

Une vie de zinc

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

par J.-L. VIGNES,
Centre de Ressources Pédagogiques en Chimie :
Économie - Industrie - EXC-1
ENS de Cachan - 94235 Cachan Cedex
et CECM-CNRS - 94400 Vitry-sur-Seine
M. ABDRAH
IPEST - La Marsa - Tunisie
D. JALASJA, H. CORDIER, M. TOURAULT,
S. MARTIN, F. MAISONNEUVE
Département de Chimie - ENS de Cachan
et P. PIESEN
Galvazinc Association

Quelques propriétés chimiques du zinc et son recyclage

Les expériences présentées dans cet article sont destinées à illustrer, au laboratoire, différents aspects d'un matériau largement utilisé dans la vie courante. 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 dans le cadre des nouveaux programmes de chimie de la classe de troisième.

Dans deux précédents articles [1 et 2], nous avons traité la métallurgie du zinc. Dans cet article, nous illustrerons expérimentalement quelques propriétés chimiques importantes du zinc ainsi que son recyclage. Nous terminerons l'étude du zinc par un dernier article sur l'acier zingué, matériau dans l'élaboration duquel est consommée la plus grande partie du zinc.

1. QUELQUES PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DU ZINC

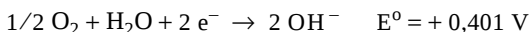
Les propriétés chimiques les plus importantes du zinc, en vue de son utilisation comme matériau dans la vie courante, sont liées à son caractère réducteur : en particulier, le zinc

est un matériau capable de protéger l'acier de la corrosion. Par ailleurs, contrairement au fer, la vitesse de corrosion atmosphérique du zinc est faible.

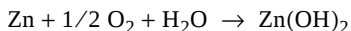
1.1. La corrosion atmosphérique du zinc [3 et 4]

Au contact de l'atmosphère, le zinc s'oxyde.

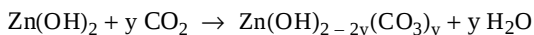
En présence de la vapeur d'eau atmosphérique et du dioxygène de l'air, les réactions d'oxydoréduction suivantes ont lieu :



soit la réaction globale :



Le dioxyde de carbone atmosphérique réagit avec l'hydroxyde de zinc en donnant des hydroxycarbonates de zinc de formule générale $\text{Zn(OH)}_x(\text{CO}_3)_y$ selon la réaction :



La valeur du coefficient y dépend des conditions de réaction [5]. Une des compositions la plus souvent présente est celle de l'hexahydroxydicarbonate de pentazinc : $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$.

L'hydroxycarbonate recouvre de façon uniforme la surface du zinc et la vitesse de diffusion du dioxygène à travers la couche de corrosion ainsi formée est très lente. En conséquence, la vitesse moyenne de corrosion du zinc est très faible : elle est de $1 \mu\text{m}/\text{an}$ en atmosphère rurale.

En absence du dioxyde de carbone, la corrosion du zinc se limite à la formation d'oxyde et d'hydroxyde de zinc Zn(OH)_2 . Ces derniers ne protègent pas le zinc de la corrosion et forment une couche oxydée de couleur blanche appelée, par analogie avec la corrosion de l'acier, «rouille blanche». Ce type de corrosion peut se produire lorsque la surface du zinc est en présence d'une humidité permanente, à l'abri de l'air ou plutôt du CO_2 de l'air. Il faut donc, lors de l'installation de matériaux en zinc, en particulier dans le bâtiment, veiller à éviter de se placer dans ces conditions.

La vitesse de corrosion du zinc en atmosphère marine, c'est-à-dire en présence d'ions chlorures, est du même ordre de grandeur qu'en atmosphère rurale ou urbaine. Il se forme, à la surface du zinc, une couche protectrice d'oxychlorure de zinc (Zn_2OCl_2).

Parmi les polluants de l'atmosphère, les plus néfastes pour le zinc sont le dichlore, l'acide chlorhydrique et le dioxyde de soufre. Dans ce dernier cas, il se forme du sulfite et du sulfate de zinc soluble ($\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$). Pour cette raison, la vitesse moyenne de corrosion est plus élevée en présence d'une atmosphère polluée : $2\text{ }\mu\text{m/an}$ en atmosphère urbaine qui peut atteindre $10\text{ }\mu\text{m/an}$ en atmosphère industrielle. Sachant que l'épaisseur moyenne du zinc laminé utilisé pour les toitures est de $0,7\text{ mm}$ et que sa vitesse de corrosion est sensiblement constante au cours du temps, sa durée de vie, en atmosphère industrielle, est d'environ soixante-dix ans.

Le zinc est donc un matériau possédant une réactivité chimique avec les principaux constituants de l'atmosphère qui conduit à sa protection pendant une durée raisonnable. Il sera utilisé massif pour élaborer du zinc laminé destiné aux gouttières et toitures (90 % des toits de Paris sont en zinc). Pour ces utilisations, afin de diminuer son coefficient de dilatation ($3.10^{-5}\text{ m/m.}^\circ\text{C}$) et augmenter sa résistance au fluage (déformation sous charge), des ajouts d'environ 0,07 % de titane et 0,5 % de cuivre sont effectués. Cette bonne résistance à la corrosion atmosphérique est également mise à profit dans le cas de l'acier zingué.

1.2. Le caractère réducteur du zinc, en solution

Si on examine les potentiels standards d'oxydoréduction, en solution aqueuse, de divers métaux (tableau 1), on constate que le zinc est plus réducteur que de nombreux autres métaux courants.

	E°		E°		E°
Mg^{2+}/Mg	$-2,37\text{ V}$	Zn^{2+}/Zn	$-0,76\text{ V}$	Ni^{2+}/Ni	$-0,25\text{ V}$
Al^{3+}/Al	$-1,66\text{ V}$	Fe^{2+}/Fe	$-0,44\text{ V}$	Sn^{2+}/Sn	$-0,14\text{ V}$
Mn^{2+}/Mn	$-1,17\text{ V}$	Cd^{2+}/Cd	$-0,40\text{ V}$	Pb^{2+}/Pb	$-0,13\text{ V}$
Cr^{2+}/Cr	$-0,86\text{ V}$	Co^{2+}/Co	$-0,29\text{ V}$	Cu^{2+}/Cu	$+0,34\text{ V}$

Tableau 1 : Potentiels standards d'oxydoréduction, en solution aqueuse, de divers métaux [6]

Le zinc pourra donc, en solution aqueuse, réduire les ions métalliques qui ont un potentiel plus élevé.

Nous ne traiterons pas, dans le cadre de cet article, l'utilisation du zinc dans les piles salines ou alcalines, sujet traité abondamment par ailleurs dans diverses revues et ouvrages.

1.2.1. Application dans la métallurgie du zinc

Ce caractère réducteur du zinc est utilisé industriellement lors de l'élaboration du zinc par hydrométallurgie [2]. Afin de purifier la solution de Zn^{2+} destinée à l'électrolyse, les cations métalliques gênants : Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} ... sont réduits à l'aide de poussière de Zn. Les métaux ainsi obtenus se déposent sur les particules de zinc et sont ensuite éliminés de la solution par filtration.

1.2.2. Application dans la lutte contre la pollution et les économies de matières premières

L'opération décrite ci-dessus, appelée cémentation, est également mise en œuvre industriellement pour purifier des solutions contenant des ions métalliques gênants, avant de les rejeter dans l'environnement. Cela concerne particulièrement les effluents liquides des usines métallurgiques, des ateliers de traitements de surface... Les ions des métaux polluants sont réduits en métal qui est récupéré. Les ions Zn^{2+} formés sont également éliminés par exemple, par précipitation de l'hydroxyde.

Par ailleurs, les métaux récupérés peuvent être recyclés et permettre ainsi d'économiser des matières premières.

Expérience

Afin d'illustrer l'emploi industriel du zinc dans les deux domaines décrits ci-dessus on peut préparer, par exemple, une solution aqueuse de sel de cuivre et, à l'aide de zinc, éliminer de la solution les ions Cu^{2+} .

Matériel et produits

- Deux béchers ou erlenmeyers de 100 mL.
- Un nécessaire à filtration : entonnoir, support de filtration, papier filtre.
- Un agitateur magnétique (éventuellement).
- Deux tubes à essais.
- Solution aqueuse de sulfate de cuivre (II) environ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Zinc en poudre fine.
- Solution aqueuse d'iodure de potassium (KI), environ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et empois d'amidon.

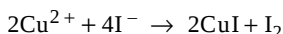
- Solution concentrée de NH_3 .

Risques et précautions particuliers

Aucun sinon l'utilisation d'une solution concentrée d'ammoniac.

Dans environ 50 mL de solution aqueuse d'ions Cu^{2+} , ajouter une pointe de spatule de zinc en poudre. Après quelques secondes d'agitation, filtrer. La coloration bleue de la solution disparaît (si ce n'est pas le cas, augmenter la quantité de zinc utilisé). Divers tests complémentaires peuvent être effectués qui montrent, dans la solution, après cémentation, l'absence des ions Cu^{2+} et l'apparition d'ions Zn^{2+} .

Avant cémentation, la présence des ions Cu^{2+} , caractérisée par la couleur bleue de la solution peut également être mise en évidence, dans un tube à essai, à l'aide d'ions I^- . Sur un prélèvement de quelques mL de solution, verser quelques gouttes de solution de KI. La réaction suivante a lieu :



La présence de Cu^{2+} est caractérisée par l'apparition de la couleur brune du diiode (qui en présence d'empois d'amidon donne une coloration bleue) et la formation d'un précipité blanc d'iodure de cuivre (I), CuI qui en présence du diiode et des ions Cu^{2+} restants apparaît vert-jaune.

Pour mettre en évidence la présence des ions Cu^{2+} , on peut aussi ajouter, au prélèvement de solution, quelques gouttes de solution concentrée de NH_3 . Il se forme, avant cémentation, un précipité bleu de $\text{Cu}(\text{OH})_2$, ce dernier étant soluble dans un excès de NH_3 concentré en donnant un complexe bleu, caractéristique des ions Cu^{2+} . Après cémentation, on constate seulement la présence d'un précipité blanc de $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Variante de l'expérience

Donnant un résultat plus spectaculaire.

Matériel complémentaire

- Une colonne, à la place du nécessaire à filtration.
- Une fiole à vide.
- Une trompe à eau.

Mettre la poudre de zinc dans la colonne après avoir pris la précaution d'obstruer le bas de la colonne par du coton. Placer la colonne sur la fiole à vide et humecter le zinc à l'aide d'eau distillée, en utilisant la trompe à eau. Faire passer la solution d'ions Cu^{2+} dans la colonne. On observe la décoloration de la solution et la présence d'un dépôt rouge de cuivre dans la colonne.

1.2.3. Application dans la fabrication de monnaies [7]

En 1982, le Trésor américain a décidé de remplacer, pour des raisons économiques, les pièces de un cent («Lincoln penny») en cuivre (alliage à 95 % de Cu et 5 % de Zn et Sn) par des pièces d'aspect extérieur identique mais constituées d'un cœur en zinc (alliage à 0,8 % de Cu) de 1,26 mm d'épaisseur recouvert d'une fine couche d'environ 7,5 μm de cuivre. Pour le Trésor américain, l'économie envisagée est comprise entre trente-cinq et soixante millions de dollars, le prix de revient du cuivre étant, en moyenne, le double de celui du zinc. La consommation de ces pièces est importante, près de douze milliards de pièces par an (soit plus de 25 000 tonnes de zinc), liée à la tradition de jet de telles pièces dans les fontaines.

Expérience

On se propose d'illustrer, au laboratoire, l'élaboration du dépôt de cuivre sur une pièce brute en zinc. Pour des raisons évidentes de sécurité, l'électrolyte utilisé industriellement, à base d'ions cyanures, est absolument proscrit et remplacé par un milieu sulfurique.

Matériel et produits

- Deux béchers de 250 mL.
- Une pièce de un cent américaine récente (postérieure à 1982).
- Une pièce de un cent américaine antérieure à 1982 ou, éventuellement, une pièce canadienne de un cent.
- Une batterie 6 V.
- Une électrode en graphite.
- Des fils et des pinces crocodiles.
- Acide nitrique 3 mol.L^{-1} .
- Acide sulfurique 6 mol.L^{-1} .
- Solution aqueuse de sulfate de cuivre (II) 1 mol.L^{-1} .

Risques et précautions particuliers

Utilisation d'acides concentrés. Travailler sous une hotte lors de l'utilisation d'acide nitrique.

Traitement préalable de la pièce

Avant de réaliser le dépôt de cuivre, ne disposant pas, contrairement aux fournisseurs du Trésor américain, de pièces brutes en zinc, il est nécessaire de décuivrer les pièces postérieures à 1982.

Décuivrage à l'aide d'acide nitrique

Plonger les deux pièces (antérieure et postérieure à 1982) dans l'acide nitrique 3 mol.L⁻¹. Durant trente secondes à une minute, les deux pièces sont attaquées lentement, de façon identique, puis, brusquement, la réaction sur la pièce postérieure à 1982 s'accélère car le revêtement de cuivre a disparu et le zinc du cœur est à son tour attaqué. Sortir les pièces dès que la réaction devient vive et les rincer abondamment. La couleur grise du zinc apparaît sur la pièce initialement cuivrée alors que la pièce en cuivre massif garde son aspect de départ. La solution devient bleue, couleur caractéristique de la présence des ions Cu²⁺. L'acide nitrique oxyde les deux métaux mais le caractère réducteur du zinc étant nettement plus important que celui du cuivre, l'oxydation du zinc se traduit par une réaction beaucoup plus vive.

L'attaque acide de la pièce en zinc est trop violente pour conserver les motifs. La diminution de la concentration de l'acide nitrique permet de réduire la vitesse de réaction sur le zinc mais également celle sur le cuivre est plus faible et la durée de disparition de la couche de cuivre devient trop importante. Un décuivrage électrolytique permet de résoudre cette difficulté.

Décuivrage électrolytique

Dans 100 mL d'eau distillée ajouter quelques gouttes d'acide sulfurique 6 mol.L⁻¹. Relier la pièce postérieure à 1982 à la borne positive de la batterie (au préalable, on aura soudé, à l'étain, la pièce à un fil de cuivre, la soudure et la partie du fil plongeant dans la solution étant protégées par une couche d'araldite) et l'électrode de graphite à l'autre borne. Le décuivrage est lent, quelques minutes, et facilement contrôlable. L'électrolyse est arrêtée sitôt que le cœur en zinc apparaît. Les motifs de la pièce sont conservés.

Cuivrage dans une solution de sel de cuivre

Après décuivrage, plonger la pièce dans la solution de sulfate de cuivre. Les ions Cu²⁺ sont réduits au contact du zinc et un dépôt de cuivre se forme. Ses qualités sont

médiocres : mauvaise adhérence, gros grains, quantité déposée difficile à contrôler... Pour obtenir un dépôt de meilleure qualité, on procède industriellement par électrolyse.

Cuivrage électrolytique

Utiliser le montage et les solutions employés lors du décuivrage électrolytique. Inverser les bornes de la batterie (pièce reliée à la borne négative de la batterie) et ajouter 100 mL de solution de sulfate de cuivre. Après une à deux minutes le dépôt de cuivre s'est formé et ses qualités sont satisfaisantes. Une qualité parfaite, identique à celle obtenue industriellement, nécessiterait l'utilisation de divers adjuvants.

1.3. La pile zinc - fer

Les potentiels standards d'oxydoréduction sont les suivants [6] :



Lorsque les deux métaux sont en contact, en présence d'un électrolyte, le zinc s'oxyde et non le fer. C'est ce que l'on appelle une protection cathodique du fer par anode sacrificielle.

Expérience

Matériel et produits

- Un bécher de 100 ou 250 mL.
- Un microampèremètre.
- Des fils électriques et des pinces crocodile.
- Une plaque d'acier.
- Une plaque de zinc.
- Acide chlorhydrique, environ 2 mol.L^{-1} .
- Solution aqueuse de NaCl, environ 30 g.L^{-1} .

Risques et précautions particuliers

Aucun.

Plonger dans un bécher contenant de l'eau salée les lames d'acier et de zinc découpées (par exemple dans une solution diluée d'acide chlorhydrique) en évitant qu'elles soient en contact au sein de la solution. Relier par des fils électriques ces deux électrodes par l'intermédiaire du microampèremètre. Observer le sens de passage du courant dans le microampèremètre (l'intensité mesurée est de quelques dizaines 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 fer-cuivre par exemple).

Le courant électrique circule, dans le microampèremètre, du fer vers le zinc, les électrons circulant en sens inverse, le zinc libère des électrons, il s'oxyde. Par ailleurs, sur la plaque de fer, l'eau est réduite avec dégagement de dihydrogène qui est, en général, trop faible pour pouvoir être observé.

1.4. La protection électrochimique de l'acier par le zinc

1.4.1. Cas de l'acier zingué

La protection du fer par anode sacrificielle en zinc est employée dans de nombreux domaines, principalement sous forme d'acier zingué, matériau constitué d'un cœur en acier qui apporte sa résistance mécanique et son faible coût, recouvert d'une couche de 7 à 70 μm de zinc (l'étude de l'acier zingué est développée dans l'article suivant).

Expérience

On se propose, sur de l'acier galvanisé, de montrer le rôle de protection de l'acier joué par le zinc.

Acier galvanisé de départ

L'acier galvanisé peut être récupéré sur des chutes de divers objets (lessiveuses, seaux...). Nous avons utilisé des cornières de support de câbles informatiques ou électriques. On peut aussi utiliser de l'acier galvanisé élaboré au cours des expériences présentées dans l'article suivant. Il est facile de repérer l'acier galvanisé car, souvent, quand il n'est pas recouvert de peinture, il présente, en surface, une cristallisation de gros grains de zinc, observables à l'œil nu. Pour s'assurer de la présence de zinc en surface, on peut effectuer un test à l'aide de l'ion mercurithiocyanate ($\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$).

Test de caractérisation du zinc [8]

Vérifier au préalable, à l'aide d'un ohmmètre, l'absence de vernis à la surface de l'acier galvanisé. Après dégraissage, placer un morceau d'acier à tester dans HCl , 2 mol.L^{-1} . Observer le dégagement de dihydrogène et laisser poursuivre l'attaque durant quelques minutes. L'attaque reste vive tant qu'il reste du zinc, elle se ralentit ensuite, lors de l'attaque du fer. Prélever quelques millilitres de solution d'attaque et ajouter quelques gouttes de solution aqueuse de mercurithiocyanate d'ammonium : $(\text{NH}_4)_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$. La présence d'ions Zn^{2+} se traduit par la formation d'un précipité blanc. La solution de mercurithiocyanate d'ammonium est préparée à l'aide de 30 g de

chlorure mercurique et 33 g de thiocyanate d'ammonium puis complétée à 100 mL par de l'eau distillée.

Matériel et produits

- Une pipette.
- Une plaque d'acier.
- Deux morceaux d'acier galvanisé.
- Un morceau de fer-blanc (éventuellement).
- Solution saturée de NaCl.
- Solution d'hexacyanoferrate (III) de potassium environ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Risques et précautions particuliers

Aucun, sinon la manipulation de morceaux d'acier qui peuvent être coupants.

Placer sur la plaque d'acier et sur un morceau d'acier galvanisé, une goutte de solution saturée de NaCl (qui permet d'accélérer la corrosion du fer) et une goutte de solution d'hexacyanoferrate (III) de potassium. Observer la présence d'une coloration bleue (bleu de Prusse) caractéristique de l'oxydation du fer, sur l'acier non protégé, coloration qui n'apparaît pas sur l'acier galvanisé.

Effectuer la même expérience sur le deuxième morceau d'acier galvanisé et sur un morceau de fer-blanc après les avoir rayés de telle sorte que l'acier soit mis à nu. Observer l'oxydation éventuelle du fer dans la rayure. Dans le cas de l'acier galvanisé, le fer ne s'oxyde pas, il n'en est pas de même pour le fer-blanc [9]. On peut observer, après quelques minutes, l'apparition d'un précipité blanc au niveau de la rayure sur l'acier galvanisé. Il s'agit d'hexacyanoferrate (III) de zinc, formé à partir de Zn^{2+} provenant de l'oxydation de Zn.

1.4.2. Autres exemples de protection de l'acier

Hors acier zingué, le zinc, employé sous forme massive, protège contre la corrosion l'acier des :

- coques de navires,
- canalisations enterrées en fonte ou en acier,
- chauffe-eau électriques...

Dans ces utilisations, le zinc est concurrencé par le magnésium.

Pour que le zinc assure son rôle de protection il est nécessaire qu'il puisse s'oxyder. Cela est en général le cas sauf pour des pH compris entre 8,5 et 10,5. En effet, on constate sur le diagramme potentiel – pH du zinc, une zone de passivation entre ces valeurs de pH (voir figure) [10]. Si l'on se trouve dans ces conditions (c'est le cas des tuyaux en acier enterrés dans des sols basiques), pour éviter la formation d'une couche d'hydroxyde de zinc imperméable à la poursuite de l'oxydation du zinc on peut, par exemple, enrober l'électrode de zinc dans du béton poreux, matériau de pH élevé (13 à 13,5).

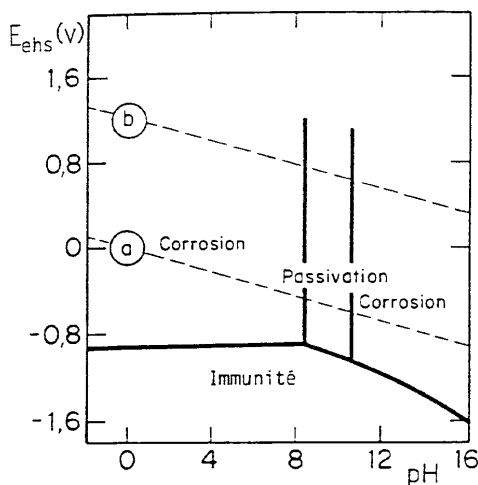


Diagramme potentiel-pH, à 25°C, du système zinc-eau, en absence de CO₂, d'après [10].

2. LE RECYCLAGE DU ZINC

Le zinc récupéré puis recyclé est, en général, appelé zinc de deuxième fusion ou zinc d'affinage (nous verrons, par la suite, que cela est plus complexe).

Le zinc recyclé provient de résidus et déchets «neufs» (0,7 million de tonnes dans le monde occidental en 1990) formés lors de sa mise en œuvre industrielle et de déchets «usagés» (1,24 million de tonnes dans le monde occidental en 1990). Dans la suite de ce paragraphe, les valeurs données concernent le monde occidental, en 1990 : elles proviennent d'une étude de l'Institut Européen du Zinc [11]. En 1990, la production minière de zinc dans le monde occidental ayant été de 4,73 millions de tonnes, on peut considérer, en négligeant l'évolution des stocks, que le recyclage alimente près de 30 % de la consommation de zinc.

Sources de zinc recyclé neuf et usagé

Par secteur industriel, en pourcentage.

Industrie du laiton : 32 %	Poussières d'aciéries : 8 %
Galvanisation : 23 %	Industrie chimique : 4 %
Fonderie : 16 %	Laitiers des fonderies : 3 %
Zinc laminé : 10 %	Autres poussières : 3 %

Utilisations du zinc recyclé

Sur 1,94 million de tonnes de zinc recyclé (pour une consommation totale apparente de 6,67 millions de tonnes), 0,47 million de tonnes sont recyclées (ajoutées au minerai de zinc) par la métallurgie pour produire du zinc de première fusion et 1,47 million de tonnes sont utilisées comme matériau secondaire soit directement soit après refusion (c'est seulement ce zinc qui, en toute rigueur, devrait être appelé de deuxième fusion).

Le zinc récupéré dans les alliages en laiton est recyclé par les industries du laiton et du cuivre pour produire de nouveaux alliages.

Le zinc des alliages moulés de zinc est recyclé dans de nouveaux alliages.

Les déchets de zinc laminé, forme très prisée de déchet, sont refondus et le métal est recyclé et utilisé comme un métal neuf ou est destiné à produire ZnO et de la poussière de zinc.

Les résidus de galvanisation, souvent riches en zinc (70 %) sont soit recyclés en métallurgie de première ou de deuxième fusion, soit utilisés pour produire ZnO, de la poussière de zinc ou divers produits chimiques.

Le zinc récupéré dans les poussières d'aciéries lors du recyclage de l'acier galvanisé est recyclé par la métallurgie de première fusion.

L'oxyde de zinc entre dans la fabrication des caoutchoucs et pneumatiques (40 % de la consommation de ZnO) car il accélère la vulcanisation, dans les peintures (blanc de zinc), dans les mastics (avec de l'huile), dans l'agriculture et l'alimentation animale (oligo-élément), en pharmacie (élément cicatrisant), dans les varistances, les émaux et céramiques, les parafoudres moyenne tension du réseau électrique de l'EDF. En Europe, vingt-quatre usines produisent ZnO, représentant une capacité de production de 250 000 tonnes par an (la consommation européenne est de 180 000 tonnes par an).

Industries recyclant le zinc

En pourcentage du zinc total recyclé.

Industrie du laiton :	32 %
Zn de première fusion :	24 %
Industrie chimique :	21 %
Alliages de Zn de deuxième fusion :	11 %
Zn de deuxième fusion :	10 %

Situation française

En 1994, 111 900 tonnes de Zn ont été recyclées sur une consommation de 314 500 tonnes.

Le zinc de galvanisation se retrouve dans les ferrailles utilisées par la sidérurgie et peut être récupéré par traitement des poussières des aciéries électriques dans lesquelles Zn est sous forme de ZnO. Une tonne d'acier produit 20 kg de poussières contenant 15 à 30 % de Zn. Depuis 1993, l'usine Recytech, à Fouquières-lez-Lens, dans le Pas-de-Calais, traite, dans des fours Waelz, des poussières d'aciéries pour récupérer, principalement, ZnO. La production est de 15 000 à 20 000 tonnes par an, comptées en Zn. L'usine est détenue à égalité par Berzélius Umwelt Service et Metaleurop. ZnO obtenu est ensuite réduit dans l'usine Metaleurop de Noyelles Godault dans le Pas-de-Calais.

En 1995, en France, 29 800 tonnes de zinc ont été utilisées pour fabriquer ZnO (soit 93 % des usages chimiques du Zn).

Expérience

Nous proposons d'illustrer, au laboratoire, l'élaboration de l'oxyde de zinc à partir de déchets de ce métal. Cette fabrication d'oxyde est un important secteur d'utilisation (1/5) du zinc recyclé.

Matériel et produit

- Un creuset réfractaire.
- Un bec Mecker.
- Un pique en acier.
- Zn en grenaille ou des déchets de zinc.

Risques et précautions particuliers

Utilisation d'un bec Mecker et présence d'un métal en fusion.

Chauffer fortement le zinc dans le creuset réfractaire et après fusion (température de fusion : 419°C) poursuivre le chauffage. A l'aide de la pique en acier agiter la surface afin de renouveler le contact du zinc avec le dioxygène de l'air.

Bien que la température d'ébullition du zinc (907°C) ne soit pas atteinte, la tension de vapeur du zinc devient importante (1 333 Pa à 600°C) et la vapeur qui se forme s'enflamme spontanément au contact de l'air en donnant des filaments jaunes de ZnO, qui blanchissent lors du refroidissement.

Variante de l'expérience [12]

Si l'on dispose de dioxygène gazeux, on peut, à l'aide d'une pipette en verre, faire arriver du dioxygène au-dessus de la surface du zinc fondu et ainsi enflammer plus facilement les vapeurs de zinc.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J.-L. VIGNES, M. ABDRAHAB et J.-M. BABY : «Une vie de zinc : les minerais de zinc et leur grillage», B.U.P. n° 766, juillet-août-septembre 1994, p. 1193.
- [2] J.-L. VIGNES, M. ABDRAHAB, J.-M. BABY et C. EUSEBE : «Une vie de zinc : l'hydrométallurgie des minerais de zinc», B.U.P. n° 770, janvier 1995, p. 99.
- [3] J.-L. VIGNES, G. ANDRÉ et F. KAPALA : «Données industrielles, économiques, géographiques sur des produits chimiques (minéraux et organiques), métaux et matériaux», sixième édition, 1994, Union des Physiciens et Centre de Ressources Pédagogiques en Chimie : Économie et Industrie - EXC-1 (ENS de Cachan).
- [4] «Résistance à la corrosion atmosphérique des alliages de zinc laminé», brochure du Centre Technique du Zinc.
- [5] D. LANDOLT : «Corrosion et chimie de surfaces des métaux», Traité des matériaux, Lausanne, 1993.
- [6] M. BERNARD et F. BUSNOT : «Chimie générale et minérale», Aide mémoire Dunod, 1978.
- [7] C.H. VANSELOW et S.R. FORRESTER : «Shell thickness of the copper-clad cent», Journal of Chemical Education, 70, 1993, 1023.
- [8] G. CHARLOT : «Leçons en corrosion électrochimique», Cebelcor, Bruxelles, deuxième édition, 1975, p. 141.

- [9] J.-L. VIGNES, G. ANDRÉ et D. FOUSSE : «*Une vie de fer-blanc*», B.U.P. n° 763, avril 1994, p. 627.
- [10] M. POURBAIX : «*Atlas d'Équilibres Électrochimiques*», Gauthiers-Villars, Paris, 1963, p. 410.
- [11] «*Le recyclage du zinc*», Institut Européen du Zinc, Birkenwaldstrasse 9, PO Box 2251 - W 6053 Obertshausen 2 - Allemagne.
- [12] M. CHATELET et R. GUIHAUME : «*Chimie expérimentale*», Armand Colin, Paris, 1972, p. 104.
- [13] S.H. SZCZEPANKIEWICZ, J.F. BIERON et M. KOZIK : «*The golden penny demonstration*», Journal of Chemical Education, 72, 1995, 386.

Annexe

La réduction, en solution aqueuse, des ions Cu^{2+} par le zinc et la formation d'un dépôt de cuivre sur celui-ci est conforme aux valeurs respectives des potentiels standards d'oxydoréduction : $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$.

Réalisons l'expérience inverse. Plongeons une pièce de cuivre dans une solution de Zn^{2+} : l'on n'observe pas de réaction, la règle du γ est respectée. Ajoutons du zinc métal : on constate un dépôt de zinc sur le cuivre. Comment interpréter ce résultat expérimental ?

Matériel et produits

- Un bécher de 100 mL.
- Du zinc en poudre.
- Solution aqueuse de chlorure de zinc 1 mol.L^{-1} .
- Pièce ou plaque de cuivre.

Risques et précautions particuliers

Aucun.

Expérience

On porte à ébullition environ 50 mL de solution de chlorure de zinc en présence d'une pointe de spatule de zinc en poudre. Tout en maintenant l'ébullition, plonger dans la solution la pièce de cuivre. Après environ deux minutes de traitement, un dépôt de zinc observable s'est formé à la surface du cuivre. La même expérience peut être réalisée à la température ambiante mais demande plusieurs heures pour observer le dépôt de zinc.

Interprétation

Nous proposons l'interprétation donnée par S.H. SZCZEPANKIEWICZ et col. [13] qui considèrent que le potentiel de Zn^{2+} par rapport à du zinc massif ($\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{\text{Zn}}$) n'est pas le même que par rapport à du zinc déposé sur du cuivre ($\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{\text{Cu}}$), la différence de potentiel étant importante, de l'ordre de 0,7 V.

La réaction mise en jeu est la suivante : $\text{Zn}^{2+} + \text{Zn}_{\text{Zn}} \rightarrow \text{Zn}_{\text{Cu}} + \text{Zn}^{2+}$. Le zinc massif est oxydé et se réduit sur le zinc déposé à la surface du cuivre sous forme d'une couche d'alliage (laiton) se formant même à température peu élevée.