $\text{FeSn}_2$  se forme. Le schéma de principe d'une installation industrielle est représenté sur la figure 2.

La surface du fer-blanc subit ensuite un traitement de passivation électrolytique ou chimique qui dépose une très fine couche d'oxyde de chrome et éventuellement de chrome puis, la surface est huilée. En fonction de l'utilisation future, le fer-blanc subit un traitement de vernissage. Il est livré en feuilles ou en bobines qui peuvent atteindre quatorze tonnes.

### 1.3. Propriétés, utilisations [1,2]

Si le revêtement d'étain était parfait et surtout s'il ne subissait aucune détérioration, les propriétés chimiques du fer-blanc seraient celles de l'étain. Celui-ci s'oxyderait et la couche d'oxyde formé protégerait le métal d'une attaque ultérieure. C'est ce qui se produit pour les objets en étain pur. Mais, au cours de son utilisation, le fer-blanc subit diverses agressions qui se traduisent souvent par des rayures qui mettent l'acier à nu. Il faut distinguer l'oxydation de l'extérieur de la boîte de celle de l'intérieur.

A l'extérieur de la boîte, le revêtement d'étain permet d'éviter l'oxydation, à l'air, de l'acier. Si la présence de rayures met l'acier à nu, il se forme de la rouille. Cette oxydation n'est, en général, pas trop gênante pour la conservation des aliments car les vitesses de corrosion sont réduites, à condition que les boîtes ne soient pas conservées dans

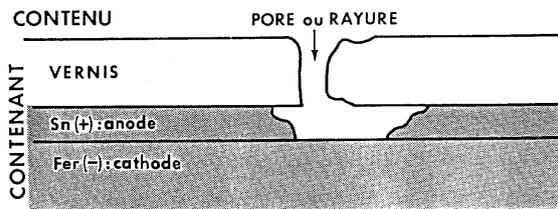
des atmosphères trop humides ou salines. La présence de rouille est seulement préjudiciable à l'aspect esthétique de la boîte.

A l'intérieur de la boîte, il faut, du point de vue de la corrosion, prendre en compte la présence des deux métaux, étain et fer. Ils sont en contact par l'intermédiaire du contenu de l'emballage qui est souvent, au moins en partie, sous forme de solution. On a ainsi une pile formée par les deux métaux dans un électrolyte. La connaissance de la résistance à la corrosion intérieure des boîtes en fer-blanc est fondamentale car elle détermine la durée de conservation des aliments dans ces boîtes. Les problèmes rencontrés : perforation des boîtes, gonflement (ou bombage), mauvais goût des aliments (si à l'origine ils étaient de bonne qualité) sont liés à des phénomènes de corrosion intérieure.

Les potentiels d'électrode normaux en solution aqueuse des couples mis en jeu sont les suivants [3] :



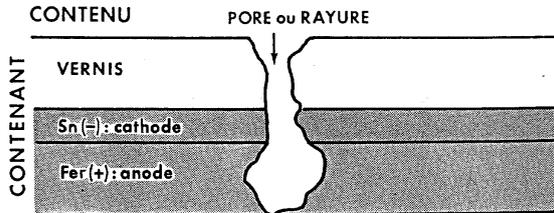
D'après ces valeurs, le fer serait oxydé préférentiellement à l'étain. Ces valeurs sont données dans des conditions bien définies au niveau du pH, de la nature de l'électrolyte... Dans le cas des aliments conservés dans des emballages en fer-blanc, la valeur acide du pH, l'absence d'oxygène, la complexation des ions de l'étain... font que, en général, c'est l'étain qui perdra plus facilement ses électrons et qui donc s'oxydera et ainsi protégera le fer de la corrosion en jouant le rôle d'une anode sacrificielle au moins tant qu'il reste de l'étain (Figure 3a et expériences proposées au chapitre 3.).



**Figure 3a :** Corrosion de l'étain : rôle d'anode sacrificielle joué par l'étain, d'après Fer-blanc, fer-chromé, des produits au service de la clientèle, document Sollac.

En général, l'attaque de l'étain (action désétamante) est lente et la durée de vie de la boîte est déterminée par l'épaisseur d'étain en contact avec un aliment donné. Toutefois, depuis quelques années, on note une augmentation de la teneur en ions nitrates de nombreux aliments, en particulier des légumes. Cela se traduit par un désétamage très rapide et des risques de perforation de la boîte par attaque de l'acier après disparition de l'étain. Cette forte action désétamante entraîne, lorsque à son tour l'acier est oxydé, un dégagement important de dihydrogène qui peut se traduire par une déformation de la boîte (gonflement ou bombage).

Pour d'autres aliments, en particulier les boissons carbonatées, les phénomènes de corrosion sont inversés (Figure 3b et expériences proposées au chapitre 3.). C'est ce qui se produit pour des boissons pétillantes (limonade, cola...) : le fer est attaqué et passe en solution sous forme d'ions ferreux qui à des teneurs très faibles, de l'ordre de quelques milligrammes par litre, donnent un goût particulièrement désagréable à la boisson. Lorsque les phénomènes de corrosion sont inversés, le fer n'est plus protégé et à la moindre rayure, il y a perforation rapide de la boîte.



**Figure 3b** : corrosion du fer, d'après Fer-blanc, fer-chromé, des produits au service de la clientèle, document Sollac.

Pour ces diverses raisons, l'emploi d'un vernissage intérieur des boîtes s'est généralisé et permet de conserver des aliments à action désétamante rapide ou des boissons carbonatées (limonade, cola, bière...). Le vernis n'étant jamais parfaitement imperméable, la durée de conservation des aliments reste limitée à quelques années (voir, en fonction des produits, ces durées qui sont inscrites sur les boîtes) et cette durée est d'autant plus brève que la température est élevée (les vitesses de réaction augmentent avec la température). On estime qu'une élévation de température de 10°C multiplie, en moyenne, par deux la vitesse de corrosion intérieure.

Le fer-blanc est utilisé essentiellement dans l'emballage alimentaire. Les boîtes d'emballages métalliques à usage alimentaire (hors les boîtes-boisson) sont presque toujours en fer-blanc. Les boîtes-boisson sont soit en fer-blanc soit en aluminium. Aux États-Unis, l'aluminium domine largement (à 96 %) alors que dans l'Union Européenne, la situation est plus partagée avec un léger avantage au fer-blanc. En France, la part du fer-blanc est de 85 %. Dans le cas des boîtes-boisson en fer-blanc, le couvercle (à ouverture facile) est en aluminium. Pour les autres boîtes à usage alimentaire, les couvercles à ouverture facile sont soit en fer-blanc, soit en aluminium.

## 2. EXPÉRIENCES D'ÉLABORATION DU FER-BLANC

Matériel de départ : plaques ou feuilles d'acier (pas inoxydable) d'environ 2 cm de large sur 5 à 10 cm de long et d'une épaisseur quelconque, par exemple 0,5 mm. Les dimensions des plaques d'acier doivent être adaptées au bécher utilisé pour l'électrolyse et au creuset employé pour fondre l'étain. Si on ne dispose pas de plaques d'acier, on peut utiliser du fer-blanc après désétamage (voir chapitre 4.2.1.). L'étain étant, au détail, un métal cher, si l'on veut être économe, il est préférable d'acheter 250 g de baguettes d'étain (à 99,8 %) au prix d'environ 240 F. Ces baguettes pourront servir d'électrodes et remplacer la grenaille lors de la préparation du bain d'étain.

Traitements préliminaires : ces traitements sont les traitements classiques de nettoyage d'une surface métallique destinée à recevoir un revêtement. Ils conditionnent l'adhérence du dépôt sur le substrat. Ils consistent à dégraisser la surface et à éliminer la couche d'oxyde (rouille dans le cas de l'acier).

- Dégraissage : à l'aide d'une lessive (type poudre à laver), à chaud ou à l'aide d'un solvant approprié (acétone...) à la température ambiante ;
- Décapage : à l'aide d'une solution acide, HCl ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de concentration environ 5 mol/l, pendant quelques minutes, à la température ambiante. Ce décapage peut également être réalisé à l'aide d'une toile émeri à grain fin ;
- Rinçage abondant à l'eau du robinet puis à l'eau distillée ou déminéralisée, séchage à l'aide d'un papier absorbant ou à l'aide d'alcool et d'un sèche-cheveux.

## 2.1. **Étamage par immersion**

### Matériel

- creuset en terre réfractaire (par exemple de 6 cm de hauteur),
- pince et spatule métallique,
- bec Bunsen,
- 1 bécher de 100 ou 250 ml.

### Produits

- plaque d'acier,
- grenaille d'étain ou morceaux de baguette d'étain (environ 100 g),
- chlorure de zinc (II),
- chlorure de sodium,
- solution de HCl concentré.

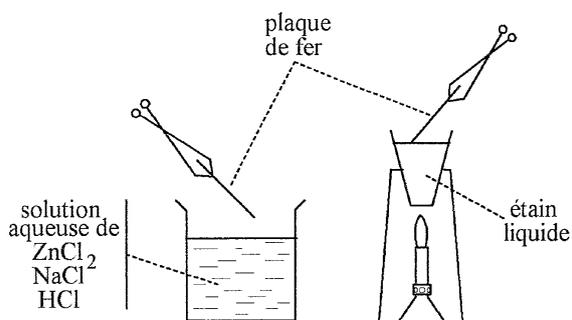
### Risques et précautions particuliers

- présence d'un métal en fusion à une température supérieure à 232°C. Il faut éviter les risques de renversement, sur la peau, du métal en fusion.

#### 2.1.1. **Bain d'étain**

La grenaille d'étain (température de fusion 232°C) ou les morceaux de baguette d'étain peuvent être fondus dans un creuset en terre réfractaire. Le creuset peut être récupéré après l'expérience ou consacré en permanence à cette expérience, l'étain restant dans le creuset. Un seul creuset peut être utilisé par une classe ou un ensemble de classes. Lors du chauffage, à l'aide d'un bec Bunsen, la surface de l'étain s'oxydera. Pour réduire au minimum cette oxydation, il faut éviter de chauffer à une température trop élevée, il suffit d'obtenir la fusion de l'étain. Il faut également éviter d'agiter l'étain afin de réduire la surface de contact étain-dioxygène de l'air et arrêter le chauffage sitôt la fusion obtenue. Avant de plonger la plaque d'acier dans l'étain en fusion, il faudra, à l'aide d'une spatule métallique, nettoyer la surface de l'étain en poussant l'oxyde formé sur les côtés du creuset.

### 2.1.2. Traitement préalable de l'acier : fluxage (figure 4)



**Figure 4 :** Traitement de fluxage de la plaque d'acier et étamage par immersion dans l'étain fondu.

Afin de permettre le mouillage de l'acier par l'étain, il est nécessaire de recouvrir la surface de l'acier, avant étamage, avec une solution de fluxage : on plongera, pendant quelques secondes, sans rinçage ultérieur, la plaque d'acier dans une solution aqueuse contenant pour 100 ml de solution, 40 g de  $ZnCl_2$ , 20 g de NaCl et quelques gouttes de HCl concentré. Le même bécher peut être utilisé par toute une classe. Le fluxage est la dissolution, à haute température, d'une couche d'oxyde métallique par un sel (solide) de sodium. Le fluxage sera en fait réalisé lorsque la plaque d'acier sera plongée dans le bain d'étain : la température de la plaque s'élèvera, l'eau de la solution de fluxage s'évaporerait, les chlorures de zinc et de sodium dissoudraient l'oxyde ou l'empêcheraient de se former.

### 2.1.3. Étamage (figure 4)

Plonger la plaque d'acier tenue par une pince métallique dans le bain d'étain et la ressortir immédiatement. L'étamage avec formation de l'alliage est réalisé instantanément à condition que le traitement de fluxage ait été réalisé au préalable.

Pour des non-professionnels de l'étamage, il est difficile d'obtenir un revêtement d'égale épaisseur. Les professionnels essayaient la surface du fer-blanc, à la sortie du bain, avec un chiffon imbibé de graisse afin d'éliminer les coulures. Dans tous les cas, l'épaisseur déposée est importante, de l'ordre de plusieurs centaines de  $g/m^2$ . Le fer-blanc obtenu est de très bonne qualité (c'était le cas du fer-blanc fabriqué avant la deuxième guerre mondiale) mais ce procédé n'est pas rentable.

#### 2.1.4. **Complément d'expérience : détermination du taux d'étamage**

Matériel nécessaire : balance au mg.

*Peser la plaque d'acier avant fluxage et après étamage, en déduire la masse d'étain déposé. Après mesure de la surface revêtue, donner le taux d'étamage (penser à tenir compte d'un étamage sur les deux faces de la plaque et ne pas tenir compte de l'étain déposé sur la tranche de la plaque).*

#### 2.2. **Étamage électrolytique**

##### Matériel

- alimentation de 6 V continu ou pile de 4,5 V,
- 1 bécher de 100 ou 250 ml,
- bec Bunsen,
- agitateur magnétique (facultatif),
- pince métallique.

##### Produits

- plaque d'acier,
- baguette d'étain,
- sulfate d'étain (II),
- napht-2-ol ( $\beta$  naphtol),
- gélatine en poudre,
- $H_2SO_4$  concentré.

##### Risques et précautions particuliers

- aucun en dehors des précautions habituelles d'utilisation des acides, d'une alimentation continue et d'un bec Bunsen.

##### 2.2.1. **Solution d'électrolyte**

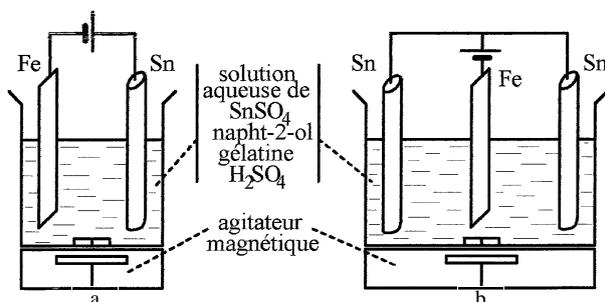
Pour une solution de 100 ml, dissoudre dans de l'eau distillée ou déminéralisée, 3 g de  $SnSO_4$ , 0,2 g de  $\beta$  naphtol, 0,1 g de gélatine, 10 ml de  $H_2SO_4$  concentré. Ne pas attendre la dissolution complète du sulfate d'étain qui est souvent, en partie, oxydé et hydrolysé, donc difficilement soluble, pour commencer l'électrolyse. Le  $\beta$  naphtol et la gélatine sont indispensables (ils peuvent être remplacés, dans l'industrie, par d'autres

additifs) pour obtenir un revêtement compact, homogène et permettant la formation ultérieure du fer-blanc.

### 2.2.2. Électrodes

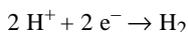
Relier la plaque d'acier au pôle négatif et la baguette d'étain au pôle positif de l'alimentation continue.

### 2.2.3. Électrolyse (figure 5a)



**Figure 5** : a - Étamage électrolytique. b - Étamage électrolytique, montage symétrique.

Réactions aux électrodes :



L'étain consommé à l'anode (observer après quelques électrolyses la diminution de diamètre de la baguette d'étain) se dépose sur la cathode. On constate également une électrolyse de l'eau qui se traduit par un dégagement gazeux à la cathode (le bain d'électrolyse peut être régénéré en ajoutant, dans un premier temps, seulement de l'acide). Pour obtenir un dépôt d'étain d'épaisseur satisfaisante une durée d'électrolyse de trois à cinq minutes suffit, en opérant à la température ambiante. L'agitation en cours d'électrolyse permet d'éviter l'accumulation d'ions  $\text{OH}^{-}$  à l'anode et la précipitation, à la surface de l'étain, d'hydroxyde d'étain  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ . De plus, l'agitation permet d'éliminer plus facilement le dihydrogène qui se dégage à la cathode et d'obtenir un revêtement de meilleure qualité. Cette agitation peut être réalisée à l'aide d'un agitateur magnétique ou à la main, en agitant de temps en

temps. Après électrolyse, le dépôt formé, gris, très mince, n'adhère pas à l'acier et reste donc fragile.

#### 2.2.4. Fusion de l'étain

Après électrolyse, ne pas rincer la plaque d'acier et la chauffer au bec Bunsen (flamme moyenne) pendant une dizaine de secondes. On constate un premier changement d'aspect de la surface qui correspond à l'évaporation de la solution d'électrolyse. La deuxième modification d'aspect de la surface correspond à la fusion de l'étain et à la formation de l'alliage  $\text{FeSn}_2$ . Arrêter immédiatement le chauffage et plonger rapidement la plaque de fer-blanc dans un bécher d'eau froide. Cette opération est délicate à réaliser au laboratoire : il faut faire fondre l'étain tout en limitant son oxydation. Le fait d'opérer à l'aide d'un dépôt compact ce que permet l'utilisation de  $\beta$  naphthol et de gélatine facilite la fusion de l'étain. En l'absence de ces additifs, le dépôt se présente sous forme de grains qui s'oxydent très facilement lors du chauffage au bec Bunsen. Cette oxydation, fortement exothermique, se manifeste par une incandescence vive des grains subissant l'oxydation. On peut ainsi montrer qu'une matière solide (ici le dépôt d'étain) s'oxyde d'autant plus facilement qu'elle est finement divisée.

En opérant selon la procédure décrite ci-dessus on forme un fer-blanc qui est d'une qualité moyenne. Il peut présenter, en surface, des petits nodules d'étain, donc un aspect rugueux si la température de fusion a été trop élevée (il est impossible d'obtenir, à l'aide d'un bec Bunsen, une température précise de chauffage). Une fusion réalisée à l'aide d'une plaque chauffante réglée à la bonne température donne un meilleur résultat.

#### 2.2.5. Complément d'expérience : détermination du taux d'étamage.

Matériel nécessaire : balance au mg.

*Peser la plaque d'acier avant électrolyse et après fusion de l'étain et séchage. En déduire la masse d'étain déposé. Après mesure de la surface revêtue, donner le taux d'étamage qui doit être, en opérant selon les conditions décrites ci-dessus, de l'ordre de 5 à 10 g/m<sup>2</sup>, avec, en particulier, un taux d'étamage très inégal sur les deux faces. Un montage symétrique avec deux électrodes d'étain de*

*part et d'autre de l'électrode d'acier permet l'obtention d'un taux d'étamage identique sur les deux faces (figure 5b).*

### 3. PROPRIÉTÉS DU FER-BLANC

#### 3.1. Protection extérieure

On se propose d'observer le rôle de protection du fer contre la corrosion joué par l'étain.

#### Matériel

- 1 pipette.

#### Produits

- 1 plaque d'acier,
- 2 morceaux de fer-blanc,
- 1 morceau de fer-blanc désétamé (voir chapitre 4.2.1),
- solution saturée de NaCl,
- solution de ferricyanure de potassium à environ 0,1 mol/l.

#### Risques et précautions particuliers

- manipulation de morceaux de fer-blanc éventuellement coupants.

#### **Expérience**

Placer sur la plaque d'acier, le fer-blanc et le fer-blanc désétamé, une goutte de solution saturée de NaCl (qui permet d'accélérer la corrosion du fer) et une goutte de solution de ferricyanure de potassium. Observer la présence d'une coloration bleue (bleu de Prusse) caractéristique de l'oxydation du fer, sur l'acier non protégé, le fer-blanc désétamé alors que la surface du fer-blanc ne réagit pas.

Effectuer la même expérience sur le deuxième morceau de fer-blanc après l'avoir rayé de telle sorte que l'acier soit mis à nu. Observer l'oxydation du fer dans la rayure. En tirer les conséquences pour la manipulation les boîtes.

#### 3.2. Protection intérieure

On se propose d'étudier la corrosion du fer ou de l'étain en contact éventuel (rayure...) par l'intermédiaire des électrolytes que constituent

les contenus alimentaires de diverses boîtes de conserves ou boîtes-boisson.

### Matériel

- 2 béchers de 250 ml,
- 1 microampèremètre,
- fils électriques et pinces crocodile.

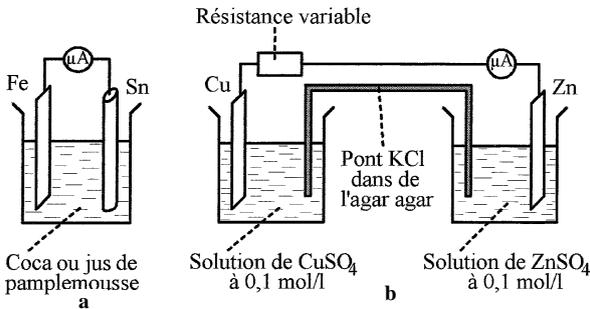
### Produits

- 1 plaque d'acier,
- 1 baguette d'étain,
- diverses solutions provenant de produits alimentaires conservés dans des boîtes en fer-blanc, par exemple : jus de pamplemousse, limonade, cola...

Risques et précautions particuliers : aucun.

### Expérience

Verser dans un bécher un liquide issu d'une boîte de conserve, puis plonger dans ce dernier une lame d'acier décapée et une baguette d'étain sans qu'elles soient en contact. Relier par des fils électriques ces deux électrodes par l'intermédiaire du microampèremètre (figure 6a). Observer le sens de passage du courant dans le microampèremètre (l'intensité mesurée est d'environ quelques dizaines à quelques centaines de microampères). Afin de s'assurer du sens de branchement de l'ampèremètre, on peut réaliser une pile dont le sens de passage du courant est connu (pile Daniell représentée figure 6b). Rincer abondamment et sécher le matériel avant de renouveler l'expérience avec un autre aliment.



**Figure 6 :** a Étude de la pile étain-fer. b Pile Daniell.

Pour des produits tels que le jus de pamplemousse, le courant électrique circule, dans le microampèremètre, du fer vers l'étain. Pour d'autres aliments (limonade, cola) le courant circule dans le sens inverse : de l'étain vers le fer.

### Interprétation

Pour la première classe de produits (jus de pamplemousse), les électrons circulent de l'étain vers le fer, on a donc une oxydation de l'électrode d'étain ( $\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^-$ ) et une réduction des protons de l'eau ( $\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}$ ) sur l'électrode d'acier. Ces aliments vont oxyder l'étain sans attaquer le fer : on n'a donc pas de risque de perforation de la boîte, tant qu'il restera de l'étain pour jouer le rôle d'anode sacrificielle. Le fer blanc est bien adapté pour la conservation de tels aliments. Dans ce cas, la présence d'un vernis n'est pas nécessaire et le passage en solution d'ions étain améliore, souvent, la qualité des produits. Par exemple ils permettent d'éviter le brunissement des fruits. Des produits de bonne qualité (fruits blancs...) sont ainsi conservés. De plus, l'étain présente la particularité, en présence de fer, dans une boîte de conserve, d'entraîner, sur le fer, la formation d'hydrogène atomique [4]. Cet hydrogène diffuse à l'intérieur de l'acier et donc ne provoque pas de dégagement de dihydrogène, ce qui évite le bombage de la boîte.

Pour les autres aliments, les électrons circulent dans le sens fer  $\rightarrow$  étain, on a donc une oxydation de l'électrode de fer ( $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ ) et une réduction des protons de l'eau sur l'électrode d'étain ( $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ ). De tels aliments auront tendance à attaquer le fer en profondeur dans une rayure, au risque de percer la boîte de conserve. Le fabricant devra donc impérativement la protéger intérieurement par un vernis ou utiliser un autre matériau (verre, aluminium). Le dégagement de dihydrogène, s'il est important (il le devient lorsque l'acier est attaqué) se traduit par le bombage de la boîte. Celui-ci peut être également dû à une mauvaise appertisation, l'avantage des conserves en boîtes par rapport à celles en bocaux est que, dans le cas des boîtes, l'effet de la fermentation des aliments peut être observé.

### Remarques

Malheureusement pour l'expérience, dans le cas de la première classe de produits (mais heureusement pour les fabricants et les consommateurs), l'oxydation de l'étain est lente. Le courant d'oxydation que l'on souhaite mesurer est donc très faible et il est possible qu'un microampèremètre ne soit pas assez sensible pour repérer son sens de passage. De plus il faut travailler rapidement pour éviter que le

dioxygène de l'air ne se dissout dans la solution et modifie sa composition (ou alors il faut travailler sous atmosphère de diazote). Pour pallier ces deux inconvénients, on peut utiliser comme aliment du jus de pamplemousse vendu en bouteille de verre (le courant mesuré est de quelques centaines de microampères).

Les réactions mises en jeu à l'intérieur des boîtes sont complexes et dépendent des aliments conservés. Des réactions de complexation, de précipitation à la surface du fer-blanc... extrêmement diverses rendent les interprétations délicates. Nous ne les aborderons pas dans le cadre de cet article.

Si on plonge les électrodes dans une solution d'acide sulfurique (environ 1 mol/l), on constate une oxydation de l'étain, sans oxydation du fer. Cette protection du fer par l'étain ne peut être expliquée que par une étude électrochimique, très éloignée des programmes du collège et nous nous proposons, dans un prochain article, d'étudier les courbes intensité-potential des divers couples mis en jeu.

#### 4. RECYCLAGE DU FER-BLANC

Le fer-blanc surtout utilisé pour élaborer des emballages alimentaires se retrouve dans les ordures ménagères. Celles-ci sont, de plus en plus, dans les pays développés, soit triées, soit incinérées. Le fer-blanc qui est constitué à 99,7 %, en masse, d'acier est considéré comme une ferraille et est récupéré, par triage magnétique, et recyclé en sidérurgie, principalement dans les aciéries électriques. Lors de l'incinération, la plus grande partie de l'étain s'oxyde et est perdu. En définitive, que ce soit par triage ou par incinération, l'étain est perdu. En 1990, en France, sur une consommation de 564 000 t d'aciers pour emballages, 170 000 t ont été récupérées et recyclées. D'ici 1997, le taux de recyclage devrait être porté à plus de 60 %.

La récupération de l'étain contenu dans le fer-blanc n'est pas suffisamment rentable sur le plan économique ou vital pour la protection de l'environnement. Malgré cela, quelques pays (Royaume-Uni, Belgique) récupèrent cet étain ; ce n'est pas le cas en France.

De façon générale, la récupération peut être réalisée en deux étapes : d'abord une séparation étain - acier, en général par oxydation de l'étain, puis une récupération de l'étain, en général par réduction des ions  $\text{Sn}^{2+}$  formés lors de la séparation Sn-Fe.

#### 4.1. Le fer-blanc du commerce : traitements préliminaires

On peut utiliser le fer-blanc préparé précédemment. Mais si l'on veut disposer d'une plus grande quantité d'étain, il est possible de récupérer du fer-blanc provenant d'emballages du commerce. Dans certaines régions françaises, particulièrement dans le Sud-Ouest, où traditionnellement, des habitants font des conserves familiales de foies d'oie, confits..., les quincailliers vendent des boîtes vides en fer-blanc. Dans les régions où cela n'est pas le cas, toute boîte après usage fera l'affaire, à condition qu'elle soit en fer-blanc. En général, les boîtes d'aliments (sauf parfois le couvercle de boîtes à ouverture facile) sont en fer-blanc. Les boîtes-boisson sont, en France, souvent en fer-blanc, parfois en aluminium. Vérifier avec un aimant si la boîte-boisson est en fer-blanc (c'est le fer sous-jacent qui est attiré par l'aimant) et éliminer, dans tous les cas, le couvercle qui est en aluminium.

Quelle que soit l'origine de la boîte, neuve ou de récupération, celle-ci est recouverte d'huile, de vernis et éventuellement de colle, de peinture, d'une étiquette. Pour mettre à nu le fer-blanc il faut éviter de gratter mécaniquement sa surface car une partie de l'étain disparaîtrait. Éliminer les étiquettes, la colle et l'huile à l'aide d'alcool ou d'eau chaude. Le plus délicat est d'enlever le vernis, de teinte généralement jaune, qui est souvent présent à l'intérieur et/ou à l'extérieur de la boîte\*. Vérifier sa présence à l'aide d'un ohmmètre, le vernis, contrairement au fer-blanc, ne conduisant pas l'électricité. Si le vernis n'est pas éliminé par du trichloréthylène, ce qui est le cas du vernis époxyphénolique, vernis le plus couramment utilisé, plonger le fer-blanc après l'avoir découpé en morceaux d'environ 1 cm<sup>2</sup> dans de l'acide sulfurique concentré (ou de l'acide nitrique fumant), à la température ambiante, pendant quelques minutes. L'acide sulfurique devient rouge. Rincer abondamment puis sécher.

---

\* Afin d'éviter la présence d'un vernis, le mieux est d'utiliser une boîte de fruits au sirop (par exemple ananas) car souvent, dans ce cas, le corps de la boîte n'est pas vernis. Éviter d'employer les fonds des boîtes car ils sont parfois en fer chromé.

## 4.2. Séparation étain-fer

### 4.2.1. Traitement d'oxydation par le chlorure ferrique d'après [5]

#### Matériel

- 1 erlenmeyer de 250 ml,
- 1 pince coupante.

#### Produits

- 2 morceaux de fer-blanc d'environ 1 cm<sup>2</sup> chacun,
- 100 ml de solution de FeCl<sub>3</sub> environ 1 mol/l (à préparer à partir de FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O) ou de solution du commerce à 27 % ou 41 % massique de FeCl<sub>3</sub>,
- solution saturée de NaCl,
- solution de ferricyanure de potassium à environ 0,1 mol/l.

#### Risques et précautions particuliers

- manipulation de morceaux de fer-blanc coupants et des produits de décapage du fer-blanc (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré, alcool, solvants).

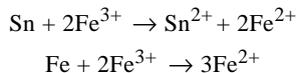
#### **Expérience**

Plonger un morceau de fer-blanc pendant quinze à trente secondes dans l'erlenmeyer contenant la solution de chlorure ferrique tout en agitant manuellement. Rincer abondamment et sécher.

Placer sur le morceau de fer-blanc désétamé et sur un morceau non désétamé gardé comme témoin une goutte de solution saturée de NaCl (qui permet d'accélérer la corrosion du fer) et une goutte de solution de ferricyanure de potassium. Observer la présence d'une coloration bleue (bleu de Prusse) caractéristique de l'oxydation du fer sur le fer-blanc désétamé alors que la surface du fer-blanc ne réagit pas.

#### **Interprétation**

Principales réactions mises en jeu :



avec (3) :

$$E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,771\text{V}$$

$$E^{\circ}(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,14\text{V}$$

$$E^{\circ}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44\text{V}$$

$$E^{\circ}(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,14\text{V}$$

Lors de cette expérience, l'étain est oxydé en ions  $\text{Sn}^{2+}$  par les ions  $\text{Fe}^{3+}$  et passe en solution. Dès que l'acier est mis à nu, le fer est à son tour oxydé en ions  $\text{Fe}^{2+}$  par les ions  $\text{Fe}^{3+}$  et passe également en solution. Il est donc important de limiter la durée d'immersion des morceaux de fer-blanc dans la solution de chlorure ferrique afin de réduire l'attaque de l'acier. L'étain peut ensuite être récupéré par électrolyse (voir expérience du chapitre 4.3.).

L'utilisation du chlorure ferrique présente un intérêt économique et écologique car actuellement c'est un composé sous-produit par diverses industries métallurgiques et chimiques : par exemple, la métallurgie du nickel, la fabrication du dioxyde de titane... [1]. Des quantités importantes de chlorure ferrique sont utilisées dans les traitements de purification de l'eau afin de la rendre potable [1].

**Complément d'expérience** : détermination de la quantité d'étain et éventuellement de fer, passé en solution.

Matériel nécessaire : balance au mg.

Utiliser pour réaliser l'expérience décrite ci-dessus une dizaine de morceaux de fer-blanc d'environ  $1 \text{ cm}^2$ . Les peser avant et après traitement, immédiatement après séchage, afin de limiter l'influence de l'oxydation du fer sur le résultat.

#### 4.2.2. **Expérience complémentaire : traitement par le dichlore sec**

##### Matériel

- 2 flacons laveurs,
- 2 flacons de garde,
- 1 colonne à dessécher,
- 1 pince coupante,
- 1 balance au mg.

##### Produits

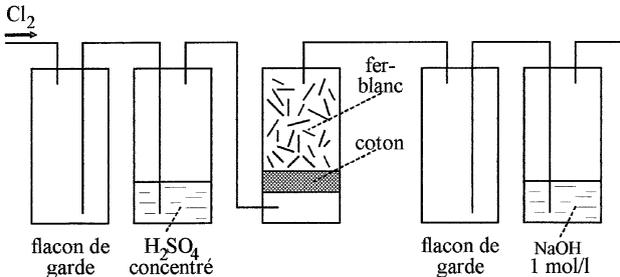
- morceaux de fer-blanc provenant d'environ 1/4 d'une boîte de conserve de 250 ml,
- bouteille de dichlore ou générateur de dichlore obtenu, par exemple par oxydation de HCl par  $\text{KMnO}_4$  [6],

- $H_2SO_4$  concentré,
- solution de NaOH environ 1 mol/l,
- 1 bouteille de diazote,
- coton.

#### Risques et précautions particuliers

- utilisation du dichlore et manipulation de morceaux de fer-blanc éventuellement coupants, de  $H_2SO_4$  concentré.

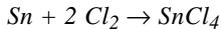
#### **Expérience** (figure 7)



**Figure 7 :** Séparation étain-fer par chloration.

Placer les morceaux de fer-blanc, après pesée, dans la colonne à dessécher en les supportant à l'aide de coton. Dessécher le dichlore par  $H_2SO_4$  concentré qui permettra également de contrôler le débit gazeux. Après la colonne à dessécher, fixer l'excès de dichlore par une solution d'environ 1 mol/l de NaOH, en ayant pris la précaution de placer un flacon de garde avant la solution de NaOH.

La réaction suivante se produit :



$Cl_2$  réagit immédiatement, à la température ambiante, avec l'étain. On constate à ce moment l'arrêt du dégagement gazeux dans la solution de soude. Le tétrachlorure d'étain (température de fusion :  $-33^\circ C$ , température d'ébullition :  $114^\circ C$ ), liquide, qui se forme coule le long des morceaux d'acier et se fixe dans le coton. En général, dans ces conditions, la quantité de chlorure formé n'est pas suffisante pour le recueillir au fond du flacon. La réaction de formation de  $SnCl_4$  étant exothermique, si la quantité d'étain

déposée sur le fer-blanc est importante ou si on ajoute au fer-blanc quelques grenailles d'étain afin d'augmenter la quantité de  $\text{SnCl}_4$  formé, une partie du tétrachlorure peut, du fait de l'élévation de température, être entraînée dans le flacon de garde et s'y condenser. En quelques minutes tout l'étain est éliminé de l'acier.

A l'ouverture du flacon, après purge du dichlore, par exemple par du diazote, on constate la formation de fumées abondantes caractéristiques de l'hydrolyse de  $\text{SnCl}_4$  en présence de l'humidité atmosphérique qui donne  $\text{SnO}_2$  et  $\text{HCl}$ . Éviter de respirer cette fumée qui est particulièrement irritante pour les voies respiratoires. Cette hydrolyse est typique des tétrachlorures tels que  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{GeCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ . L'hydrolyse de ce dernier a d'ailleurs été utilisée pour dissimuler des vaisseaux lors de combats navals. L'opacité ainsi créée peut être renforcée par la présence d'ammoniac et donc par la formation de chlorure d'ammonium (solide blanc) finement dispersé [7].

Récupérer l'acier désétamé, le rincer abondamment, le sécher et le peser. En déduire le taux d'étamage initial du fer-blanc.

L'intérêt de cette expérience réside dans le fait qu'elle réalise une séparation parfaite de l'étain. Le fer n'est pas attaqué à condition d'opérer avec du chlore sec.

### **Remarque**

On sait que l'étain réagit avec la soude concentrée pour donner des stannates. A la température ambiante, la vitesse de réaction est très faible et l'attaque de l'étain du fer-blanc après près de deux heures reste insignifiante. Afin d'augmenter la vitesse d'attaque, il faudrait travailler avec des solutions chaudes de soude concentrée, en milieu oxydant ou sous électrolyse [8], expérience qui peut présenter des risques pour une mise en œuvre au collège ou au lycée. Nous ne conseillons pas de l'effectuer, bien que ce procédé de récupération soit utilisé, industriellement, au Royaume-Uni.

#### **4.3. Récupération de l'étain**

Il est préférable pour réaliser cette expérience de partir de solutions préparées à partir de sels de  $\text{Sn}^{2+}$  du commerce plutôt que d'utiliser l'étain récupéré par soi-même. Les quantités mises en jeu seront plus importantes et les résultats plus visibles.

### Matériel

- 1 alimentation de 6 V continu ou une pile de 4,5 V,
- 1 bécher de 250 ml, - fils électriques et pinces crocodile.

### Produits

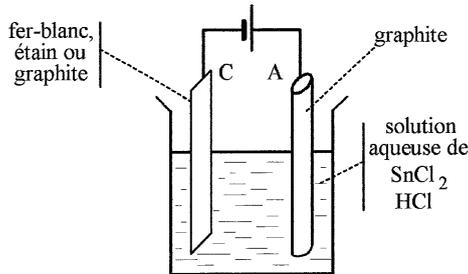
- 1 électrode de graphite,
- 1 électrode en étain pur ou en fer-blanc ou encore en graphite,
- 1 solution de chlorure d'étain (II) à 12 g/l,
- HCl concentré,

### Risques et précautions particuliers

- manipulation de HCl pour préparer la solution de  $\text{SnCl}_2$ . Cette solution peut être préalablement réalisée par l'enseignant.

### **Expérience** d'après [9] et [10]

Lorsque l'étain se trouve sous forme d'ions stanneux ( $\text{Sn}^{2+}$ ) en solution, il est facilement récupérable sous forme métallique par électrolyse. Préparer une solution de chlorure stanneux à 12 g/l et l'acidifier à l'aide de quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré pour faire disparaître le trouble de la solution (s'il persiste, c'est que le chlorure stanneux est fortement hydrolysé, ce qui n'est pas gênant pour la réalisation de l'expérience). Ne pas ajouter trop d'acide afin d'éviter un dégagement de dichlore lors de l'électrolyse.



**Figure 8** : récupération de l'étain par électrolyse.

Réaliser le montage de la figure 8, en plongeant une électrode A en graphite et une électrode C (en étain, fer-blanc ou graphite) dans le bécher. Relier A au pôle positif et C au pôle négatif de la pile ou de l'alimentation continue. Électrolyser en arrêtant l'expérience avant que se produise un court-circuit entre les électrodes par formation d'ai-

guilles d'étain. On voit apparaître sur la cathode C un dépôt d'étain. Celui-ci est très fragile (d'autant plus fragile que l'électrolyse se fait rapidement), il se détache facilement de C, on peut le récupérer en fin d'électrolyse. Dans l'industrie, il resterait à faire fondre cet étain, en absence de dioxygène, pour former un lingot d'étain.

### Interprétation

Les réactions aux électrodes sont les suivantes :

- à l'anode A :  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}^+ + 1/2 \text{O}_2 + 2 \text{e}^-$
- à la cathode C :  $\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$

### REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier pour leur aide les techniciens du département de chimie de l'ENS de Cachan et plus particulièrement Mme D. JALASJA, Mlles S. MARTIN, M. TOURAULT et M. M. VAUCELLE, ainsi que M. J.-M. BABY, professeur au Collège Ronsard de L'Haÿ-les-Roses qui a bien voulu relire le texte et tester les expériences.

### BIBLIOGRAPHIE

- [1] J-L. VIGNES - «Données industrielles, économiques, géographiques sur des produits inorganiques et métaux», 5<sup>ème</sup> édition, 1993, Union des Physiciens et Centre de Ressources Pédagogiques en Chimie : Économie et Industrie - EXC-1 (ENS de Cachan).
- [2] Documents et informations de Sollac\*, Immeuble Elysées la Défense, 29, Le Parvis, 92072 Paris la Défense Cedex 35.
- [3] M. BERNARD et F. BUSNOT - Chimie générale et minérale, aide mémoire Dunod, 1978.
- [4] P. MARSAL - «Défaut d'étanchéité de boîtes montées à plat, étude d'un cas de soudure devenue fragile», Bulletin du CRFB, 1972, p. G1 à G4.

---

\* Le groupe Sollac (Usinor Sacilor), seul producteur français de fer-blanc par électrolyse, organise des visites de ses usines. Contacter la direction de la communication des usines aux adresses suivantes :

- 17 avenue des Tilleuls - 57191 FLORANGE Cedex - Tél. : 82.51.56.00
- Rue du Comte Jean - 59760 GRANDE-SYNTHE - Tél. : 28.29.30.00
- BASSE INDRE - 44610 INDRE - Tél. : 40.38.19.00.

- [5] J.L. DEQUENNE - Comptes-rendus de la Second International Tinplate Conference, Londres, octobre 1980, publication de l'ITRI n° 600, p. 474.
- [6] M. CHATELET et R. GUIHAUMÉ - Chimie expérimentale, Colin, 1972.
- [7] L. HACKSPILL, J. BESSON et A. HÉROLD - Chimie Minérale, PUF, 1958.
- [8] B.D. LINLEY - Comptes-rendus de la First International Tinplate Conference, Londres, octobre 1976, publication de l'ITRI n° 530, p. 427.
- [9] J. SARRAZIN, M. VERDAGUER - L'oxydoréduction, Ellipses, 1991.
- [10] A. ARON, BUP n° 514, 1969, p. 885.

*Annexe*  
*proposition d'exercices pour les élèves*

---

### ASPECT QUANTITATIF DES EXPÉRIENCES SUR LE FER-BLANC

On prendra pour tous les calculs un taux d'étamage de  $5,6 \text{ g/m}^2$  et une boîte-boisson cylindrique de  $6,4 \text{ cm}$  de diamètre et  $11 \text{ cm}$  de hauteur, étamée seulement à l'intérieur. La masse volumique de l'étain est de  $7,3 \text{ g/cm}^3$ , celle du fer de  $7,8 \text{ g/cm}^3$ .

#### 1 - Taux d'étamage et quantité d'étain mise en jeu

- Par quelle quantité d'étain la boîte est-elle revêtue ?
- Déterminer l'épaisseur d'étain en négligeant la présence de l'alliage Sn-Fe.
- En utilisant entièrement une baguette d'étain du commerce, soit  $173 \text{ g}$  d'étain, combien de boîtes pourra-t-on revêtir ?

#### 2 - Production de fer-blanc

En supposant que la bande d'acier utilisée pour produire le fer-blanc a une épaisseur de  $0,2 \text{ mm}$  :

- Quelle est la masse de la boîte de conserve vide ?
- Quel pourcentage représente l'étain dans la masse totale de la boîte de conserve vide ?
- Quel nombre de boîtes-boisson identiques, permet de fabriquer une production annuelle mondiale de dix millions de tonnes de fer-blanc? A quel nombre de boîtes cela correspond-il par habitant de la terre (population mondiale :  $5,4$  milliards d'habitants) ?
- Quelles sont ces valeurs pour la France (consommation :  $564\,000 \text{ t}$  par  $57$  millions d'habitants) ?
- La production annuelle française de fer-blanc, exprimée en  $\text{m}^2$  est de  $800$  millions de  $\text{m}^2$ . Sachant que le rayon de la Terre est de  $6\,400 \text{ km}$  et que les bandes de fer-blanc produites ont une largeur de  $1 \text{ m}$ , à combien de tours de la Terre cette production correspond-elle ?

### 3 - Action des aliments désétamants

– Si on suppose que tout l'étain revêtant intérieurement la boîte passe en solution dans le contenu de la boîte (considéré comme une solution) quelle sera la teneur de l'aliment, en g de  $\text{Sn}^{2+}$  par litre ?

### 4 - Rôle d'une rayure dans une boîte

Supposons la présence d'une rayure de 1 cm de long sur 1 mm de large, qui traverse le vernis et l'étain, à l'intérieur de la boîte et que tout le fer ainsi mis à nu soit attaqué sur toute son épaisseur (0,2 mm).

– Quelle est la quantité totale de dihydrogène dégagé jusqu'à la perforation de la boîte (il y a formation d'une molécule de dihydrogène par atome de fer attaqué) ?

### 5 - Calculs électrochimiques

– Calculer le nombre d'électrons mis en jeu lors du désétamage total de la boîte (1 Faraday = 96 500 c).

– Quelle intensité a circulé si l'on considère que la boîte est désétamée, de façon régulière, en un an ?