

# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

Dernière mise à jour : 03/09/2015

## RESPONSABLE DU PROGRAMME

J.-M. BRIGNON : [JEAN-MARC.BRIGNON@INERIS.FR](mailto:JEAN-MARC.BRIGNON@INERIS.FR)

## EXPERT AYANT PARTICIPÉ A LA REDACTION

A. GOUZY : [AURELIEN.GOUZY@INERIS.FR](mailto:AURELIEN.GOUZY@INERIS.FR)

Veillez citer ce document de la manière suivante :

INERIS, 2014. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Zinc et principaux composés, DRC-14-136881-02237A, 74 p. (<http://rsde.ineris.fr/> ou <http://www.ineris.fr/substances/fr/>).

# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

## RESUME

Le zinc est un métal, son numéro CAS est 7440-66-6. Les principaux composés du zinc, étudiés dans cette fiche, sont le chlorure de zinc (CAS 7646-85-7), le sulfate de zinc (CAS 7733-02-0), le sulfure de zinc (1314-98-3), l'oxyde de zinc (CAS 1314-13-2), le phosphore de zinc (CAS 1314-84-7), le chromate de zinc (CAS 13530-65-9) et le stéarate de zinc (557-05-1).

Le zinc est un métal ubiquitaire, très répandu dans la croûte terrestre. Les sources de zinc sont à la fois naturelles et anthropiques. La majorité du zinc naturel provient des minerais.

Le zinc est utilisé dans différents secteurs industriels : la galvanisation, le laiton, les alliages, les demi-produits, les usages chimiques.

En France, le zinc dans l'environnement est principalement d'origine anthropique.

La production mondiale de zinc était, en 2012, de 13 604 milliers de tonnes de zinc, et de 732 milliers de tonnes pour l'Union européenne en 2011.

Les émissions françaises industrielles de zinc vers l'environnement sont, tous milieux confondus, selon IREP, d'environ 756 tonnes en 2012 en France. De plus, de nombreux sites industriels sont recensés comme contaminés ou ayant été contaminés au zinc, dans toutes les régions françaises, d'après la base de données BASOL.

Les émissions diffuses de zinc proviennent essentiellement du secteur routier pour le milieu atmosphérique, et de l'agriculture pour le milieu terrestre.

De par ses propriétés physico-chimiques, le zinc s'adsorbe en milieu aquatique sur les matières en suspension. Les sédiments d'eau douce constituent donc un stock potentiel de zinc.

Différents substituts du zinc sont mis en œuvre à l'heure actuelle, notamment dans les domaines des produits phytosanitaires, des toitures. D'autre part, des techniques de réduction des émissions industrielles existent pour les effluents aqueux et gazeux, comme par exemple des techniques de filtration.

# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

## ABSTRACT

Zinc is a metal, its CAS number is 7440-66-6. The main compounds of zinc, which are studied in this report, are zinc chlorite (CAS 7646-85-7), zinc sulphate (CAS 7733-02-0), zinc sulphur (CAS 1314-98-3), zinc oxide (CAS 1314-13-2), trizinc diphosphide (CAS 1314-84-7), zinc chromate (CAS 13530-65-9) and zinc stearate (CAS 557-05-1).

Zinc is a ubiquitous metal, very common in the Earth's crust. Zinc sources are both natural and anthropogenic. Most of natural zinc comes from ores.

Zinc is used in different industrial applications: galvanization, brass, alloys, semi products and chemicals.

In France, zinc in the environment is mainly anthropogenic.

In 2012, the global production of zinc was 13 604 thousand tons and 732 thousand tons for European Union in 2011.

According to IREP, the French industrial emissions of zinc to environment were about 756 tons for all medias for 2012 in France. Moreover, according to the database BASOL, many industrial sites are registered as polluted by zinc or having been polluted by zinc in all regions.

Diffuse emissions of zinc come mainly from road transport for the atmosphere and from agriculture for terrestrial.

By its physic-chemical properties, zinc is adsorbed on suspended solids in aquatic environment. Freshwater sediments are therefore a potential stock of zinc.

Different substitutes of zinc are currently used, especially in pesticides or roofing. On the other hand, techniques exist to reduce industrial emissions in aqueous and gaseous effluents, like for example techniques of filtration.

# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

## SOMMAIRE

RESUME .....	2
ABSTRACT .....	3
1 GENERALITES .....	5
1.1 DEFINITIONS ET CARACTERISTIQUES PRINCIPALES .....	5
1.2 REGLEMENTATIONS.....	9
1.3 VALEURS ET NORMES APPLIQUEES EN FRANCE .....	13
1.4 AUTRES TEXTES.....	15
1.5 CLASSIFICATION ET ÉTIQUETAGE.....	17
1.6 SOURCES NATURELLES DE ZINC.....	19
1.7 SOURCES NON-INTENTIONNELLES DE ZINC.....	20
2 PRODUCTION ET UTILISATION.....	21
2.1 PRODUCTION ET VENTES .....	21
2.2 UTILISATIONS .....	31
3 REJETS DANS L'ENVIRONNEMENT.....	41
3.1 EMISSIONS ANTHROPIQUES TOTALES .....	41
3.2 EMISSIONS ATMOSPHERIQUES .....	43
3.3 EMISSIONS VERS LE MILIEU AQUATIQUE .....	48
3.4 EMISSIONS VERS LES SOLS .....	50
3.5 POLLUTIONS HISTORIQUES .....	51
4 DEVENIR ET PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT.....	52
4.1 COMPORTEMENT DANS L'ENVIRONNEMENT .....	52
4.2 PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT .....	53
5 PERSPECTIVES DE REDUCTION DES EMISSIONS .....	59
5.1 REDUCTION DES EMISSIONS .....	59
5.2 ALTERNATIVES AUX USAGES .....	63
6 CONCLUSION.....	70
7 LISTE DES ABBREVIATIONS.....	71
8 REFERENCES .....	72
8.1 SITES INTERNET CONSULTES .....	72
8.2 BIBLIOGRAPHIE .....	73

# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

## 1 GENERALITES

### 1.1 DEFINITIONS ET CARACTERISTIQUES PRINCIPALES

Le Tableau 1 et le Tableau 2 ci-après présentent les principaux composés du zinc.

Tableau 1. Caractéristiques générales du zinc métal et de ses composés principaux, d'après l'ESIS<sup>1</sup> et l'INRS (2002, 2005).

Substance chimique	N° CAS	N° EINECS	Synonymes	Forme physique (*)
Zinc métal Zn	7440-66-6	231-175-3	Zinc	Métal blanc bleuté
Chlorure de zinc ZnCl <sub>2</sub>	7646-85-7	231-592-0	Zinc chloride	Poudre cristalline blanche
Sulfate de zinc ZnSO <sub>4</sub>	7733-02-0	231-793-3	Zinc sulphate	Cristaux incolores
Sulfure de zinc ZnS	1314-98-3	215-251-3	Zinc sulphide	Cristaux incolores à jaunâtres
Oxyde de zinc ZnO	1314-13-2	215-222-5	Zinc oxide	Poudre cristalline blanche
Phosphure de zinc Zn <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	1314-84-7	215-244-5	Diphosphure de trizinc	Cristaux, poudre ou pate gris foncé
Chromate de zinc ZnCrO <sub>4</sub>	13530-65-9	236-878-9	Zinc chromate	Poudre cristalline jaune
Stéarate de zinc C <sub>36</sub> H <sub>70</sub> O <sub>4</sub> Zn	557-05-1	209-151-9	Zinc distearate ; Zinc dioctadecanoate	Solide

(\*) dans les conditions ambiantes habituelles

<sup>1</sup>European chemicals Substances Information System : <http://esis.jrc.ec.europa.eu/index.php?PGM=hpv> (consulté en janvier 2014).

# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

Tableau 2. Autres composés du zinc, répertoriés par l'ECHA<sup>2</sup>.

Substance chimique	N° CAS	N° EINECS	Forme physique (*)
Zinc bis(dibutyldithiocarbamate) C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Zn	136-23-2	205-232-8	Solide
Zinc bis(2-éthylhexanoate) C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub> Zn	136-53-8	205-251-1	Liquide
Ziram C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Zn	137-30-4	205-288-3	
Zinc di(benzothiazol-2-yl) disulphide C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Zn	155-04-4	205-840-3	Solide
Trizinc dicitrate C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O <sub>14</sub> Zn <sub>3</sub>	546-46-3	208-901-2	Solide
Zinc O,O',O',O'-tetrakis(1,3-dimethylbutyl) bis(phosphorodithioate) C <sub>24</sub> H <sub>52</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Zn	2215-35-2	218-679-9	Liquide
Zinc dilaurate C <sub>24</sub> H <sub>46</sub> O <sub>4</sub> Zn	2452-01-9	219-518-5	Solide
Zinc bis[O,O-bis(2-ethylhexyl)] bis(dithiophosphate) C <sub>32</sub> H <sub>68</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Zn	4259-15-8	224-235-5	Liquide
Zinc O,O',O',O'-tetrabutyl bis(phosphorodithioate) C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Zn	6990-43-8	230-257-6	Liquide
Zinc bromide Br <sub>2</sub> Zn	7699-45-8	231-718-4	
Zinc nitrate N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Zn	7779-88-6	231-943-8	Solide
Trizinc bis(orthophosphate) O <sub>8</sub> P <sub>2</sub> Zn <sub>3</sub>	7779-90-0	231-944-3	
Cadmium zinc sulfide yellow	8048-07-5	232-466-8	Poudre
Zinc bis[bis(tetrapropylphenyl)]bis(hydrogen dithiophosphate) C <sub>72</sub> H <sub>116</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Zn	11059-65-7	234-277-6	Liquide
Potassium hydroxyoctaoxodizincatedichromate (1-) Cr <sub>2</sub> HO <sub>9</sub> Zn <sub>2</sub> K	11103-86-9	234-329-8	Solide

<sup>2</sup> European Chemicals Agency : <http://echa.europa.eu/> (consulté en mars 2014).

# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

Substance chimique	N° CAS	N° EINECS	Forme physique (*)
Hexaboron dizinc undecaoxide $B_6O_{11}Zn_2$	12767-90-7	235-804-2	Solide
Zinc diricinoleate $C_{36}H_{66}O_6Zn$	13040-19-2	235-911-4	
Zinc methacrylate $C_8H_{10}O_4Zn$	13189-00-9	236-144-8	Poudre
Pyrithione zinc $C_{10}H_8N_2O_2S_2Zn$	13463-41-7	236-671-3	Poudre
Zinc selenite $H_2O_3SeZn$	13597-46-1	237-048-9	Solide
Zinc bis(hydrogen phosphate) $H_4O_8P_2Zn$	13598-37-3 13986-21-5	237-067-2	
Potassium trifluorozincate $F_3ZnK$	13827-02-6	237-537-7	Poudre
Disodium [[N,N'-ethylenediylbis[N-(carboxylatomethyl)glycinato]](4-)-N,N',O,O',ON,ON']zincate(2-) $C_{10}H_{12}N_2Na_2O_8Zn$	14025-21-9	237-865-0	Poudre
Zinc bis(diethylthiocarbamate) $C_{10}H_{20}N_2S_4Zn$	14324-55-1	238-270-9	Solide
Diammonium tetrachlorozincate(2-) $Cl_4H_8N_2Zn$	14639-97-5	238-687-6	
Zinc bis(dibenzylthiocarbamate) $C_{30}H_{28}N_2S_4Zn$	14726-36-4	238-778-0	Solide
Zinc dilactate $C_6H_{10}O_6Zn$	16039-53-5	240-178-9	Poudre
Zinc bis[O-(2-ethylhexyl)] bis[O-(isobutyl)] bis(dithiophosphate) $C_{24}H_{52}O_4P_2S_4Zn$	26566-95-0	247-810-2	Liquide
Zinc neodecanoate $C_{20}H_{38}O_4Zn$	27253-29-8	248-370-4	Liquide
Zinc bis(O,O-diisooctyl) bis(dithiophosphate) $C_{32}H_{68}O_4P_2S_4Zn$	28629-66-5	249-109-7	Liquide
Zinc bis[12-hydroxyoctadecanoate] $C_{36}H_{70}O_6Zn$	35674-68-1	252-669-5	Solide
Carbonic acid, zinc salt, basic	51839-25-9	257-467-0	Solide
Ammonium zinc chloride	52628-25-8	258-054-8	

# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

Substance chimique	N° CAS	N° EINECS	Forme physique (*)
Zinc bis[bis(dodecylphenyl)] bis(dithiophosphate) C <sub>72</sub> H <sub>116</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Zn	54261-67-5	259-048-8	Liquide
1,3-dihydro-4(or 5)-methyl-2H-benzimidazole-2-thione, zinc salt C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub> Zn	61617-00-3	262-872-0	Poudre
Fatty acids, C14-18 and C16-18-unsatd., zinc salts	67701-12-6	266-936-9	Solide
Diammonium [[N,N'-ethylenebis[N-(carboxylatomethyl)glycinato]](4-)-N,N',O,O',ON,ON']zincate(2-) C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> Zn	67859-51-2	267-400-7	Poudre
Cobalt zinc aluminate blue spinel	68186-87-8	269-049-5	Poudre
Zinc iron chromite brown spinel	68186-88-9	269-050-0	Poudre
Zinc ferrite brown spinel	68187-51-9	269-103-8	
Resin acids and Rosin acids, calcium zinc salts	68334-35-0	269-825-3	Solide
Fatty acids, tallow, zinc salts	68440-34-6	270-451-8	Solide
Phosphorodithioic acid, mixed O,O-bis(2-ethylhexyl and iso-Bu) esters, zinc salts	68442-22-8	270-478-5	Liquide
Phosphorodithioic acid, mixed O,O-bis(iso-Bu and pentyl) esters, zinc salts	68457-79-4	270-608-0	Liquide
Fatty acids, C6-19-branched, zinc salts	68551-44-0	271-378-4	Liquide
Zinc sulfide (ZnS), copper chloride-doped	68611-70-1	271-904-2	
Phosphorodithioic acid, mixed O,O-bis(sec-Bu and 1,3-dimethylbutyl) esters, zinc salts	68784-31-6	272-238-5	Liquide
Phosphorodithioic acid, mixed O,O-bis(2-ethylhexyl and iso-Pr) esters, zinc salts	68909-93-3	272-723-1	Liquide
Phosphorodithioic acid, mixed O,O-bis(2-ethylhexyl and iso-Bu and pentyl) esters, zinc salts	68988-45-4	273-527-9	Liquide
Naphthenic acids, zinc salts, basic	84418-50-8	282-762-6	Liquide
Phosphorodithioic acid, mixed O,O-bis(1,3-dimethylbutyl and iso-Pr) esters, zinc salts	84605-29-8	283-392-8	Liquide
Hexanoic acid, 2-ethyl-,zinc salt, basic	85203-81-2	286-272-3	Liquide
Rutile, tin zinc	85536-73-8	287-559-6	Poudre
Phosphorodithioic acid, mixed O,O-bis(2-ethylhexyl and iso-Bu and iso-Pr) esters, zinc salts	85940-28-9	288-917-4	Liquide
Octanoic acid, zinc salt, basic	90480-58-3	291-793-4	Solide
Fatty acids, C8-10, zinc salts	91051-00-2	293-048-9	Solide
Fatty acids, C16-18, zinc salts	91051-01-3	293-149-4	Solide



# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

Substance chimique	N° CAS	N° EINECS	Forme physique (*)
Fatty acids, C9-13-neo-, zinc salts	92044-84-3	295-363-7	Solide
Slags, lead-zinc smelting	93763-87-2	297-907-9	Solide
Zinc bis[O-(6-methylheptyl)] bis[O-(sec-butyl)] bis(dithiophosphate) C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> .1/2Zn	93819-94-4	298-577-9	Liquide
Aluminium-magnesium-zinc-carbonate-hydroxide	169314-88-9	423-570-6	Poudre
Potassium hydroxyoctaoxidizincatedichromate	11103-86-9	234-329-8	

Le zinc présente donc de très nombreux composés, dont il n'est présenté ici que les composés produits ou importés à plus de 100 tonnes/an.<sup>3</sup>

## Toxicité de la substance

De nombreuses sources bibliographiques concernant la toxicité du zinc et de ses principaux composés sont disponibles. Une compilation bibliographique des données, valeurs de références toxicologiques et écotoxicologiques est disponible sur internet sur le site de l'INERIS à travers le « Portail Substances Chimiques » (<http://www.ineris.fr/substances/fr/>).

## 1.2 REGLEMENTATIONS

### 1.2.1 TEXTES GENERAUX

Le règlement 1907/2006 concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques (REACH) oblige les producteurs et les importateurs de substances en quantité supérieure à une tonne à soumettre une demande d'enregistrement. Ces substances sont ensuite pour certaines évaluées, et éventuellement leur usage est ensuite soumis à autorisation. Le zinc et nombre de ses composés sont concernés par le règlement REACH.

Le zinc et ses composés ne sont pas cités dans la liste de l'annexe I du règlement (CE) 649/2012 relatif à l'export et à l'import de substances dangereuses. Ils ne sont donc pas soumis aux notifications d'exportations.

<sup>3</sup> Données d'enregistrement dans REACH consultées sur le site de l'European Chemicals Agency : <http://echa.europa.eu/fr/> (consulté en mai 2014).

# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

## 1.2.2 DIRECTIVE-CADRE SUR L'EAU

Le zinc et ses composés ne sont pas cités dans la directive n°2013/39/UE du 12 août 2013 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau. De ce fait il n'a pas été fixé de normes de qualité environnementale (NQE) pour le zinc et ses composés.

## 1.2.3 NOMENCLATURE DES INSTALLATIONS CLASSEES (IC)

En France, le zinc est concerné par les rubriques suivantes de la Nomenclatures des Installations Classées (selon le Décret n° 53-578 du 20 mai 1953 relatif à la nomenclature des installations classées pour la protection de l'environnement).

Les rubriques ICPE relatives au zinc sont mentionnées ci-dessous de façon indicative : cette liste ne se veut donc pas exhaustive quant aux secteurs industriels où le zinc et ses composés sont ou peuvent être rencontrés<sup>4</sup> :

- 1171 : Fabrication industrielle de substances ou préparations dangereuses pour l'environnement ;
- 1172 : Stockage et emploi de substances ou préparations dangereuses pour l'environnement, très toxiques ;
- 1173 : Stockage et emploi de substances ou préparations dangereuses pour l'environnement, toxiques ;
- 1430 : Définition des liquides inflammables<sup>5</sup> ;
- 1450 : Solides facilement inflammables ;
- 2415 : Mise en œuvre de produit de préservation au bois et matériaux dérivés ;
- 2515 : Broyage, concassage, criblage ... de pierres, cailloux, minerais et autres produits minéraux naturels ou artificiels ou de déchets non dangereux inertes ;
- 2540 : Lavoirs à houille, minerais, minéraux ou résidus métallurgiques ;
- 2546 : Traitement industriel des minerais non ferreux, élaboration des métaux et alliages non ferreux ;
- 2550 : Fonderie de produits moulés ... contenant du plomb ;
- 2551 : Fonderie de métaux et alliages ferreux ;
- 2552 : Fonderie de métaux et alliages non-ferreux ;
- 2560 : Travail mécanique des métaux et alliages ;
- 2561 : Trempé recuit, revenu des métaux et alliages ;

<sup>4</sup> [http://www.ineris.fr/aida/sites/default/files/gesdoc/30296/Nomenclature\\_octobre.pdf](http://www.ineris.fr/aida/sites/default/files/gesdoc/30296/Nomenclature_octobre.pdf) (consulté en janvier 2014).

<sup>5</sup> Cette rubrique est une rubrique de définition et non une rubrique de classement. Elle sert à préciser le classement dans d'autres rubriques. En conséquence, aucune installation ne peut être classée sous la rubrique 1430.

# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

- 2565 : Revêtement métallique ou traitement de surface par voie électrolytique ou chimique ;
- 2566 : Décapage des métaux par traitement thermique ;
- 2567 : Galvanisation (cf. § 2.2.4.1), étamage de métaux ;
- 2713 : Transit, regroupement ou tri de métaux ou de déchets de métaux non dangereux.

## 1.2.4 SEUILS DE REJETS POUR LES INSTALLATIONS CLASSEES

L'arrêté du 26 décembre 2012 modifiant l'arrêté du 31 janvier 2008 concerne le registre et la déclaration annuelle des émissions polluantes et des déchets. L'exploitant de l'installation doit déclarer ces rejets dès lors que les seuils d'émissions décrits dans l'annexe II de cet arrêté sont dépassés. Les seuils de rejets du zinc et composés<sup>6</sup> (exprimés en tant que Zn) sont :

- dans l'air : 200 kg/an (à l'exception des installations d'incinération de déchets non dangereux et des installations d'incinération de déchets dangereux, pour lesquelles ce seuil est fixé à 0 kg/an) ;
- dans l'eau : 100 kg/an ou 200 g/jour ;
- dans le sol : 100 kg/an.

L'arrêté du 2 février 1998 modifié relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation indique que :

### Pollution de l'air

Rejets d'antimoine, chrome, cobalt, cuivre, étain, manganèse, nickel, vanadium, zinc, et de leurs composés<sup>6</sup> : si le flux horaire total d'antimoine, chrome, cobalt, cuivre, étain, manganèse<sup>7</sup>, nickel, vanadium, zinc<sup>7</sup> et de leurs composés<sup>8</sup> dépasse 25 g/h, la valeur limite de concentration est de 5 mg/m<sup>3</sup> (exprimée en Sb+Cr+Co+Cu+Sn+Mn+Ni+V+Zn).

### Pollution des eaux superficielles

Les rejets respectent les valeurs limites de concentrations suivantes : Zinc et ses composés (en Zn) 2 mg/L si le rejet dépasse 10 g/j.

<sup>6</sup> L'arrêté ne précise pas les composés du zinc concernés.

<sup>7</sup> En cas de fabrication de monoxyde de zinc (ZnO) et de bioxyde de manganèse (MnO<sub>2</sub>), la valeur limite de concentration pour respectivement le zinc et le manganèse est de 10 mg/m<sup>3</sup>.

<sup>8</sup> L'arrêté ne précise pas les composés concernés.

# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

## Epandage des boues

L'annexe I de l'arrêté précise les seuils à respecter en éléments-traces pour l'épandage des boues issues du traitement des eaux usées. Ces seuils sont présentés dans le Tableau 3.

Le Tableau 3 présente les teneurs limites en éléments-traces dans les boues, les valeurs limites en éléments-traces dans les sols et le flux maximum en éléments-traces apporté par les déchets ou effluents pour les pâturages ou sols de pH inférieurs à 6.

**Tableau 3. Seuils de zinc applicables aux épandages de boues issues du traitement des eaux usées sur les sols agricoles, d'après l'arrêté du 2 février 1998 modifié.**

Composés	Valeur limite (mg/kg MS)	Flux maximum cumulé, apporté par les boues en 10 ans (g/m <sup>2</sup> )
<b>Teneurs limites en éléments-traces dans les boues</b>		
Zinc	3000	4,5
Chrome + cuivre + nickel + zinc	4000	6
<b>Valeurs limites de concentration en éléments-traces dans les sols</b>		
Zinc	300	
<b>Flux cumulé maximum en éléments-traces métalliques apporté par les déchets ou effluents pour les pâturages ou les sols de pH inférieurs à 6</b>		
Zinc		3
Chrome + cuivre + nickel + zinc		4

= sans objet

## 1.2.5 UTILISATION ET SURVEILLANCE EN AGRICULTURE

La Directive 91/414/CEE du Conseil liste les substances actives dont l'incorporation dans les produits phytopharmaceutiques est autorisée. Les seuls composés autorisés du zinc sont :

- le phosphore de zinc (1314-84-7) en tant que rodenticide et à une pureté  $\geq 800$  g Zn/kg ;
- le zirame (137-30-4) en tant que fongicide ou répulsif et à une pureté  $\geq 950$  g Zn/kg.

# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

## 1.2.5.1 Cas de l'élevage et de l'agriculture biologique

Le règlement CE/889/2008 du 5 septembre 2008 autorise l'utilisation de l'oxyde de zinc et du sulfate de zinc en agriculture biologique en tant qu'additif pour l'alimentation des animaux.

Ce même règlement autorise l'utilisation de déchets ménagers en tant qu'engrais, dans la limite de 200 g Zn/kg de matière sèche.

## 1.2.5.2 Cas de l'alimentation animale au sein des élevages

Le règlement CE/1334/2003 du 25 juillet 2003 modifie les conditions d'autorisation de plusieurs additifs (dont le zinc) appartenant au groupe des oligoéléments dans l'alimentation animale.

Désormais, la teneur maximale de l'élément zinc en mg/kg d'aliment complet est présentée dans le Tableau 4 ci-après en fonction de l'animal.

Tableau 4. Conditions d'autorisation du zinc en tant qu'additif dans l'alimentation animale, d'après le règlement CE/1334/2003.

Animaux	Teneur maximale de l'élément zinc en mg/kg d'aliment complet (total)
Animaux de compagnie	250
Poissons	200
Aliments d'allaitement	200
Autres espèces	150

## 1.3 VALEURS ET NORMES APPLIQUEES EN FRANCE

### 1.3.1 VALEURS UTILISEES EN MILIEU DE TRAVAIL

D'après l'INRS (2012), les valeurs moyennes d'exposition pour certains composés du zinc sont les suivantes :

VME<sup>9</sup> (chlorure de zinc, fumées) : 1 mg/m<sup>3</sup> (en Zn) ;

VME (oxyde de zinc, fumées) : 5 mg/m<sup>3</sup> (en Zn) ;

VME (oxyde de zinc, poussières) : 10 mg/m<sup>3</sup> (en Zn) ;

VME (stéarate de zinc) : 10 mg/m<sup>3</sup> (en Zn).

<sup>9</sup> VME : Valeur Moyenne d'Exposition.

# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

## 1.3.2 VALEURS UTILISEES POUR LA POPULATION GENERALE

### Valeurs de références dans la population générale :

Le zinc est présent naturellement dans le corps humain. Selon l'INRS (2009), les valeurs de références des substances<sup>10</sup> présentes dans les urines et le sang sont précisées ci-dessous :

Valeur de référence du zinc dans le sang : 4-7,5 mg/L ;

Valeur de référence du zinc dans les urines : 0,1-1 mg/L.

### Qualité de l'eau de consommation :

La Directive 98/83/CE du conseil du 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine n'indique pas de valeurs spécifiques pour le zinc.

Le Décret n°2001-1220 du 20 décembre 2001 relatif aux eaux brutes destinées à la consommation humaine (consolidé par la version du 27 mai 2003) indique que la limite de qualité des eaux brutes et des eaux douces superficielles utilisées pour la production d'eau destinées à la consommation humaine est de 5 mg (en Zn) /L.

### Qualité des rejets d'eau résiduaire urbaine :

L'Arrêté du 2 février 1998 relatif aux rejets des eaux résiduaires dans le milieu naturel indique que les rejets de zinc et de ses composés doivent respecter la valeur limite de concentration suivante : 2 mg (en Zn)/L si le rejet dépasse 20 g/j.

### Produits alimentaires :

Le Règlement 10/2011 précise que les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires ne peuvent pas libérer plus de 25 mg Zn/kg de denrée alimentaire. De plus, l'oxyde de zinc, le sulfure de zinc et l'hydroxyde de zinc sont autorisés comme additif ou auxiliaire de production de polymères, mais sont interdits comme monomère<sup>11</sup> ou substance de départ.

---

<sup>10</sup> Les substances concernées sont le chlorure de zinc, le diphosphure de trizinc, l'oxyde de zinc, le sulfate et le sulfure de zinc.

<sup>11</sup> Un monomère est une substance à la base d'un polymère, qui consiste en un assemblage d'un ou plusieurs monomères.

# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

## 1.4 AUTRES TEXTES

### 1.4.1 ACTIONS DE RECHERCHE RSDE

Le zinc et ses composés sont cités dans l'annexe 1 de la circulaire du 5 janvier 2009 relative à la mise en œuvre de la 2<sup>ème</sup> phase de l'action RSDE pour les ICPE soumise à autorisation. Cette annexe regroupe les listes par secteurs d'activité industrielle des substances dangereuses. Le zinc et ses composés sont cités pour tous les secteurs d'activité, à l'exception de la fabrication de colles et adhésifs.

Le zinc appartient aussi à la liste des micropolluants à mesurer dans les stations de traitement des eaux usées traitant une charge brut de pollution supérieure ou égale à 600 kg DBO5/jour<sup>12</sup> (Circulaire du 29 septembre 2010 relative à la surveillance de la présence de micropolluants dans les eaux rejetées au milieu naturel par les stations de traitement des eaux usées).

### 1.4.2 NANOPARTICULES

Certains composés du Zinc, notamment l'oxyde de zinc, peuvent être employés sous forme nanoparticulaire (par exemple, dans des textiles pour ses propriétés biocides).

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

### 1.4.3 ENGRAIS

Pour les engrais organiques, divers seuils en métaux lourds sont fixés par les législations européennes et nationales. Les seuils pour le zinc sont repris dans le Tableau 5<sup>13</sup>.

<sup>12</sup> DBO5 : demande biochimique en oxygène.

<sup>13</sup> [http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/files/fertilizers/annexes\\_16jan2012\\_en.pdf](http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/files/fertilizers/annexes_16jan2012_en.pdf) (consulté en février 2014).

# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

Tableau 5. Seuils de zinc pour les engrais organiques.

Seuils en mg/kg de matière sèche	Zn
Législation européenne	
Label écologique amendements pour sols et milieux de culture (2007/64/CE et 2006/799/CE)	300
Règlement CE 834/2007 (valeurs pour les déchets ménagers compostés ou fermentés)	200
Propositions européennes	
Valeurs limites ECN <sup>14</sup> pour le compost (QAS)	600
Valeurs limites JRC <sup>15</sup> pour le compost (EoW)	400
Exemples de législations nationales	
- Pays-Bas	200
- Slovénie	200
- France	600
- Grèce	2 000

Pour les engrais minéraux, il n'existe pas de réglementation européenne, néanmoins l'évaluation du règlement CE 2003/2003 relatif aux engrais<sup>16</sup> préconise d'inclure dans le règlement des dispositions concernant les teneurs maximales en métaux lourds.

## 1.4.4 AUTRES TEXTES

Le zinc appartient à la liste des 823 substances du plan micropolluants 2010-2013<sup>17</sup>.  
Le zinc ne fait pas partie de la liste OSPAR<sup>18</sup>.

<sup>14</sup> [European Compost Network.](#)

<sup>15</sup> [Joint Research Center.](#)

<sup>16</sup> [http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/files/fertilizers/final\\_report\\_2010\\_en.pdf](http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/files/fertilizers/final_report_2010_en.pdf) (consulté en février 2014).

<sup>17</sup> [http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/plan\\_micropolluants\\_dv.pdf](http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/plan_micropolluants_dv.pdf) (consulté en février 2014).

<sup>18</sup> Convention OSPAR : Convention pour la protection du milieu marin de l'Atlantique du nord-est : [http://www.ospar.org/content/content.asp?menu=30950304450153\\_000000\\_000000](http://www.ospar.org/content/content.asp?menu=30950304450153_000000_000000) (consulté en mars 2014).



# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

Protocole relatif à la protection de la mer Méditerranée<sup>19</sup> :

Le zinc est cité dans la liste des substances et matières nuisibles ou nocives dont le rejet dans la zone du protocole est assujéti à permis spécial

## 1.5 CLASSIFICATION ET ÉTIQUETAGE

La classification du zinc et de ses composés dans le SGH est la suivante d'après la Commission européenne (2009) :

### 1.5.1 ZINC



Danger : H250, H260, H400, H410

### 1.5.2 CHLORURE DE ZINC



Danger : H302, H314, H400, H410

### 1.5.3 SULFATE DE ZINC



Danger : H302, H318, H400, H410

<sup>19</sup> Il s'agit du protocole relatif à la protection de la mer Méditerranée contre la pollution résultant de l'exploration et de l'exploitation du plateau continental, du fond de la mer et de son sous-sol auquel l'Union européenne a adhéré par la décision n° 2013/5/UE du 17 décembre 2012.

# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

## 1.5.4 SULFURE DE ZINC<sup>20</sup>



Danger : H317, H319, H332, H334, H335, H400, H410

## 1.5.5 OXYDE DE ZINC



Attention : H400, H410

## 1.5.6 PHOPHURE DE ZINC



Danger : H260, H300, H400, H410

## 1.5.7 CHROMATE DE ZINC<sup>20</sup>



Danger : H302, H350, H317, H400, H410

## 1.5.8 STEARATE DE ZINC<sup>20</sup>



Attention : H302, H319, H335, H400, H413

<sup>20</sup> Cette classification peut être associée à la substance par les producteurs, qui n'ont pas forcément attribué à la substance l'ensemble des catégories de danger décrites.

# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

La signification des codes de danger rencontrés ci-avant est présentée dans le Tableau 6 ci-après.

Tableau 6. Signification des codes de danger d'après la commission européenne (2009).

Code de danger	
H250	S'enflamme spontanément au contact de l'air
H260	Dégage, au contact de l'eau, des gaz inflammables qui peuvent s'enflammer spontanément
H300	Mortel en cas d'ingestion
H302	Nocif en cas d'ingestion
H314	Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves
H317	Peut provoquer une allergie cutanée
H318	Provoque des lésions oculaires graves
H319	Provoque une sévère irritation des yeux
H332	Nocif par inhalation
H334	Peut provoquer des symptômes allergiques ou d'asthme ou des difficultés respiratoires par inhalation
H335	Peut irriter les voies respiratoires
H350	Peut provoquer le cancer
H400	Très toxique pour les organismes aquatiques
H410	Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets à long terme
H413	Peut être nocif à long terme pour les organismes aquatiques

## 1.6 SOURCES NATURELLES DE ZINC

Le zinc et ses composés sont présents naturellement dans la croûte terrestre à des concentrations de l'ordre de 40 à 120 mg/kg dans les roches magmatiques, les sédiments argileux<sup>21</sup> et les schistes (ATSDR, 2005 ; Agence de l'eau Seine-Normandie, 2009).

Les apports naturels de zinc se font principalement par transport éolien de particules du sol, émissions liées aux éruptions volcaniques, génération d'aérosols marins et par émissions suite aux feux de forêts (Agence de l'eau Seine-Normandie, 2009 ; INERIS, 2005 ; Commission Européenne, 2008f, 2008a).

<sup>21</sup> Dans ces sédiments argileux, le zinc est présent à des concentrations comprises entre 80 et 120 mg/kg.

# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

Le FOREGS<sup>22</sup> construit des cartes (qui sont présentées paragraphe 4.2) montrant les concentrations en zinc dans 26 pays européens et dans différents milieux (sol couche profonde et de surface, sédiments de cours d'eau et de plaines alluviales et cours d'eau). Ces cartes montrent de grandes différences entre les régions. Les régions présentant de faibles concentrations en zinc sont la Pologne, les pays baltes et la Finlande. Les régions présentant de fortes concentrations sont l'Angleterre, l'Autriche et la République tchèque.

La France présente des concentrations assez fortes en ce qui concerne les couches profondes et superficielles des sols, ainsi que les sédiments de plaines alluviales, les concentrations dans les cours d'eau et les sédiments de cours d'eau sont plus faibles.

## 1.7 SOURCES NON-INTENTIONNELLES DE ZINC

Sans objet

---

<sup>22</sup> Forum of the European Geological Surveys : Atlas Géochimique de l'Europe : <http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/> (consulté en janvier 2014).

# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

## 2 PRODUCTION ET UTILISATION

### 2.1 PRODUCTION ET VENTES

#### 2.1.1 MINERAIS

Selon Vignes (2013)<sup>23</sup>, la teneur moyenne de l'écorce terrestre en zinc est de 80 mg/kg. Dans les minerais, le zinc est très souvent associé au plomb et au cadmium, ainsi qu'au fer, cuivre, bismuth, antimoine, arsenic, germanium, indium, or et argent.

Le zinc et ses composés sont présents naturellement dans la croûte terrestre à des concentrations de l'ordre de 40 à 120 mg/kg dans les roches magmatiques, les sédiments argileux<sup>24</sup> et les schistes (ATSDR, 2005 ; Agence de l'eau Seine-Normandie, 2009).

Les principaux minerais du zinc sont les suivants :

- les minerais sulfurés (blende,  $ZnS$  ou sulfure de zinc macroscopiquement associé à du sulfure de plomb) ;
- les minerais carbonatés (smithsonite,  $ZnCO_3$ ) ;
- les minerais silicatés et oxydés (hémimorphite,  $Zn_4SiO_7(OH)_2$ ,  $H_2O$  et willémitte,  $Zn_2SiO_4$ ) regroupés sous le nom de calamine (Techniques de l'ingénieur, 1988).

#### 2.1.2 PRODUCTION MINIERE

Selon Vignes (2013), la production mondiale de zinc, très majoritairement à base de blende, était, en 2012, de 13 604 milliers de tonnes de zinc contenu et de 732 milliers de tonnes (5 %) pour l'Union européenne en 2011.

Selon cette même source, en 2012, les réserves mondiales étaient estimées à 250 millions de tonnes de zinc contenu. La répartition de ces réserves est la suivante (en millions de tonnes) : Australie : 70, Chine : 43, Pérou 18, Mexique : 16, Inde : 12, Etats-Unis : 11, Kazakhstan : 10 et Canada : 8.

Il existe encore des mines en Europe, la plus importante étant en Irlande. Lors de cette étude, nous n'avons pas identifié de mine en France.

<sup>23</sup> <http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/acc.htm> (consulté en février 2014).

<sup>24</sup> Dans ces sédiments argileux, le zinc est présent à des concentrations comprises entre 80 et 120 mg/kg.

# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

## 2.1.3 PROCÉDES

La production de zinc est réalisée par extraction à partir des minerais de zinc. Les sources principales sont les minerais sulfurés (blende), les minerais carbonatés (smithsonite), les minerais silicatés et oxydés (hémimorphite et willémitte) (Techniques de l'ingénieur, 1988). Ces derniers sont en voie d'épuisement (CNUCED, 2009 ; Techniques de l'ingénieur, 2000).

Selon la CNUCED (2009), la transformation du minerai en un produit commercialisable est constituée de 2 étapes principales :

- le minerai est broyé puis traité chimiquement afin de séparer les impuretés et les différents concentrés de zinc ;
- l'affinage permet d'obtenir du métal brut. Deux procédés sont utilisés pour cette étape, l'hydrométallurgie et la pyrométallurgie. Ces deux procédés sont détaillés dans le paragraphe suivants, les informations sont issues de CNUCED (2009) et des Techniques de l'ingénieur (2000).

### 2.1.3.1 Hydrométallurgie (extraction par voie humide ou électrolyse)

Selon nos informations, l'hydrométallurgie semble bien développée pour la production de métaux tels que le zinc. Ce procédé est principalement utilisé pour le traitement des roches riches en fer. Il se réalise en 4 étapes.

L'étape 1 est le grillage consistant à transformer le sulfure de zinc en oxyde (cf. Figure 1 pour les réactions). Cette oxydation dégage du SO<sub>2</sub> qui est transformé en SO<sub>3</sub>, puis en acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Le procédé utilisé est un procédé de contact à double catalyse. L'oxyde de zinc issu du grillage est appelé calcine.

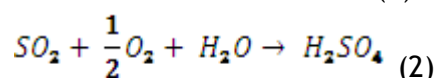
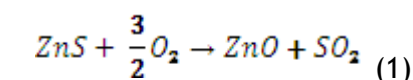


Figure 1. Réactions lors du procédé de contact à la double catalyse - catalyseur V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, d'après Vignes (2013).

L'étape 2 est la lixiviation qui consiste à solubiliser le zinc et à précipiter le fer. La première lixiviation est neutre. On obtient une solution de sulfate de zinc à 150 g/L. Puis la lixiviation acide avec une solution d'acide sulfurique (180 à 190 g/L) traite les résidus de la lixiviation neutre. Le fer est précipité sous forme de goethite. A cette étape, la solution de zinc contient encore des impuretés.

# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

L'étape 3 est une purification de la solution. La cémentation<sup>25</sup> va permettre l'élimination d'impuretés comprenant du cuivre, du cobalt et du cadmium. Cette élimination nécessite l'utilisation de poudre de zinc récupérée ensuite par filtration. La solution de sulfate de zinc est alors purifiée.

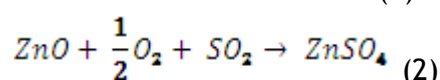
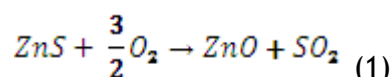
L'étape 4 est l'électrolyse de la solution purifiée. Dans la cellule d'électrolyse du zinc massif se dépose sur la cathode d'aluminium. Il est récupéré par pelage ou stripping et est ensuite raffiné par fusion. Le zinc obtenu est très pur (99,995 %) et contient principalement du plomb comme impureté.

A ce stade, le zinc est fondu et moulé en plaque pour acquérir sa forme commerciale.

## 2.1.3.2 Pyrométallurgie (l'extraction par voie sèche ou voie thermique)

La pyrométallurgie est la technique traditionnelle d'extraction des métaux. Elle permet de purifier le minerai au moyen d'énergie thermique. Elle est constituée de 3 étapes.

Comme pour l'hydrométallurgie, l'étape 1 est le grillage. L'objectif de l'oxydation du minerai en calcine (cf. Figure 2 pour les réactions) est de préparer le minerai pour un rendement approprié à l'étape 2. La teneur en soufre total (sulfure et sulfate) doit être inférieure à 0,5 % et la porosité du minerai importante.



- (1) Réaction exothermique qui s'amorce à environ 700°C.
- (2) Réaction parasite menant à la production de ZnSO<sub>4</sub>.

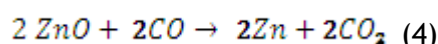
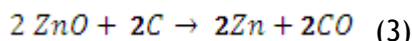
Figure 2. Réaction d'oxydation catalytique par voie sèche (Techniques de l'ingénieur, 1998 ; CNUCED, 2009).

A ce stade, l'anhydride sulfureux issu des gaz est transformé par oxydation catalytique en de l'anhydride sulfurique et de l'acide sulfurique.

L'étape 2 est la réduction de l'oxyde avec du carbone et de l'oxyde de carbone selon les réactions ci-après.

<sup>25</sup> Dans le domaine de la métallurgie, la cémentation est un traitement thermo-chimique de diffusion. La cémentation superficielle de l'acier par le carbone (cémentation la plus employée) permet de durcir la surface de diverses pièces mécaniques : engrenages, axes, cames, arbres, etc.

# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES



(3) Température de la réaction 950 °C.

(4) Température de la réaction entre 1 300 et 1 400 °C.

Figure 3. Réduction de l'oxyde de zinc (Techniques de l'ingénieur, 1998 ; CNUCED, 2009).

La température de réduction de l'oxyde de zinc est supérieure à la température d'ébullition du métal. Le zinc étant gazeux lors de sa formation, il se sépare de la gangue du minerai<sup>26</sup>.

Le zinc issu de cette étape a une pureté d'environ 98,5 %, la production du zinc métal pourrait s'arrêter à cette étape. Cependant, ce taux de pureté limite l'utilisation à la galvanisation au trempé.

L'étape 3 est l'affinage du zinc brut. Les métaux plomb, fer, plus rarement cadmium, arsenic, antimoine et cuivre sont encore présents. L'affinage peut se faire dans un four à liquidation et/ou dans une colonne à distiller. A la sortie du four, 3 produits sont récupérés :

- le zinc purifié à 99 % ;
- le plomb zincifère (5 à 6 % de zinc) ;
- les mattes<sup>27</sup> (5 à 6 % de fer).

La distillation fractionnée permet d'obtenir des métaux plus purs. Le zinc ainsi obtenu a une pureté de 99,995 %.

### 2.1.3.3 Production des principaux composés du zinc

Le **chlorure de zinc** est principalement produit par traitement de matières premières secondaires (ou de récupération). Ces dernières sont d'abord dissoutes dans de l'acide chlorhydrique, avant purification et raffinage de la solution. Lors de la production sont également produites des boues contenant soit du plomb, soit d'autres métaux lourds (cuivre, cadmium). Ces boues sont précipitées puis séparées, procurant par là-même des matières premières secondaires (Commission Européenne, 2008c).

<sup>26</sup> La gangue est constituée des minéraux sans valeur commerciale enveloppant le minerai convoité.

<sup>27</sup> Les mattes de zinc sont générées lors de la décantation des composés insoluble (Zn et Fe) qui forment des cristaux de FeZn<sub>7</sub>.



# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

Le **sulfate de zinc** est produit à partir de matériaux contenant du zinc, tels que des cendres de zinc, du carbonate de zinc. Le zinc est d'abord séparé des matériaux de départ par lixiviation à l'acide sulfurique, suivie de divers procédés de purification. Les sulfates de plomb sont séparés par précipitation et vendus comme matières premières secondaires. Les autres métaux lourds et impuretés (cuivre, cadmium, manganèse) sont séparés par précipitation. Le sulfate de zinc pur est cristallisé (Commission Européenne, 2008b).

L'**oxyde de zinc** est produit par des procédés directs et indirects. Pour le procédé direct, le réactif de départ est constitué de minerais contenant du zinc, que l'on oxyde pour former de l'oxyde de zinc. Dans le procédé indirect, le réactif est du zinc métal (de pureté 92-99,995 %). Le métal est vaporisé et les vapeurs sont oxydés pour produire de l'oxyde de zinc. Des procédés différents, ainsi que des variations de procédés et de matières premières, résultent une grande variété de types d'oxydes de zinc, chacun avec des particules de taille différentes et contenant des impuretés. L'oxyde de zinc produit par le procédé direct est moins pur que celui produit par le procédé indirect (Commission Européenne, 2008f).

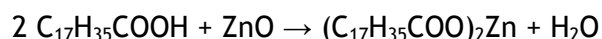
Le **phosphore de zinc** est produit par réduction électrothermique de l'oxyde de zinc en présence de carbone et de phosphate (Bettermann, 1986).

Le **chromate de zinc** peut être produit soit par la réaction d'oxyde de zinc finement broyé dans l'acide sulfurique concentré, soit par la réaction d'un sel de zinc soluble dans l'eau ( $ZnCl_2$  ou  $ZnSO_4$ ) avec du dichromate de potassium ou d'ammonium (Anger, 1986).

Le **stéarate de zinc** peut être produit par trois méthodes : la méthode de double décomposition, le procédé de transformation directe et le procédé de fusion. Seul le premier de ces procédés génère des eaux usées.

Dans la méthode de double décomposition, on ajoute à de l'acide stéarique de la soude pour former un alkalistéarate. Il est ensuite ajouté à cet alkalistéarate du chlorure de zinc. Le stéarate de zinc précipite et est séparé par filtration, puis lavé et séché.

Dans le procédé de transformation directe, de l'acide stéarique et de l'oxyde de zinc sont mélangés avec de l'eau. La température du mélange réactionnel est juste en dessous de la température de fusion des réactifs. La réaction a lieu selon la réaction suivante :



L'eau est ensuite éliminée.

Le procédé de fusion est similaire à celui de transformation directe. L'unique différence est la température du mélange réactionnel, qui est au-delà de la température de fusion des réactifs. L'eau formée est évaporée durant la réaction (Commission Européenne, 2008e).

## 2.1.4 RECYCLAGE

Le zinc recyclé représente environ 40 % de la consommation mondiale. En 2012, aux Etats-Unis, la production de zinc secondaire était de 150 000 tonnes, contre 115 000 tonnes pour la production primaire.

# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

Le zinc recyclé provient soit de produits en fin de vie, soit de chutes et de déchets des usines métallurgiques. Le zinc récupéré est soit réutilisé directement, soit réemployé après refusion, soit retraité en suivant le circuit de la métallurgie de 1<sup>ère</sup> fusion, d'après Vignes (2013).

D'après cette même source, en 2003, dans le monde occidental, les principales sources de zinc recyclé étaient l'industrie du laiton (42 %), la galvanisation (27 %), la fonderie (16 %), le zinc laminé (6 %), les poussières d'aciéries (6 %) et l'industrie chimique (2 %).

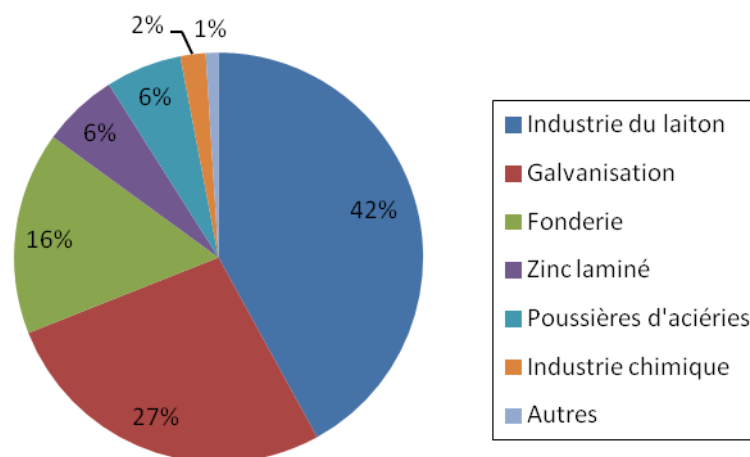


Figure 4. Principales sources de zinc recyclé par secteur industriel en 2003, d'après Vignes (2013).

## 2.1.5 DONNEES ECONOMIQUES

D'après la CNUCED<sup>28</sup>, la consommation mondiale de zinc se situe au quatrième rang des métaux après celle du fer, de l'aluminium et du cuivre. Il est exploité dans de nombreuses régions. Les principaux pays producteurs représentant 65 % de la production mondiale sont la Chine, l'Australie, le Pérou, le Canada et les Etats Unis.

Selon Vignes (2013), la dernière mine exploitée en France a fermé en décembre 1993.

Néanmoins, s'il n'y a plus d'exploitation, la France continue à produire du zinc, à partir de minerai importé et de recyclage. En 2012, la production française de zinc était de 161 000 tonnes (Vignes, 2013).

<sup>28</sup> Conférence des Nations Unies sur le Commerce et le Développement : <http://r0.unctad.org/infocomm/francais/zinc/marche.htm> (consulté en février 2014).

# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

Selon l'INSEE<sup>29</sup>, sur une base de production de 100 % en 2005, la production de « plomb, zinc, étain » a diminué en France jusqu'en 2008 où elle ne représentait plus que 71 % et 31 % de la production en 2005, puis est remontée. En 2012, elle représente 81 % de la production de 2005. La Figure 5 ci-après présente les variations de la production de plomb, zinc, étain.

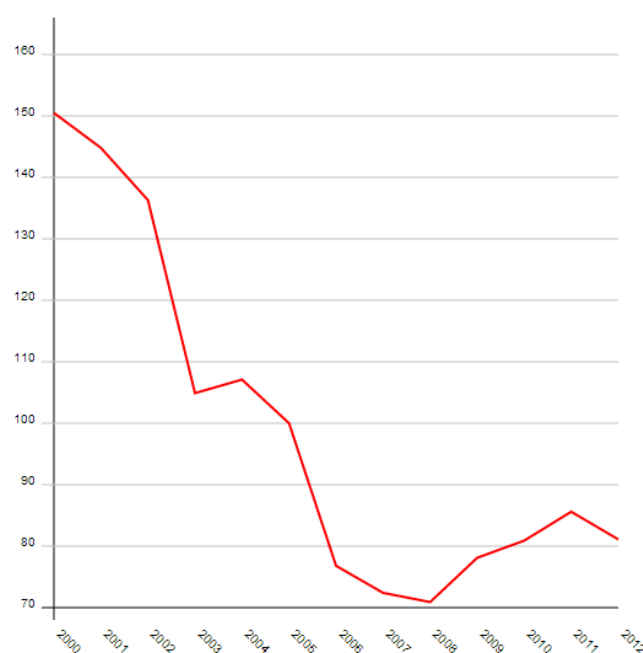


Figure 5. Production de « Plomb, Zinc et Etain »<sup>30</sup> de 2000 à 2012 en France (Base 100 : 2005), d'après l'INSEE.

<sup>29</sup> Institut National de la Statistique et des Etudes Economiques : <http://www.bdm.insee.fr/bdm2/affichageSeries.action?anneeDebut=2000&anneeFin=2012&page=graphique&recherche=idbank&codeGroupe=960&idbank=001563495> (consulté en mai 2014).

<sup>30</sup> En France, le secteur du zinc est représenté par le code NAF 27.4F (Production de plomb, de zinc ou d'étain) :

- la production de plomb, de zinc et d'étain (première ou deuxième fusion) ;
- la production d'alliages de plomb, de zinc et d'étain.

# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

Les cotations du zinc brut sont présentées dans la

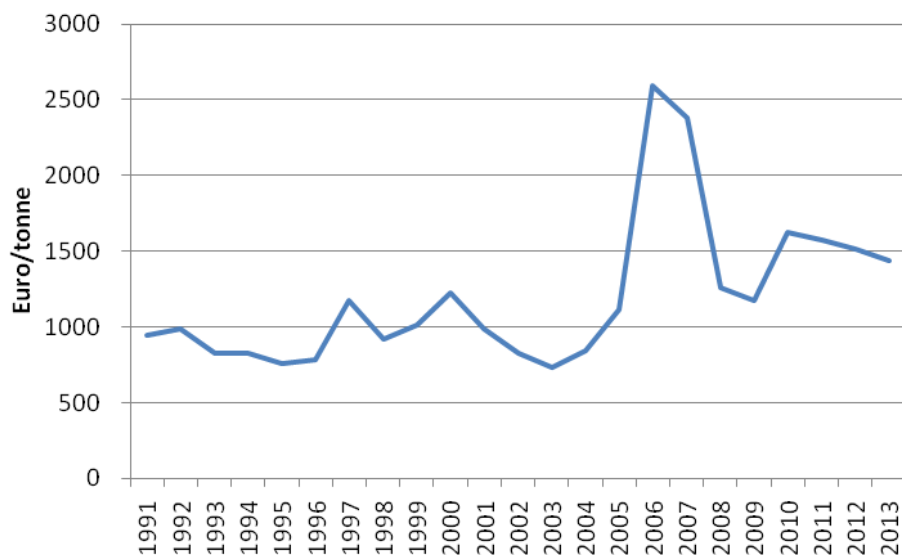


Figure 6 ci-après.

# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

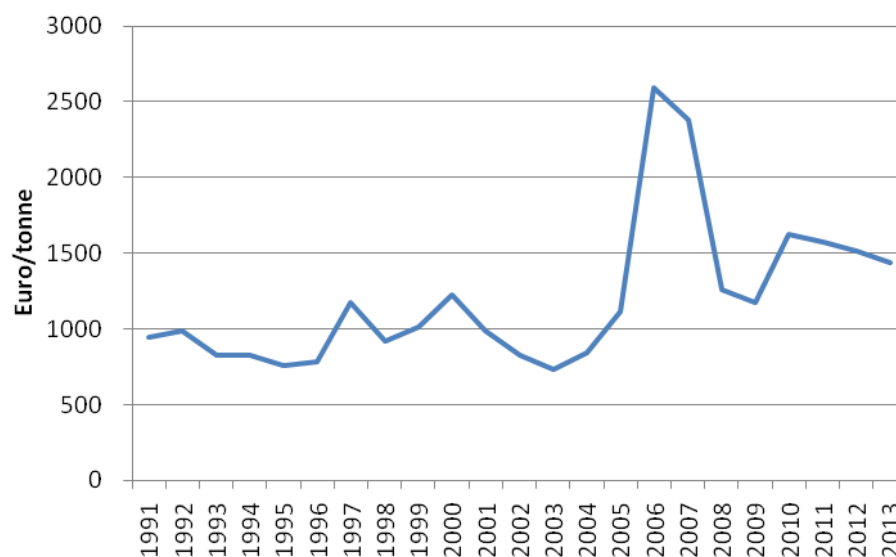


Figure 6. Prix du zinc brut sur le marché de Londres (LME) en euro/tonne (AGORIA<sup>31</sup>).

Le prix moyen en janvier 2014 du zinc brut était d'environ 1 500 euro/tonne. Les cotations du zinc laminé sont présentées dans la Figure 7 ci-après.

31

<http://www.agoria.be/FR/Mercuriale-des-materiaux-tableaux-synoptiques-67005?vWebSessionID=65599&vUserID=999999> (consulté en février 2014).

# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

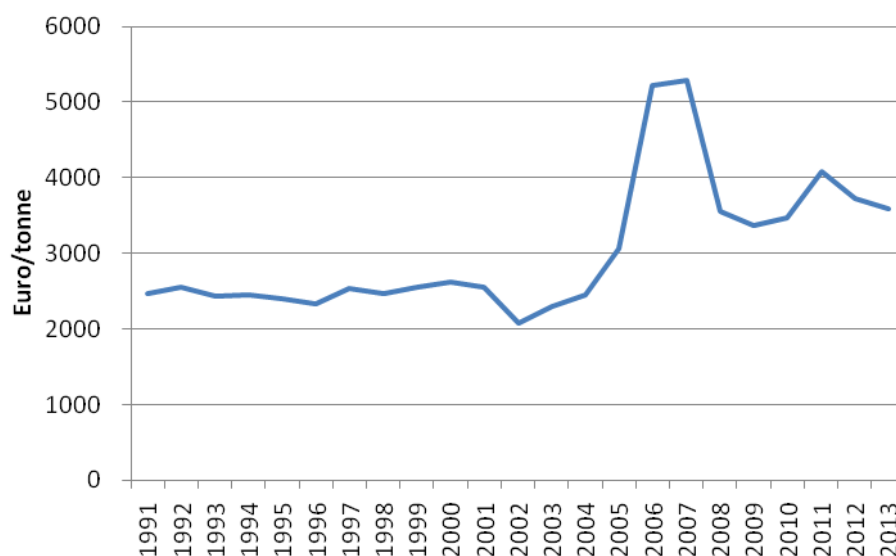


Figure 7. Prix du zinc laminé en euro/tonne (AGORIA).

Le prix moyen du zinc laminé, qui suit à une translation d'environ + 2 200 €/tonne celui du zinc brut, était d'environ 3 700 euro/tonne en janvier 2014.

Le Tableau 7 ci-après présente les prix des principaux composés du zinc trouvés sur le site commercial Alibaba<sup>32</sup>.

<sup>32</sup> <http://www.alibaba.com/> (consulté en mai 2014).

# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

Tableau 7. Prix des principaux composés du zinc en mai 2014, d'après Alibaba.

Substance chimique	Prix en US\$/t	Prix en €/t
chlorure de zinc	780 - 1150	570 - 840
sulfate de zinc	100 - 1 000	70 - 730
sulfure de zinc	1 000 - 2 000	730 - 1 470
oxyde de zinc	1 650 - 2320	1 210 - 1 700
phosphure de zinc	3 000 - 4 200	2 200 - 3 080
stéarate de zinc	1 500 - 1 800	1 100 - 1 320

cours au 26 mai 2014<sup>33</sup> : 1 US\$ = 0,733 €

## 2.2 UTILISATIONS

En 2003, le zinc est utilisé à 75 % sous forme métallique. Les autres 25 % sont très majoritairement constitués des oxydes de zinc et des sulfures de zinc (CNUCED, 2009).

Les secteurs d'utilisation sont détaillés dans les paragraphes ci-dessous : zinc métal et composés du zinc.

### 2.2.1 UTILISATIONS DU ZINC

D'après Vignes (2013), en 2012, à l'échelle mondiale, les principaux secteurs d'utilisation du zinc sont la galvanisation : 50 %, le laiton : 17 %, les autres alliages : 17 %, les demi produits : 6 %, les usages chimiques : 6 % et les autres produits : 4 %. D'après la CNUCED, de manière générale, à l'échelle internationale, en 2003, le zinc métal est utilisé à 45 % dans la construction, 25 % dans les transports, 23 % dans les produits domestiques et biens électriques et 7 % dans les machines.

Le zinc métal est principalement utilisé pour les revêtements, dans les alliages tels que le laiton, les alliages moulés sous pression et le zinc plaqué ou forgé. Il est également utilisé pour produire des composés du zinc, des pigments et d'autres produits chimiques (Commission Européenne, 2008a). La répartition de la consommation du zinc est illustrée dans le Tableau 8 ci après, pour le Monde, les Etats-Unis et la France.

<sup>33</sup> Banque Central Européenne : <http://www.ecb.europa.eu/stats/exchange/eurofxref/html/eurofxref-graph-usd.en.html> (consulté en mai 2014).

# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

Tableau 8. Consommation du zinc métal pour chaque secteur industriel, d'après Vignes (2013).

Secteur industriel	Consommation (en %)		
	Monde en 2012	Etats-Unis en 2012	France en 2007
Galvanisation	50	55	49
Laiton	17	16	11
Autres alliages	17	21	-
Demi produits	6	8	35
Usages chimiques	6		4
Autres produits	4		1

## 2.2.1.1 Revêtement

Le zinc métal est utilisé dans les revêtements anticorrosion des métaux par les techniques de galvanoplastie, métallisation ou immersion et dans les peintures (ATSDR, 2005 ; INRS, 2002). Il protège les métaux de la rouille et les bâtiments des altérations (INRS, 2002). Dans le secteur de la protection des métaux, le zinc en lui-même n'est pas très stable thermodynamiquement. Cependant il est utilisé, car il libère des ions  $Zn^{2+}$  qui en précipitant forment des produits protecteurs tels que le carbonate de zinc, un hydroxycarbonate de zinc et l'hydroxyde de zinc (Techniques de l'ingénieur, 2004).

## 2.2.1.2 Batteries

Il est utilisé dans les cellules de batteries sèches (ATSDR, 2005). Le zinc et/ou ses composés sont utilisés dans de nombreuses piles électriques :

- Zinc-carbone ;
- Zinc-chlorure ;
- Alkaline (zinc et dioxyde de manganèse) ;
- Nickel oxy hydroxyde ;
- Zinc-air ;
- Argent oxyde (argent et zinc ; pile rechargeable) (d'après le site de l'IZA<sup>34</sup>).

<sup>34</sup> International Zinc Association : <http://www.zincworld.org/index.html> (consulté en mars 2014).



# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

## 2.2.1.3 Autres

Les pièces de monnaie (y compris certaines pièces d'euro) peuvent être réalisées à partir de l'alliage de zinc et de cuivre d'après le site ECB<sup>35</sup>. Il est également utilisé pour préparer des alliages de fonderie type Zamak<sup>36</sup> (INRS, 2002).

## 2.2.2 VUE D'ENSEMBLE DES COMPOSES CHIMIQUES DU ZINC ET LEUR UTILISATION

Les composés du zinc ayant été enregistrés dans REACH (selon la base publique de l'ECHA, consultée en février 2014), pour des usages autres que des intermédiaires de synthèse, et à des tonnages supérieurs à 100 tonnes<sup>37</sup>, sont présentés dans le Tableau 9 ci-après.

Tableau 9. Composés du zinc et tonnages, d'après l'ECHA (2014).

N° CAS	Nom	tonnage (en tonnes par an)
1314-13-2	Zinc oxide	100 000 - 1 000 000
1314-98-3	Zinc sulphide	100 000 - 1 000 000
93763-87-2	Slags, lead-zinc smelting	100 000 - 1 000 000
91051-01-3	Fatty acids, C16-18, zinc salts	10 000 +
7646-85-7	Zinc chloride	10 000 - 100 000
7733-02-0	Zinc sulphate	10 000 - 100 000
7779-90-0	Trizinc bis(orthophosphate)	10 000 - 100 000
51839-25-9	Carbonic acid, zinc salt, basic	10 000 - 100 000
93819-94-4	Zinc bis[O-(6-methylheptyl)] bis[O-(sec-butyl)] bis(dithiophosphate)	10 000 - 100 000
136-23-2	Zinc bis(dibutyldithiocarbamate)	1 000 - 10 000
136-53-8	Zinc bis(2-éthylhexanoate)	1 000 - 10 000
155-04-4	Zinc di(benzothiazol-2-yl) disulphide	1 000 - 10 000
2215-35-2	Zinc O,O,O',O'-tetrakis(1,3-dimethylbutyl) bis(phosphorodithioate)	1 000 - 10 000
2452-01-9	Zinc dilaurate	1 000 - 10 000
7699-45-8	Zinc bromide	1 000 - 10 000
7779-88-6	Zinc nitrate	1 000 - 10 000
12767-90-7	Hexaboron dizinc undecaoxide	1 000 - 10 000

<sup>35</sup> European Central Bank : <http://www.ecb.europa.eu/ecb/html/index.en.html> (consulté en mars 2014).

<sup>36</sup> Le Zamak est un alliage de zinc, d'aluminium et de magnésium et parfois de cuivre.

<sup>37</sup> Quant à lui, le Pentazinc chromate octahydroxide est enregistré pour des tonnages inférieurs à 100 tonnes.

# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

N° CAS	Nom	tonnage (en tonnes par an)
13463-41-7	Pyrrithione zinc	1 000 - 10 000
13598-37-3 13986-21-5	Zinc bis(hydrogen phosphate)	1 000 - 10 000
14025-21-9	Disodium [[N,N'-ethylenediylbis[N-(carboxylatomethyl)glycinato]](4-)-N,N',O,O',ON,ON']zincate(2-)	1 000 - 10 000
14324-55-1	Zinc bis(diethylthiocarbamate)	1 000 - 10 000
14639-97-5	Diammonium tetrachlorozincate(2-)	1 000 - 10 000
14726-36-4	Zinc bis(dibenzylthiocarbamate)	1 000 - 10 000
28629-66-5	Zinc bis(O,O-diisooctyl) bis(dithiophosphate)	1 000 - 10 000
52628-25-8	Ammonium zinc chloride	1 000 - 10 000
68186-88-9	Zinc iron chromite brown spinel	1 000 - 10 000
68187-51-9	Zinc ferrite brown spinel	1 000 - 10 000
68334-35-0	Resin acids and Rosin acids, calcium zinc salts	1 000 - 10 000
68457-79-4	Phosphorodithioic acid, mixed O,O-bis(iso-Bu and pentyl) esters, zinc salts	1 000 - 10 000
68784-31-6	Phosphorodithioic acid, mixed O,O-bis(sec-Bu and 1,3-dimethylbutyl) esters, zinc salts	1 000 - 10 000
84605-29-8	Phosphorodithioic acid, mixed O,O-bis(1,3-dimethylbutyl and iso-Pr) esters, zinc salts	1 000 - 10 000
85203-81-2	Hexanoic acid, 2-ethyl-,zinc salt, basic	1 000 - 10 000
85940-28-9	Phosphorodithioic acid, mixed O,O-bis(2-ethylhexyl and iso-Bu and iso-Pr) esters, zinc salts	1 000 - 10 000
137-30-4	Ziram	100 - 1 000
4259-15-8	Zinc bis[O,O-bis(2-ethyhexyl)] bis(dithiophosphate)	1 000 +
67701-12-6	Fatty acids, C14-18 and C16-18-unsatd., zinc salts	1 000 +
169314-88-9	Aluminium-magnesium-zinc-carbonate-hydroxide	1 000 +
546-46-3	Trizinc dicitrate	100 - 1 000
557-05-1	Zinc distearate	100 - 1 000
6990-43-8	Zinc O,O,O',O'-tetrabutyl bis(phosphorodithioate)	100 - 1 000
8048-07-5	Cadmium zinc sulfide yellow	100 - 1 000
11059-65-7	Zinc bis[bis(tetrapropylphenyl)]bis(hydrogen dithiophosphate)	100 - 1 000
11103-86-9	Potassium hydroxyoctaoxodizincatedichromate (1-)	100 - 1 000
13040-19-2	Zinc diricinoleate	100 - 1 000
13189-00-9	Zinc methacrylate	100 - 1 000

# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

N° CAS	Nom	tonnage (en tonnes par an)
13597-46-1	Zinc selenite	100 - 1 000
13827-02-6	Potassium trifluorozincate	100 - 1 000
16039-53-5	Zinc dilactate	100 - 1 000
26566-95-0	Zinc bis[O-(2-ethylhexyl)] bis[O-(isobutyl)] bis(dithiophosphate)	100 - 1 000
27253-29-8	Zinc neodecanoate	100 - 1 000
35674-68-1	Zinc bis[12-hydroxyoctadecanoate]	100 - 1 000
54261-67-5	Zinc bis[bis(dodecylphenyl)] bis(dithiophosphate)	100 - 1 000
61617-00-3	1,3-dihydro-4(or 5)-methyl-2H-benzimidazole-2-thione, zinc salt	100 - 1 000
67859-51-2	Diammonium [[N,N'-ethylenebis[N-(carboxylatomethyl)glycinato]](4-)-N,N',O,O',ON,ON']zincate(2-)	100 - 1 000
68186-87-8	Cobalt zinc aluminate blue spinel	100 - 1 000
68440-34-6	Fatty acids, tallow, zinc salts	100 - 1 000
68442-22-8	Phosphorodithioic acid, mixed O,O-bis(2-ethylhexyl and iso-Bu) esters, zinc salts	100 - 1 000
68551-44-0	Fatty acids, C6-19-branched, zinc salts	100 - 1 000
68611-70-1	Zinc sulfide (ZnS), copper chloride-doped	100 - 1 000
68909-93-3	Phosphorodithioic acid, mixed O,O-bis(2-ethylhexyl and iso-Pr) esters, zinc salts	100 - 1 000
68988-45-4	Phosphorodithioic acid, mixed O,O-bis(2-ethylhexyl and iso-Bu and pentyl) esters, zinc salts	100 - 1 000
84418-50-8	Naphthenic acids, zinc salts, basic	100 - 1 000
85536-73-8	Rutile, tin zinc	100 - 1 000
90480-58-3	Octanoic acid, zinc salt, basic	100 - 1 000
91051-00-2	Fatty acids, C8-10, zinc salts	100 - 1 000
92044-84-3	Fatty acids, C9-13-neo-, zinc salts	100 - 1 000
11103-86-9	Potassium hydroxyoctaoxidizincatedichromate (1-)	100 - 1 000

Les composés du zinc sont utilisés dans l'industrie des peintures, des caoutchoucs, des teintures, dans les produits de conservation du bois et dans les produits pharmaceutiques. Les secteurs d'utilisation des composés du zinc tels que reportés dans l'ATSDR (2005), l'INRS (2002), les Techniques de l'ingénieur (2004) et la CNUCED (2009) sont détaillés (de façon non exhaustive) ci-après pour les principaux composés de cet élément.

# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

Le **chlorure de zinc** ( $ZnCl_2$ ) est utilisé dans l'industrie chimique (régulateur de process, catalyseurs) (37 %), le secteur de la galvanisation (28 %), l'industrie des piles (électrolyte) (15 %), dans l'industrie agroalimentaire (en tant que fongicide) (13 %) et l'industrie des peintures et colorants (7 %). Il est aussi utilisé dans l'industrie textile et papetière, dans le secteur pharmaceutiques et vétérinaires et dans le secteur du bois (agent de conservation pour ce dernier) (Commission Européenne, 2008c).

Le **sulfate de zinc** ( $ZnSO_4$ ) est utilisé dans les revêtements anticorrosion des métaux par les techniques de galvanoplastie, métallisation ou immersion et dans les peintures (en tant que pigments et/ou de substances anticorrosion). Il est aussi utilisé dans l'industrie textile, papetière, pour la conservation du bois et des peaux, pour la fabrication d'engrais et de pesticides (60 %), de produits pharmaceutiques et vétérinaires (tels que des additifs d'aliments pour animaux) (20 %) (Commission Européenne, 2008b). Le sulfate de zinc est employé par l'industrie chimique (20 %).

Le **sulfure de zinc** ( $ZnS$ ) est utilisé dans la réalisation d'écrans de télévision et de lampes fluorescentes (tubes cathodiques). Il est aussi utilisé dans la fabrication de pigments pour peintures, émaux, matières plastiques et caoutchouc.

L'**oxyde de zinc** ( $ZnO$ ) est employé dans la fabrication des caoutchoucs et plastiques (36 %), dans l'industrie du verre et de la céramique (27 %), dans les produits tels que les varistors, les aimants en ferrite et en tant que catalyseur (12 %), dans l'industrie agroalimentaire (complément alimentaire pour animaux) (9 %), des peintures (4,5 %), dans la production des composés du zinc (borate de zinc, phosphate de zinc, silicate de zinc, stéarate de zinc, thiocarbamate de zinc, diacrylate de zinc)<sup>38</sup> (4,5 %), dans les carburants en tant qu'additif (4,5 %), dans le secteur pharmaceutique et cosmétique (2 %). Son utilisation dans la fabrication des produits à base de caoutchouc a pour objectif d'accélérer la vulcanisation<sup>39</sup>. Pour l'industrie de la céramique et du verre, l'oxyde de zinc est employé pour réduire la fissuration et pour améliorer l'opacité. Dans les peintures, l'oxyde de zinc agit contre les moisissures et comme biocide<sup>38</sup>. Le zinc est également utilisé dans les encres d'impression, les textiles, dans les savons et les produits nettoyants (Commission Européenne, 2008f).

Le **chromate de zinc** ( $ZnCrO_4$ ) est principalement utilisé dans les traitements de surface pour la chromatisation. Il est également utilisé dans les peintures pour métaux (peinture d'apprêt anticorrosion) et les vernis ; comme pigment pour peintures automobiles, colorant pour artistes et comme agent anticorrosion dans les stratifiés époxy (INRS, 2005).

<sup>38</sup> <http://www.zn-oxide.com/> (consulté en juin 2014).

<sup>39</sup> La vulcanisation est un exemple de réticulation c'est-à-dire de création de liaison entre les macromolécules.

# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

Le **stéarate de zinc** ( $C_{36}H_{72}O_4Zn$ ) est principalement utilisé dans l'industrie des polymères (en tant que stabilisateur, lubrifiant) (55 %), dans l'industrie des peintures, laques et vernis en tant que qu'agent décapant (18 %), dans l'industrie du bâtiment (agent imperméable du ciment) (5 %), dans l'industrie du carton, papier et du textile (agent imperméable) (2 %), dans le secteur pharmaceutique et cosmétique (1 %), dans l'industrie chimique (1 %) et dans le secteur des métaux (1 %) (Commission Européenne, 2008e).

Les **Dialkyldithiophosphates de zinc** sont utilisés comme additif des lubrifiants de toute nature (automobiles, moteurs, pompes,...). Les quantités en jeu peuvent être importantes, puisque ils sont présents dans la plupart des lubrifiants présents sur le marché<sup>40</sup>.

Les carbonates et hydroxydes de zinc tels que le  $ZnCO_3$ ,  $Zn(OH)_2$  et  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$  sont utilisés dans les revêtements anticorrosion des métaux et des peintures.

Les scories (slags, lead-zinc smelting) sont utilisées comme additifs dans la production de matériaux de construction et comme agent de fluidification dans les procédés pyrométallurgiques<sup>41</sup>.

Ces composés ainsi que de nombreux autres composés du zinc sont utilisés en tant que catalyseur par l'industrie chimique. Face à la multiplicité de ces usages, il n'est pas possible de les citer dans cette fiche.

## 2.2.3 LES NANOPARTICULES

D'après l'ANSES<sup>42</sup> (2013), seuls deux composés nanoparticulaires du zinc ont été enregistrés dans le cadre du registre français sur les nanoparticules, l'oxyde de zinc et le stéarate de zinc. Leurs usages sont repris dans le Tableau 10 ci-après.

<sup>40</sup> [http://apps.kemi.se/flodessok/floden/kemamne\\_eng/zinkdialkyl\\_eng.htm](http://apps.kemi.se/flodessok/floden/kemamne_eng/zinkdialkyl_eng.htm) (consulté en septembre 2015).

<sup>41</sup> [https://www.google.fr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&cad=rja&uact=8&ved=0CCUQFjAB&url=http%3A%2F%2Fwww.reach-zinc.eu%2Fdoc%2Fmenu\\_129%2FUP\\_2013-10-07\\_08-29-48\\_CSR\\_slags\\_lead-zinc\\_smelting\\_Update\\_20130527.doc&ei=95KZU-atKuGcOQWYqYGQCw&usq=AFQjCNH0uh1vYXelSEOHm7FI8ov-BXGhA](https://www.google.fr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&cad=rja&uact=8&ved=0CCUQFjAB&url=http%3A%2F%2Fwww.reach-zinc.eu%2Fdoc%2Fmenu_129%2FUP_2013-10-07_08-29-48_CSR_slags_lead-zinc_smelting_Update_20130527.doc&ei=95KZU-atKuGcOQWYqYGQCw&usq=AFQjCNH0uh1vYXelSEOHm7FI8ov-BXGhA) (consulté en juin 2014).

<sup>42</sup> Bilan 2013 de déclarations des substances importées, fabriquées ou distribuées en France en 2012. [http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/Rapport\\_public\\_format\\_final\\_20131125.pdf](http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/Rapport_public_format_final_20131125.pdf) (consulté en mars 2014).

# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

Tableau 10. Composés nanoparticulaires du zinc, d'après l'ANSES (2013).

Nom du composé	Tonnage	Usage
Oxyde de zinc	287 695 kg	<p><b>Cosmétiques, produits de soins personnels ;</b>  <b>Revêtement et peintures, solvants, diluants ;</b>                      Utilisation dans des processus fermés par lots (synthèse ou formulation) ;                      Mélange dans des processus par lots pour la formulation de préparations et d'articles (contacts multiples et/ou importants) ;                      Transfert de substance ou de préparation (chargement/déchargement) à partir de récipients ou de grands conteneurs, ou vers ces derniers, dans des installations non spécialisées ;                      Transfert de substance ou de préparation (chargement/déchargement) à partir de récipients ou de grands conteneurs, ou vers ces derniers, dans des installations spécialisées ;                      Transfert de substance ou préparation dans de petits conteneurs (chaîne de remplissage spécialisée, y compris pesage) ;                      Autres ;                      Formulation de préparation et/ou reconditionnement ;                      Recherche scientifique et développement ;                      Fabrication de substances chimiques fines.</p>
Stéarate de zinc	non disponible	Autres.

Un exemple d'utilisation potentielle des nanoparticules de zinc est le secteur de la santé : Pour lutter contre les infections contractées en milieu hospitalier elles pourraient être utilisées fabriquer des textiles antibactériens pour les hôpitaux.

C'est l'objectif du projet SONO, («A pilot line of antibacterial and antifungal medical textiles based on a sonochemical process») qui a été financé par l'UE. Il se base sur un processus de laboratoire récemment breveté et éprouvé, en une étape, pour imprégner des textiles par des nanoparticules d'oxydes de zinc et de cuivre<sup>43</sup>.

## 2.2.4 PRECISIONS SUR LES USAGES DU ZINC EN METTALURGIE

Les paragraphes ci-après apportent des informations quant à la galvanisation et aux alliages ayant recours au zinc.

<sup>43</sup> [http://cordis.europa.eu/result/brief/rcn/11169\\_fr.html](http://cordis.europa.eu/result/brief/rcn/11169_fr.html) (consulté en juin 2014).

# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

## 2.2.4.1 Galvanisation

La galvanisation est un procédé de revêtement des métaux ferreux, dont l'acier. Le recouvrement peut se faire par immersion des pièces dans un bain de zinc fondu (galvanisation à chaud), ou par électrolyse (galvanisation à froid) (CNUCED, 2009). Ces deux procédés détaillés ci-après permettent notamment une protection contre la corrosion liée à l'air et l'eau.

Les produits les plus souvent galvanisés sont l'acier en feuilles, les tubes, les fils et les câbles métalliques (CNUCED, 2009).

D'après Vignes (2013), en 2007, en France, les produits en acier galvanisés sont utilisés dans le bâtiment, la construction (40,0 %), le mobilier urbain (16,5 %), l'énergie (6,2 %), l'agriculture (14,2 %), l'équipement industriel (10,0 %), les transports (12,0 %) et la visserie (1,1 %).

### Galvanisation à chaud

La galvanisation à chaud nécessite de préparer soigneusement la surface à recouvrir, les premières étapes sont le dégraissage, le décapage, puis le fluxage qui permet de réoxyder la surface de façon homogène. Ensuite la pièce est immergée dans un bain de zinc fondu. Ce procédé crée un alliage entre le zinc et l'acier.

Selon l'association Galvazinc<sup>44</sup>, les secteurs d'utilisation de la galvanisation à chaud de produits finis sont principalement le bâtiment-construction à 45,7 %, le mobilier urbain à 15,3 % et l'agriculture et horticulture à 13 %.

### Galvanisation à froid ou électrozingage

La galvanisation à froid (*i.e.* la galvanoplastie) est basée sur le principe de l'électrolyse : c'est-à-dire la réalisation d'un dépôt de zinc métallique sur un objet mis à la charge négative immergé dans une solution de sels de zinc (notamment les chlorures et sulfates de zinc) (CNUCED, 2009).

## 2.2.4.2 Alliages

L'alliage de zinc le plus connu est le laiton. Il est utilisé pour remplacer le cuivre en raison du moindre prix du zinc, il présente une bonne résistance à la corrosion et peut recevoir des traitements de surface. Il peut également être moulé, travaillé à chaud et à froid. De plus il supporte les déformations importantes. Il existe différents laitons :

<sup>44</sup> <http://www.galvazinc.com/la-galvanisation/la-galvanisation-%C3%A0-chaud/march%C3%A9.html> (consulté en mars 2014).

# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

- les laitons simples : contenant de 5 à 45 % de zinc et de 55 à 95 % de cuivre, utilisés dans la quincaillerie, la cartoucherie, la bijouterie, les douilles de lampes, les instruments de musique, la visserie, la serrurerie et les appareils sanitaires ;
- les laitons au plomb : contenant 1 à 3,7 % de plomb et 35 à 40 % de zinc, utilisés pour la fabrication de pièces décolletées<sup>45</sup> ;
- les laitons spéciaux : contenant de l'aluminium (moins de 3 % du mélange) destiné à augmenter la résistance des alliages utilisés dans la plomberie, ou de l'étain (moins de 2 % du mélange) pour que les alliages utilisés dans l'industrie navale résistent à la corrosion causée par le sel de mer d'après la CNUCED et Vignes (2013).

D'autres alliages moins fréquemment rencontrés contiennent du zinc notamment le maillechort ou argentant, le métal anglais, tombac et le zamak<sup>46</sup>, d'après la CNUCED.

---

<sup>45</sup> Pièces usinées par enlèvement de matière à partir de barres de métal.

<sup>46</sup> *Maillechort* ou *Argentant*: alliage inaltérable de cuivre, de zinc et de nickel. On l'utilise notamment dans la fabrication de pièces d'orfèvrerie ou d'instruments scientifiques, d'après la CNUCED.

*Métal anglais* : alliage à base de zinc et d'antimoine. Ce mélange contient entre 70 et 94 % de zinc, 5 à 24 % d'antimoine, du cuivre jusqu'à concurrence de 5 % et parfois du plomb jusqu'à 9 %. Il est notamment employé dans la fabrication de services de table, de couverts ou de théières, d'après le CNUCED.

*Tombac* : ce nom est donné à différents alliages à base de cuivre et de zinc (laitons) contenant plus de 80 % de cuivre et pouvant renfermer de petites quantités d'étain. Il possède une couleur proche de celle de l'or. Il est souvent utilisé en bijouterie sous forme de bandes ou de fils, d'après la CNUCED.

*Zamak* : (nom déposé) c'est la dénomination commerciale désignant un alliage à base de zinc, d'aluminium (3,9 à 4,3 %), de magnésium (0,03 à 0,06 %) et éventuellement de cuivre (1 à 3 %). Dans l'industrie automobile, il est utilisé dans la fabrication de poignées, de corps de pompe et de carburateurs. Dans l'industrie radio-électrique et de la téléphonie mobile, il sert à réaliser des pièces de petite taille. Enfin, il trouve un large éventail de débouchés dans la serrurerie et la quincaillerie, d'après la CNUCED.



# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

## 3 REJETS DANS L'ENVIRONNEMENT

### 3.1 EMISSIONS ANTHROPIQUES TOTALES

Les émissions de zinc et de ses composés dans l'environnement peuvent être d'origine naturelle ou anthropique.

Les apports de zinc anthropique ont principalement pour origine :

- les activités industrielles qui émettent majoritairement dans les milieux aquatiques et les sols ;
- les bâtiments et mobiliers urbains et le trafic routier qui émettent principalement dans l'atmosphère et dans les milieux aquatiques ;
- les activités agricoles (les épandages des fumiers et lisiers de bovins, porcins et de volailles ; les traitements phytosanitaires des cultures et notamment des vignes) qui émettent principalement vers les sols (ADEME-SOGREAH, 2007).

Le suivi du zinc émis depuis les industries dans l'environnement est régi par la réglementation française et européenne. Les émissions sont donc recensées dans l'environnement au niveau français par différents organismes et registres (Agences de l'eau, DRIRE, BASOL, IREP, IFEN, BRGM) et au niveau européen (E-PRTR (U27), FOREGS).

En France, les secteurs industriels de traitement des métaux sont des émetteurs importants de zinc et de ses composés. Pour ces secteurs, parmi tous les rejets, les rejets vers les milieux aquatiques sont les plus importants d'après l'IREP. Parmi les autres émissions, les processus de galvanisation et de zingage de l'acier génèrent des résidus riches en zinc. La fusion des ferrailles d'acier galvanisé produit des poussières contenant du zinc, d'après le site Galvazinc .

Ces secteurs sont cohérents avec les utilisations recensées et la présence ubiquitaire de zinc dans l'environnement hormis le secteur « pétrole et gaz » qui n'avait pas été identifié dans les utilisations. A ce jour, nous n'avons pas relié les émissions de ce secteur à une source de zinc clairement identifiée.

Une synthèse des rejets industriels français connus est proposée dans le Tableau 11 ci-après pour les trois compartiments environnementaux.

De plus, pour l'IREP comme pour l'E-PRTR, seuls les rejets supérieurs à un seuil donné sont soumis à déclaration (seuil défini substance par substance) ; de façon globale, les seuils appliqués par l'E-PRTR sont plus hauts que ceux appliqués par l'IREP. Les informations issues de ces deux bases de données ne peuvent donc pas être considérées comme exhaustives.

# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSÉS

Tableau 11. Rejets industriels français du zinc et ses composés, d'après l'IREP.

Base de données	IREP					E-PRTR	
	France					France	UE 27
Rejets de zinc et ses composés	2008	2009	2010	2011	2012	2011	2011
Air (kg/an)	154 625	92 960	104 789 <sup>47</sup>	110 395	114 926	108 000	1 645 000
Nbr de déclarants	101	88	88	77	65	75	423
Eaux total (kg/an)	203 008	479 348	516 109	194 941	250 080	166 000	1 761 000
- Eaux rejet direct (kg/an)	143 453	447 811	480 114	168 291	232 392	nd	nd
Nbr de déclarants	158	147	161	170	169		
- Eaux rejet indirect (kg/an)	59 555	31 537	35 995	26 650	17 688	nd	nd
Nbr de déclarants	29	31	24	18	15		
Sols (kg/an)	350 592	216 560	219 924	419 981	390 850	347 000	352 000
Nbr de déclarants	89	98	109	114	120	58	65
Nbr total de déclarants	322	306	321	320	306	268	1645

En 2012, en France, les émissions vers le sol (environ 390 tonnes) et vers les eaux (environ 250 tonnes) sont plus importantes que celles vers l'air (environ 115 tonnes). En effet les émissions vers le sol et les eaux représentent respectivement environ 50 % et 30 % du total des émissions industrielles de zinc et de ses composés recensées par le registre IREP en France. La Figure 8 ci-dessous représente la répartition de ces émissions vers le sol, l'air et les eaux.

<sup>47</sup> Dans la base de l'IREP, une valeur d'émission vers l'air de 1 030 000 kg/an a été donné par Tarnaise des Panneaux SAS. Cette valeur semble aberrante et a donc été exclue.

# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

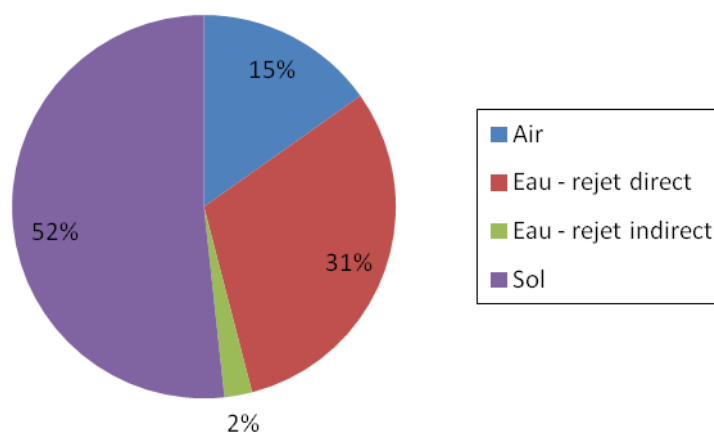


Figure 8. Répartition des rejets de zinc et de ses composés en 2012 d'après l'IREP.

La France a une place importante dans les émissions de zinc à l'échelle de l'Union Européenne. Les émissions vers le sol, l'eau et l'air représentaient respectivement 99 %, 9 % et 12 % du total des émissions déclarées dans l'UE (27) en 2011 d'après l'E-PRTR. Pour les émissions vers les sols, ce chiffre doit plus être vu comme un bon renseignement de la base de données de l'E-PRTR par la France, plutôt que comme un indicateur de l'importance des rejets.

## 3.2 EMISSIONS ATMOSPHERIQUES

En France, selon l'INS<sup>48</sup>, les émissions de zinc, toutes sources confondues, en 2007 étaient réparties sur le territoire comme le montre la Figure 9 ci-après.

<sup>48</sup> Inventaire National Spatialisé : <http://90.83.82.201/ins-webapp/> (consulté en mars 2014).

# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

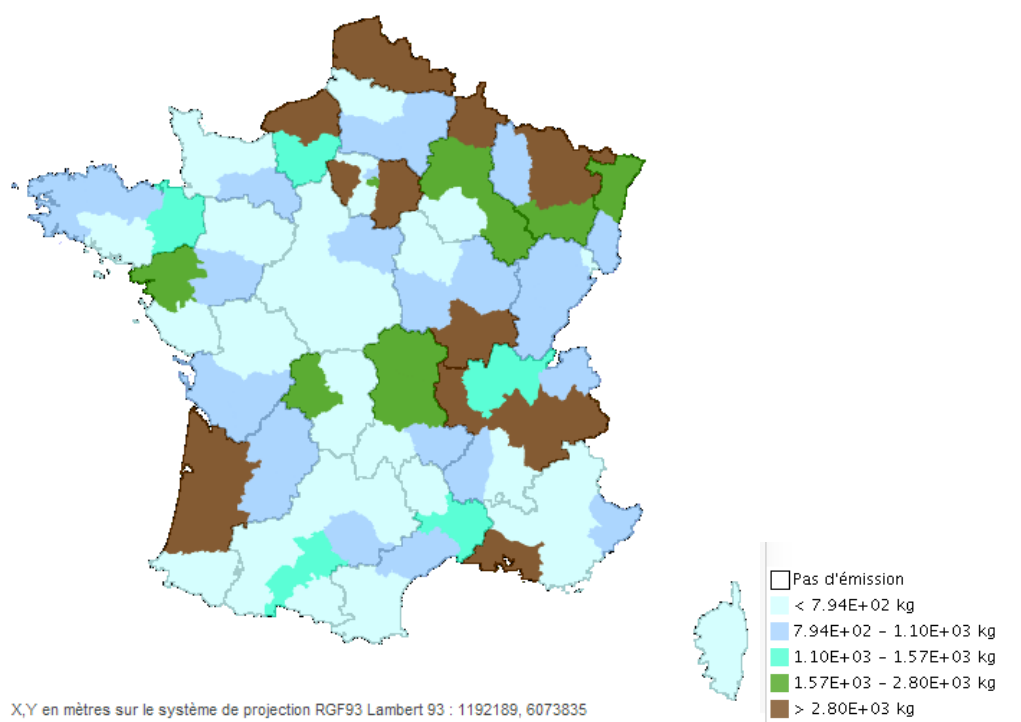


Figure 9. Répartition des émissions de zinc en France en 2007, d'après l'INS.

Les départements ayant les émissions de zinc les plus importantes, sont le Nord, le Pas-de-Calais, les Ardennes, la Moselle, la Seine-Maritime, les Yvelines, la Seine-et-Marne, la Saône-et-Loire, la Loire, la Savoie, l'Isère, les Bouches-du-Rhône, la Gironde et les Landes.

Parmi les dix premiers émetteurs industriels français répertoriés par l'IREP, un est situé dans les Bouches-du-Rhône, un en Moselle, trois dans le Nord et un en Savoie, ce qui explique que ces départements enregistrent des émissions importantes de zinc.

# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

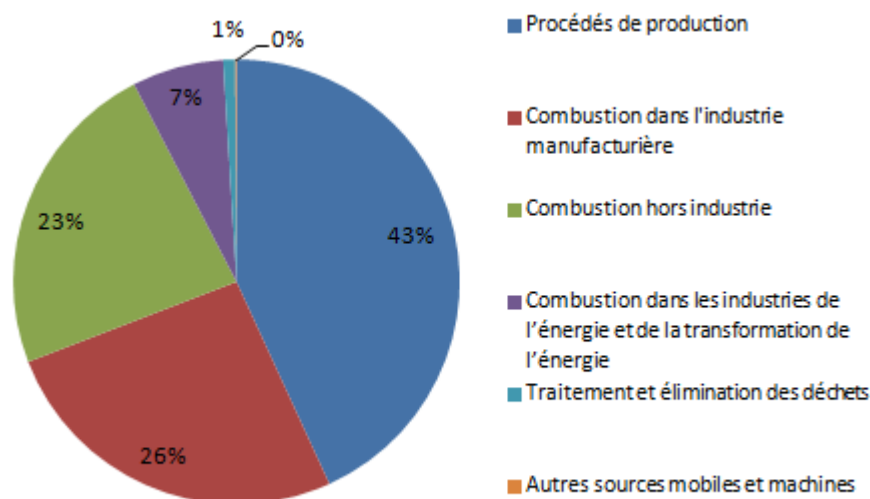


Figure 10. Secteurs émettant du zinc en France en 2007, d'après l'INS.

Les deux secteurs émettant le plus de zinc en France en 2007 étaient les procédés de production (43 %) et la combustion dans l'industrie manufacturière (26 %).

Selon l'INS, les émissions totales de zinc vers l'atmosphère étaient en 2007 de 201 523 kg, tandis que les émissions industrielles de l'IREP étaient cette même année de 164 495 kg, soit environ 80 % des émissions de l'INS. Précisons que, pour le zinc, l'INS, ne tient pas compte des émissions liées au transport (L. Létinois, communication personnelle).

Selon le CITEPA, le zinc et ses composés sont principalement rejetés dans l'atmosphère par les sous-secteurs suivants (sous-secteurs prépondérants en 2011 pour la France métropolitaine) :

- Voitures particulières diesel catalysées : 27 % ;
- Métallurgie des métaux ferreux : 14 % ;
- Voitures particulières essence catalysées : 11 % ;
- Véhicules utilitaires diesel catalysés : 11 % ;
- Poids lourds diesel : 9 %.

Ces mêmes données peuvent être présentées sous forme graphique (Figure 11).

# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

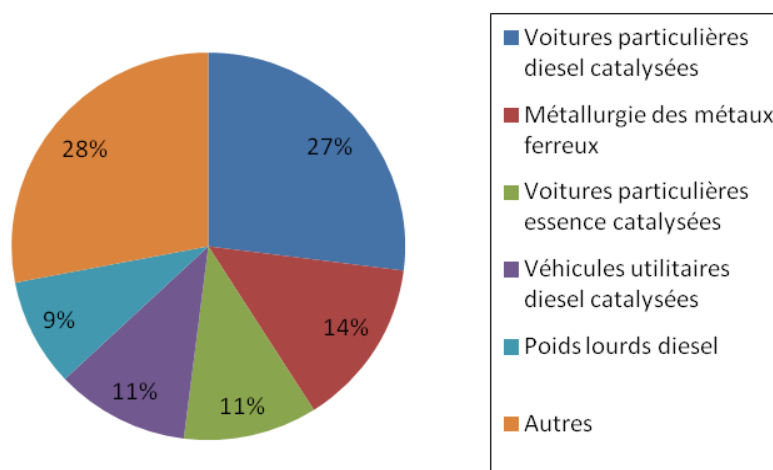


Figure 11. Secteurs responsables des rejets atmosphériques de zinc et de ses composés, d'après les données du CITEPA.

Selon cette même source, les rejets atmosphériques de zinc en France ont atteint 441 tonnes en 2011. Ce chiffre représente une augmentation de 1,9 % par rapport à 2009 (rejets les plus bas enregistrés depuis 1990), ce qui est comparable avec les chiffres de l'IREP, pour ce qui est de la part industrielle. La diminution observée de 1990 à 2011 équivaut à -79,6 %.

Selon les chiffres publiés par le CITEPA, les rejets de zinc dus à l'industrie manufacturière ont diminué de 93 % entre 1990 et 2011. Ces émissions sont notamment dues à la métallurgie des métaux ferreux (57 % des émissions de l'industrie manufacturière en 2011). La baisse des émissions est due à la mise en place de techniques de réduction dans les aciéries électriques et à la fermeture d'un important site de métallurgie de métaux non ferreux en 2003. Les émissions de zinc du secteur routier proviennent d'une part de la remontée d'une partie de l'huile moteur dans la chambre de combustion et d'autre part de l'abrasion des routes, des pneus et des freins.

La Figure 12 ci-après montre les émissions de zinc dans l'air entre 1990 et 2012 selon différents secteurs.

# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

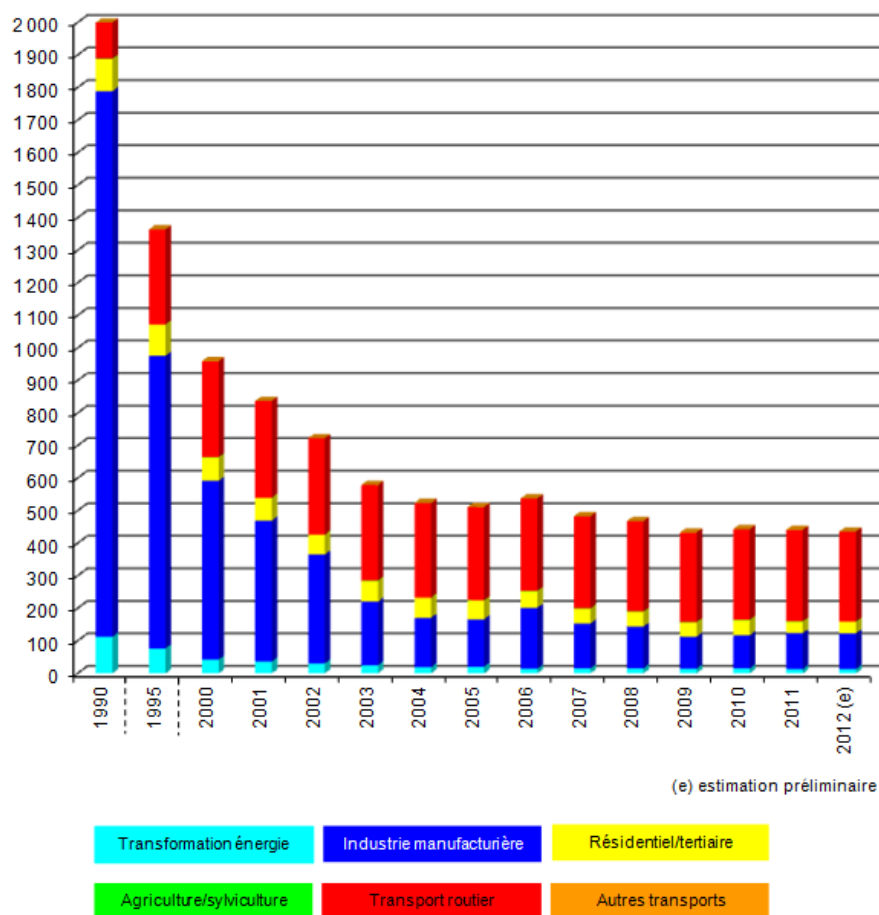


Figure 12. Emissions de zinc dans l'air en France métropolitaine, en tonnes, d'après CITEPA.

En France, d'après les données E-PRTR de l'année 2011, les secteurs industriels dont les émissions de zinc vers l'atmosphère sont les plus importants sont :

- Production de fonte et d'acier y compris en coulée continue (52,0 %) ;
- Fonderies de métaux ferreux (14,7 %) ;
- Centrales thermiques et autres installations de combustions (5,9 %) ;
- Production de métaux non-ferreux bruts à partir de minerais, de concentrés ou matériaux de récupération (5,7 %).

# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

Notons que ces estimations de zinc vers le compartiment aérien varient d'une source à l'autre, néanmoins, cette variabilité est à mettre en regard avec l'importance des émissions de zinc vers l'atmosphère qui, selon IREP ne représentent que 15 % des émissions totales à l'environnement.

## 3.3 EMISSIONS VERS LE MILIEU AQUATIQUE

### 3.3.1 A L'ECHELLE DE LA FRANCE

Selon l'Agence de l'eau Seine Normandie (2009), l'origine du zinc dans la Seine à Poses (estuaire) en 2006 est :

- urbaine (65 %) ;
- naturelle (15 %) ;
- autre, dont industrielle (20 %).

D'après les données RSDE<sup>49</sup>, près de 90 % des flux totaux de zinc proviennent des centrales thermiques de production d'électricité.

Selon le projet de recherche AMPERES (2009), le zinc fait partie des composés toujours détectés (c'est-à-dire dans plus de 90 % des cas) en entrée des STEP et en sortie de STEP (traitements secondaires). Suite à un traitement tertiaire, le zinc peut être éliminé (cf 5.1.6).

Les métaux représentent 82 % en masse du flux total de micropolluants et le zinc représente 5,5 % du flux total de micropolluants en entrée par équivalent habitant (médianes du flux total pour toutes les STEP étudiées durant ce projet de recherche). En sortie de STEP, les métaux représentent 97,4 % en masse du flux total de micropolluants et le zinc représente 7 % du flux total de micropolluants par équivalent habitant.

Ce même projet, indique que le zinc est majoritairement adsorbé dans les eaux résiduaires brutes alors que ce même élément est majoritairement dissous dans les eaux résiduaires traitées.

Nous n'avons pas de précision sur le type de traitements utilisés dans les STEP étudiées au cours de ce projet.

<sup>49</sup> Réduction des Substances Dangereuses dans l'Eau, consulté le 16 juin 2014.



# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

L'IREP différencie les émissions directes dans l'eau de celles qui sont indirectes. Un rejet direct est défini comme un rejet isolé, après station d'épuration interne au site industriel ou directement dans le milieu naturel, un rejet indirect est défini comme un rejet raccordé à une station d'épuration extérieure à l'installation industrielle émettrice. Ces deux types de rejets sont explicités dans les paragraphes 3.3.1.1 et 3.3.1.2 ci-après.

## 3.3.1.1 Rejets directs

En France, en 2012, 169 établissements ont déclarés des rejets directs vers les eaux de zinc, ces rejets atteignaient 232 392 kg/an. Les rejets directs vers les eaux représentent environ 31 % des rejets totaux de zinc vers l'environnement et 93 % des rejets vers les eaux. Les 10 premiers émetteurs nationaux émettaient entre 3 300 et 58 400 kg/an. Ces 10 premiers émetteurs sont les STEP de plus de 100 000 habitants, la sidérurgie, métallurgie et coke et la chimie et parachimie et le traitement des déchets d'après l'IREP.

Il a été estimé aux Pays-Bas que les rejets de zinc dans les eaux de surface, dus aux toitures en zinc, étaient de l'ordre de 40 tonnes/an pour une surface d'environ 33 km<sup>2</sup>. En France, les toitures en zinc sont essentiellement situées en région parisienne ; à Paris la surface de toitures en zinc est estimée à 5 km<sup>2</sup>, on peut donc estimer que les rejets dus aux toitures sont de l'ordre de 6 tonnes/an en France.

## 3.3.1.2 Rejets indirects

Selon ces mêmes déclarations, les émissions dans l'eau de zinc et ses composés par rejets indirects atteignaient en France 17 688 kg/an en 2012. Les rejets indirects vers les eaux représentent environ 2 % des rejets totaux de zinc vers l'environnement et 7 % des rejets vers les eaux. Les 10 premiers émetteurs nationaux émettaient entre 140 et 12 600 kg/an. Les secteurs concernés sont la chimie et parachimie, le traitement des déchets, la mécanique et traitement de surface, et l'agro-alimentaire et boissons d'après l'IREP. Ces secteurs semblent cohérents avec ceux recensés précédemment en termes d'utilisation.

## 3.3.2 A L'ECHELLE DE L'UNION EUROPEENNE

En Europe, en 2011, selon l'E-PRTR, les principaux émetteurs (en termes de sources fixes couvertes par ce registre) sont l'Allemagne, la Pologne, le Royaume-Uni, la France et l'Italie. Ils représentent respectivement 17 % (293 tonnes), 14 % (245 tonnes), 10 % (173 tonnes), 9 % (166 tonnes) et 9 % (163 tonnes) des émissions industrielles européennes<sup>50</sup> vers les milieux aquatiques.

<sup>50</sup> Les données européennes considérées ci-dessus sont issues des données provenant des 27 membres actuels de l'Union Européenne.

# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

Selon cette même source, à l'échelle de l'UE 27, les sources ponctuelles les plus émettrices de zinc et de ses composés en 2011 correspondent aux stations de traitement des eaux résiduaires urbaines (48,2 %). Les autres sources ponctuelles majeures sont l'exploitation minière souterraine et les opérations connexes (14,4 %), la production de fonte et d'acier y compris en coulée continue (6,3 %), la production de pulpe à partir de bois ou d'autres matériaux fibreux similaires (5,4 %), les centrales thermiques et autres installations de combustion (4,1 %), la production à l'échelle industrielle de produits chimique inorganiques (3,4 %), la production à l'échelle industrielle de produits chimique organiques (3,4 %), la production de métaux non-ferreux bruts à partir de minerais, de concentrés et de matériaux de récupération (2,6 %) et la mise en décharge des déchets non dangereux (2 %).

## 3.4 EMISSIONS VERS LES SOLS

En France, les déclarations pour l'année 2012 indiquent que les émissions de zinc et ses composés atteignaient 390 850 kg/an, ce qui représente environ 52 % des émissions de zinc dans l'environnement. Les 10 premiers émetteurs nationaux émettaient entre 3 500 et 133 000 kg/an<sup>51</sup>. Ces 10 premiers émetteurs sont dans le secteurs de l'agroalimentaire et des boissons, du bois, du papier et du carton, du traitement des eaux usées (STEP de plus 100 000 habitants), des déchets et des traitements, d'après l'IREP.

En Europe, en 2011, d'après l'E-PRTR (2014), le principal émetteur est la France, qui représente 99 % (346 955 kg) des émissions industrielles européennes vers les sols. Le principal secteur est le traitement et la transformation de matières animales et végétales dans la production d'aliments et de boissons (78,7 %). Néanmoins, ce chiffre soit plutôt être lu comme un indicateur de remplissage de la base de données et non pas comme un indicateur de l'importance des rejets.

Selon l'ADEME<sup>52</sup> et SOGREAH (2007), les apports annuels sur les sols agricoles en France de zinc et de ses composés sont estimés à environ 15 200 tonnes/an. Ils proviennent des

<sup>51</sup> Les rejets dans le sol repertoriés dans IREP sont issus des déchets traités en milieu terrestre (par exemple : épandage de boue, biodégradation de déchets liquides ou de boues dans les sols...) ou liés à des injections en profondeur (par exemple : injection des déchets pompables dans des puits, des dômes de sel ou des failles géologiques naturelles...). Les effluents d'élevage ne sont pas soumis à cette obligation. En cas d'épandage de boues industrielles, seules les substances n'ayant pas d'intérêt agronomique avéré pour les sols ou pour la nutrition des cultures (tels que métaux, substances dangereuses...) devront être déclarées, dès lors qu'elles sont rejetées en quantité supérieure aux seuils.

<sup>52</sup> <http://www2.ademe.fr/servlet/KBaseShow?sort=-1&cid=96&m=3&catid=15725> (consulté en février 2014).

# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

traitements phytosanitaires (3 %, soit environ 462 tonnes en 2013, d'après le BNV-D<sup>53</sup>), des engrais minéraux (2 %), des déjections animales (78 %), des amendements calciques et magnésiens (1 %), des boues et composts (7 %) et des retombées atmosphériques (11 %). L'importance des déjections animales dans les émissions de zinc vers les sols agricoles est soulignée par la Commission Européenne (2008a).

D'après l'ADEME et SOGREAH (2010), l'utilisation du zinc dans les produits phytosanitaires est essentiellement vouée aux traitements des vignes (99 %), et minoritairement aux laitues, pommes de terre et tomates.

## 3.5 POLLUTIONS HISTORIQUES

BASOL est une base de données française sur les sites et sols pollués ou potentiellement pollués appelant une action des pouvoirs publics, à titre préventif ou curatif. Le site internet de cette base de données permet d'effectuer des recherches par substance : la recherche (effectuée en mars 2014) des sites ou sols pollués (ou potentiellement pollués) par du zinc aboutit à un résultat de 367 localisations en France, dont :

- 19 sites traités et libres de toute restriction ;
- 224 sites traités avec surveillance et/ou restriction d'usage ;
- 51 sites en cours de travaux ;
- 64 sites en cours d'évaluation ;
- 9 sites mis en sécurité et devant faire l'objet d'un diagnostic ;
- 191 sites ayant abouti à un impact dans les eaux souterraines (teneurs anormales) ;
- 2 sites ayant abouti à l'arrêt d'un captage AEP<sup>54</sup>.

La base de données BASOL recense 5 587 sites pour 26 types de polluants (pour donner un ordre d'idée, cinq fois moins de sites industriels sont recensés pour le cuivre).

<sup>53</sup> Banque nationale des ventes de produits phytopharmaceutiques par les Distributeurs agréés : <https://bnvd.ineris.fr> (consulté en juin 2014).

<sup>54</sup> Captage AEP : captage destiné à l'alimentation en eau potable.

# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

## 4 DEVENIR ET PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

### 4.1 COMPORTEMENT DANS L'ENVIRONNEMENT

#### 4.1.1 DANS LE MILIEU AQUATIQUE

Dans le milieu aquatique, un pH faible est nécessaire à la dissolution du zinc et ses composés dans les eaux. La solubilité du zinc, du triphosphate de zinc et de l'oxyde de zinc est nulle ou négligeable. La solubilité de sulfate de zinc et du chlorure de zinc dans l'eau douce est respectivement moyenne et forte. Le stockage dans les sédiments et l'adsorption sur les matières en suspension sont beaucoup plus importants dans l'eau douce que dans la mer. La volatilité du zinc et ses composés est négligeable.

Le chlorure de zinc, une fois rejeté dans l'environnement, se dissocie en cations  $Zn^{2+}$  et anion  $Cl^-$ , en raison de sa grande solubilité dans l'eau. La spéciation du zinc (complexation, précipitation et sorption) dépend ensuite des conditions environnementales (Commission Européenne, 2008c).

Le zinc dans l'eau douce et l'eau de mer peut être présent sous forme dissoute ou en suspension. En eau douce, le zinc peut être divisé en plusieurs classes, comme par exemple des ions hydratés, des ions complexés sur des ligands organiques, du zinc adsorbé. La forme dominante des composés du zinc dans l'eau dépend du pH et du potentiel redox. L'adsorption sur des matières en suspension et dans les sédiments est aussi un facteur important du comportement du zinc dans le milieu aquatique (Commission Européenne, 2008a).

#### 4.1.2 DANS LE MILIEU TERRESTRE

Le zinc dans les sols est distribué entre différentes fractions :

- dissous dans les eaux interstitielles (ce qui inclut de nombreuses espèces) ;
- échangeable, lié à des particules du sol ;
- échangeable, lié à des ligands organiques (en petite partie dans la fraction dissoute et en grande partie dans la fraction solide) ;
- présent dans des minéraux argileux et des oxydes et hydroxydes métalliques ;
- présent dans des minéraux primaires.

Le zinc tend à être plus adsorbé à pH élevé qu'à faible pH. La solubilité du zinc dans les sols diminue avec le pH. La mobilité du zinc dans les sols dépend du degré d'adsorption et de paramètres tels que le pH (Commission Européenne, 2008a).

# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

## 4.1.3 DANS L'ATMOSPHERE

Le zinc dans l'atmosphère est principalement lié aux aérosols. Le zinc gazeux compte pour moins de 1 % de la totalité du zinc atmosphérique. Les particules de zinc trouvées dans l'air sont le sulfure de zinc, le phosphore de zinc, le chlorure de zinc et le zinc métallique (Commission Européenne, 2008a).

## 4.2 PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

Le zinc est présent dans l'eau, l'air, le sol et est présent dans tous les aliments (ATSDR, 2005).

Les concentrations mesurées dans les différents milieux à l'échelle de l'Union Européenne sont présentées dans le Tableau 12 ci-dessous et correspondent à des analyses de 350 à 900 sites d'après le FOREGS.

Tableau 12. Présence du zinc dans l'environnement à l'échelle de l'Union Européenne entre 1997 et 2001, d'après le FOREGS.

	Unité	Nombre d'échantillon	Minimum	Médiane	Moyenne	Percentile 90	Maximum
Sol (couche de surface)	mg/kg	788	<3,0	47	61,1	107	3 060
Sol (couche profonde)	mg/kg	845	<3,0	52	68,1	111	2 900
Humus	mg/kg	367	1	45,5	57,3	92	1 860
Eau	µg/L	807	0,09	2,68	6,01	10,2	310
Sédiments des cours d'eau	mg/kg	852	4	71	120	166	13 900
Sédiments de la plaine alluviale	mg/kg	747	6	65	107	153	4 910

Les concentrations moyennes en zinc les plus importantes sont observées dans les sédiments des cours d'eau (120 mg/kg) et dans les sédiments de plaine alluviale (107 mg/kg). Dans une moindre mesure, le zinc se retrouve dans les sols (61 à 68 mg/kg) et l'humus (57 mg/kg). Dans les eaux, le zinc est présent à une concentration moyenne de 6 µg/L.

Tous milieux confondus, la concentration maximale observée se trouve dans les sédiments des cours d'eau à une valeur très largement au dessus des autres milieux avec 13 900 mg/kg.

### 4.2.1 MILIEUX AQUATIQUES

Dans l'Union européenne, les teneurs en zinc mesurées dans les cours d'eau sont comprises entre inférieure à 0,09 et 310 µg/L avec une valeur médiane de 2,68 µg/L.

# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

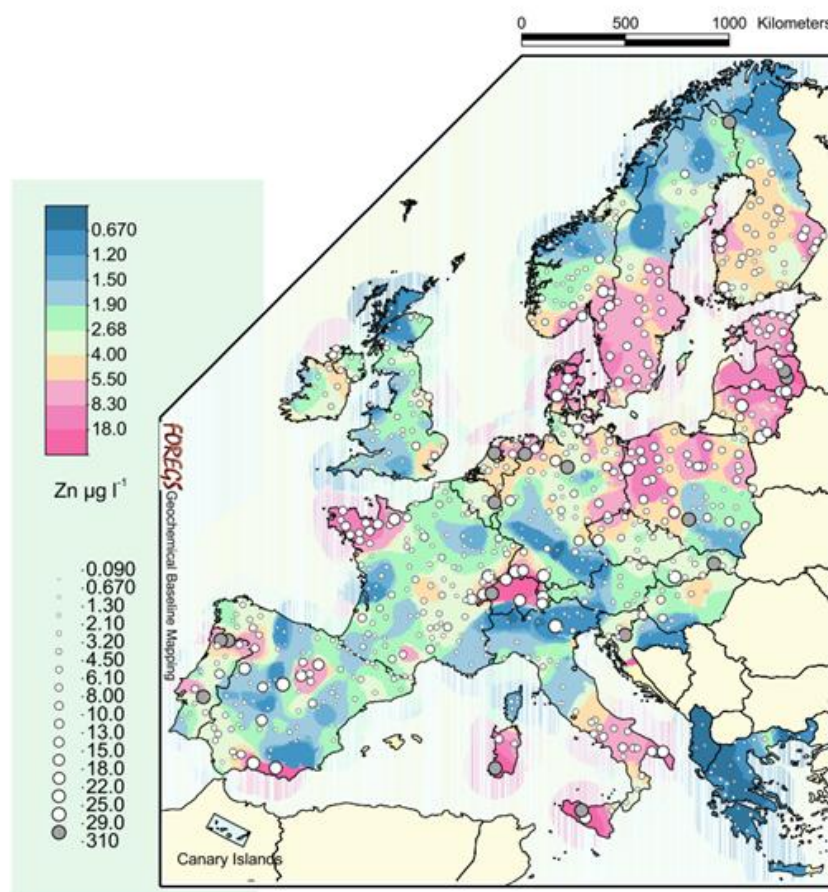


Figure 13. Distribution géographique du zinc dans les cours d'eau entre 1997 et 2001, d'après le FOREGS.

En France, on note une forte concentration en zinc dans les cours d'eau en Bretagne, le reste de la France présentant ces valeurs plus moyennes.

## 4.2.2 SOLS

Dans l'Union européenne, les valeurs médianes des teneurs en zinc sont 47 et 52 mg/kg pour respectivement la couche profonde du sol et la couche superficielle. Les teneurs mesurées varient entre inférieure à 3 et 3 060 mg/kg pour la couche profonde du sol et inférieure à 3 et 2 900 mg/kg pour la couche superficielle.

# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

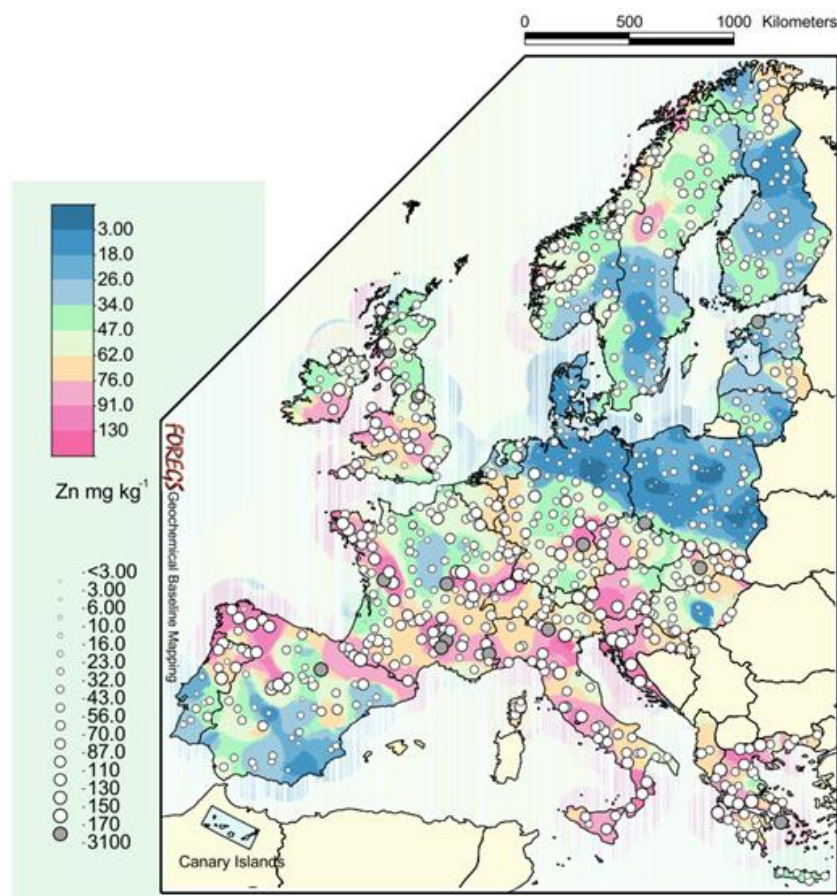


Figure 14. Distribution géographique du zinc dans la couche profonde du sol entre 1997 et 2001, d'après le FOREGS.

En France, des concentrations importantes en zinc dans la couche profonde du sol ont été relevées dans plusieurs régions : en Bretagne et dans le sud-est de la France.

# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

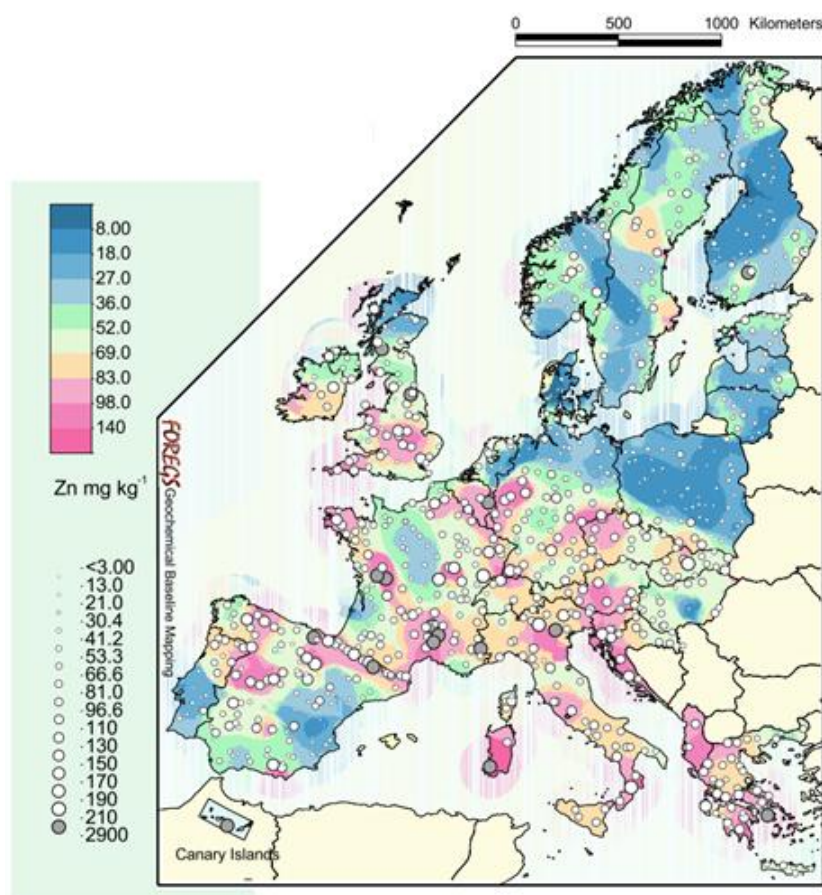


Figure 15. Distribution géographique du zinc dans la couche superficielle du sol entre 1997 et 2001, d'après le FOREGS.

Des concentrations importantes en zinc en France ont été relevées dans le nord et l'est de la France, ainsi que d'une ligne allant de la Bretagne au sud-est de la France.

## 4.2.3 SEDIMENTS

Les sédiments de la Seine (en amont du barrage de Poses) et de la Garonne (en amont de Bordeaux) ont été analysés, les teneurs minimum et maximum en zinc sont respectivement de 267 à 1 749  $\mu\text{g/L}$  et 167 à 1 013  $\mu\text{g/L}$  (IFEN, 2009).

Dans l'Union européenne, les teneurs en zinc dans les sédiments de la plaine alluviale varient entre 6 et 4 910  $\text{mg/kg}$  avec une valeur médiane de 65  $\text{mg/kg}$ .



# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

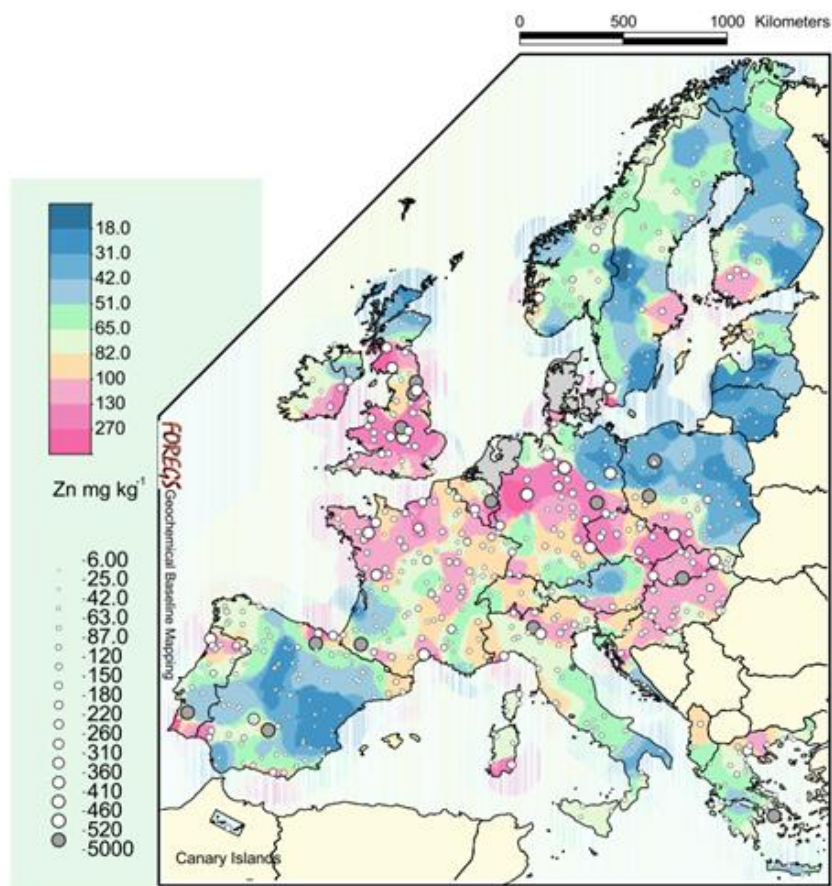


Figure 16. Distribution géographique du zinc dans les sédiments de la plaine alluviale entre 1997 et 2001, d'après le FOREGS.

En France, des concentrations importantes en zinc dans les sédiments de la plaine alluviale sont présentes dans le nord-ouest de la France.

Dans l'Union européenne, les teneurs en zinc dans les sédiments de cours d'eau varient entre 4 et 13 900 mg/kg avec une valeur médiane de 71 mg/kg.

# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

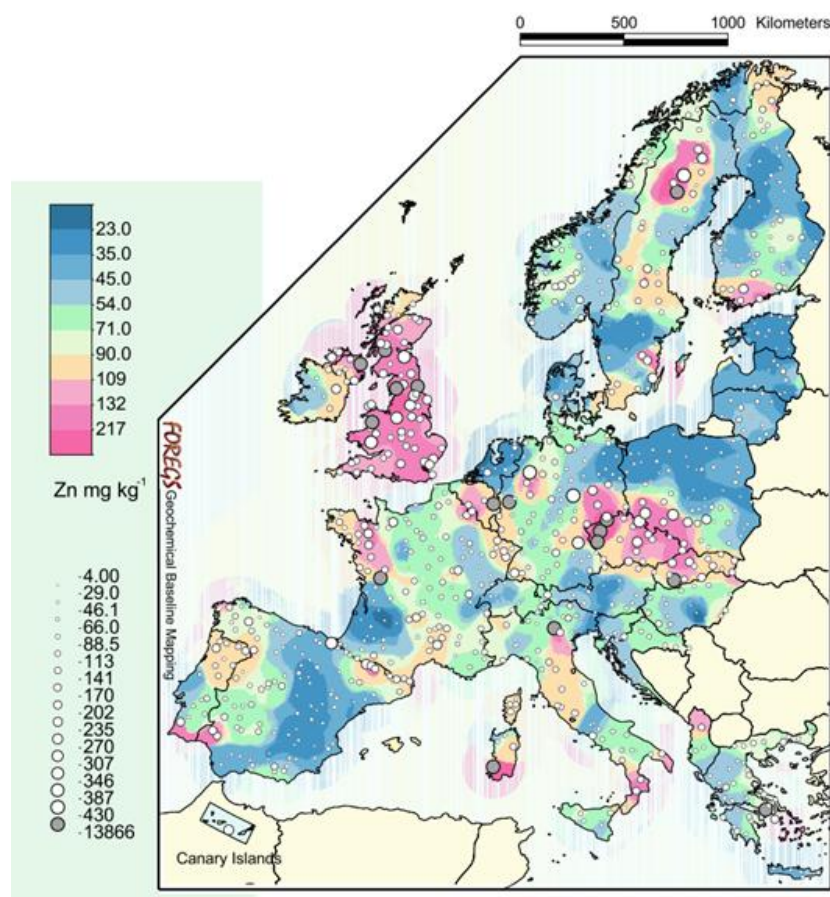


Figure 17. Distribution géographique du zinc dans les sédiments de cours d'eau entre 1997 et 2001, d'après le FOREGS.

Le sud-ouest de la France présente une faible concentration en zinc, tandis que la Bretagne présente la plus forte concentration en zinc française.

# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

## 5 PERSPECTIVES DE REDUCTION DES EMISSIONS

### 5.1 REDUCTION DES EMISSIONS

La réduction des émissions industrielles peut être réalisée par la valorisation et le recyclage des résidus et poussières, tels que la valorisation des poussières des aciéries électriques (Techniques de l'ingénieur, 2000), le traitement des résidus d'épuration de fumées d'incinération d'ordures ménagères (Pasquini, 2002), la valorisation de résidus riches en zinc et en sulfates (Roth et Bontemps, 2008) et le recyclage du zinc à partir d'acier galvanisé (Galvazinc Association, 2009).

A l'échelle mondiale, 40 % du zinc produit est issu d'une filière de recyclage. Sur la base d'estimations fondées sur des données historiques de consommation et les cycles de vie des produits, 60 % du zinc disponible pour le recyclage serait effectivement recyclé, d'après l'IZA (2011).

Le recyclage des métaux non ferreux (MNF) est une activité industrielle traditionnelle. Les métaux non ferreux recyclés sont Zn, Al, Cu, Pb et Ni. Ils sont issus des chutes de production, des chutes de l'industrie de transformation et des produits en fin de vie après collecte ou en premier traitement (sortie de l'incinération ou du 1<sup>er</sup> broyage). Il n'y a pas de différence entre le métal raffiné (produit à partir du minerai) et le métal affiné (métal secondaire) (Miquel, 1999).

Les produits de fin de vie représentent 50 % des ressources de MNF<sup>55</sup>. La récupération de ces produits est organisée à travers une organisation professionnelle. Par exemple, le zinc de toiture est recyclé à hauteur de 95 % (Miquel, 1999).

La récupération fournit 37 % des besoins nationaux en MNF, 20 % correspondent à la récupération des produits en fin de vie. La production de minerai a disparu en France, l'importation ou la récupération sont les solutions actuelles de gestion des MNF. Le procédé de récupération du zinc permet d'économiser 90 % de l'énergie nécessaire à le produire à partir de minerai ce qui revient 3 à 4 fois moins cher (Miquel, 1999).

<sup>55</sup> MNF : Métaux Non Ferreux.

# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

## 5.1.1 RECYCLAGE DES CHUTES DE PRODUCTION DE LA FILIERE HYDRO-METALLURGIQUE, VALORISATION DE RESIDUS RICHES EN ZINC ET EN SULFATES

Plusieurs procédés dont certains brevetés (US4, 072,503 ; WO2005/005674 et WO2002/068700) décrivent les techniques de traitement et de valorisation des résidus issus de l'extraction hydro-métallurgique du zinc. Ces procédés sont différents mais le principe général est proche. Il comprend, soit une étape de désulfuration par oxydation des sulfures en sulfates puis une réduction des oxydes par un réducteur carboné ; soit une réduction par un réducteur carboné suivie d'une fusion oxydante. Les produits résultant sont la fonte, le laitier (contenant du fer), un mélange d'oxydes contenant des métaux Zn, Pb, Ag, In, Ge, Ga et des fumées formées par des particules et des gaz. Les produits valorisables sont la fonte, le laitier stable et inerte utilisable dans la fabrication des ciments ou comme ballast et le mélange d'oxydes.

Le procédé développé par Roth and Bontemps (2008), a l'avantage de recycler quasiment l'intégralité des résidus. Le zinc et le fer sont recyclés, répondant ainsi aux exigences environnementales et aux exigences économiques pour la valorisation des métaux non ferreux.

## 5.1.2 RECYCLAGE DU ZINC A PARTIR D'ACIER GALVANISE

Les filières concernées sont le recyclage des ferrailles d'acier galvanisé et des résidus de galvanisation.

Dans la filière des ferrailles d'acier galvanisé, les produits proviennent des chutes de production et des ferrailles en fin de vie (automobiles, réfrigérateurs,). Les produits qui arrivent en fin de vie et/ou de conception obsolète et ne sont pas corrodés, sont alors recyclés.

Dans la filière de la galvanisation, les résidus sont les mattes de galvanisation (produites par la réaction du zinc avec l'acier) et les cendres écumées en surfaces des bains de galvanisation (produit par oxydation du zinc au cours du processus). Ces résidus de procédé sont actuellement recyclés (Galvazinc Association, 2009).

L'acier et le zinc combinés dans l'acier galvanisé et les tôles d'acier électro-zinguées sont des matériaux séparables de par l'importante volatilité du zinc. Le zinc est alors récupéré dans les poussières de cheminée d'un four électrique (Galvazinc Association, 2009).

# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

## 5.1.3 VALORISATION DE POUSSIÈRES DES ACIERIES ELECTRIQUES

Selon les Techniques de l'ingénieur (2000), les aciéries européennes émettent 600 000 tonnes de poussières d'acier qui comprennent 20 à 25 % de zinc, 5 % de plomb, 20 à 25 % de fer, 5 % de sels et de la chaux. Les métaux sont sous forme d'oxydes et de ferrites. Afin d'éviter l'enfouissement de ces poussières en tant que déchets ultimes, deux procédés de recyclage ont été conçus. Ils permettent de séparer le zinc, le plomb et le résidu du traitement. Le traitement nommé EZINEX est développé par Engitec<sup>56</sup> Inpianti. Le traitement nommé REZEDA a été développé par le groupe Usinor (aujourd'hui Arcelor-Mittal). Les deux procédés de traitements ont quelques différences mais ils ont le même principe de conception, ils sont tout les deux constitués des 3 étapes suivantes : la lixiviation des poussières, la cémentation et l'électrolyse.

Selon les Techniques de l'ingénieur (2000), les deux procédés sont rentables et concurrentiels, ils recyclent la solution appauvrie issue de l'électrolyse et produisent du ciment de plomb, de la poudre de zinc et des cathodes de zinc massif.

## 5.1.4 TRAITEMENT DES RESIDUS D'EPURATION DE FUMÉES D'INCINERATION D'ORDURES MENAGERES

Une tonne d'ordures ménagères génère 200 à 250 kg de mâchefer, environ 30 kg de cendres volantes nommées REFIO (Résidus d'Épuration des Fumées d'Incinération d'Ordures Ménagères). Ces REFIO sont collectés au niveau de la filtration des gaz et sont riches en éléments métalliques tels que le mercure, le plomb, le cadmium ou encore le zinc. En raison de leur dangerosité, ces résidus doivent être stabilisés et enfouis dans les CET<sup>57</sup> appropriés. La vitrification est une des méthodes de stabilisation permettant de limiter la lixiviation des métaux toxiques dans l'environnement. D'après l'ADEME (2010b), les autres techniques de stabilisation des REFIO sont la solidification à base de liants hydrauliques (ciments, chaux) et l'encapsulation qui enveloppe le déchet afin qu'il soit imperméable et chimiquement inerte vis-à-vis de l'extérieur (PVC, PET, bitume...).

Un procédé breveté (EP 0 779 082 A1) permet d'augmenter ou de diminuer le taux de métaux lourd dont le zinc dans le vitrifiat. Dans le premier cas, le vitrifiat enrichi en métaux permet de limiter la quantité de déchets ultimes lors du traitement total des REFIO à moins de 1 % du total des déchets. L'autre cas peut amener à la production d'un vitrifiat appauvri en éléments métalliques et un solide valorisable dans le secteur métallurgique. Ce solide est assimilable à un minerai riche en métaux valorisables en pyrométallurgie ou en hydrométallurgie. Dans le premier cas, le vitrifiat obtenu contient 0,2 % de zinc au lieu de 2,3 % sans ajout de carbone (Pasquini, 2002).

<sup>56</sup> <http://www.engitec.com/zinc.htm>.

<sup>57</sup> CET : Centre d'Enfouissement Technique.

# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

## 5.1.5 ELIMINATION DU ZINC DANS LES FUMÉES

Dans l'atmosphère, le zinc est essentiellement sous forme particulaire. D'après un fabricant d'installations de traitement des fumées, l'épuration des poussières (PM 2,5<sup>58</sup>) dans les fumées est d'environ 40 %.

Suite à la filtration par des filtres à manche et des électrofiltres, les poussières sont récupérées et valorisées.

## 5.1.6 ELIMINATION DU ZINC DANS LES EFFLUENTS

Le zinc est recherché dans le cadre du projet AMPERES<sup>59</sup>. Il a été quantifié dans plus de 90 % des eaux usées brutes étudiées. Les concentrations moyennes en zinc varient entre 100 et 1 000 µg/L. Le zinc a été quantifié dans plus de 70 % des eaux traitées secondaires à des concentrations comprises entre 10 et 100 µg/L et dans plus de 70 % des eaux traitées tertiaires à des concentrations comprises entre 10 et 100 µg/L (Coquery, 2011).

Au cours du passage en STEP, plusieurs substances sont retenues sous forme particulaire et transférées dans les boues. Le zinc est quantifié dans plus de 70 % des boues à des concentrations comprise entre 100 et 1 000 mg/kg (Coquery, 2011).

Deux rendements sont disponibles :

- le rendement de la filière eau traduit la diminution de la concentration entre l'entrée et la sortie de la STEP : il est en moyenne de 57 % pour le zinc ;
- le rendement d'élimination global prend en compte le flux de micropolluants transférés vers la filière boues et le flux de micropolluants réintroduits dans la filière eau par le retour en tête. Ce rendement permet d'évaluer si la substance est transformée ou simplement stockée dans les boues : il est inférieur à 30 % pour le zinc (Choubert, 2011).

## 5.1.7 CONCLUSIONS SUR LES DEMARCHES DE RECYCLAGE DU ZINC METAL

Ces démarches de recyclage du zinc métal semblent déjà bien installées au niveau français. A partir de nos informations il est difficile de savoir si l'intensification de cette approche permettrait une diminution significative des rejets de zinc dans l'environnement.

<sup>58</sup> Particules dont le diamètre est inférieur à 2,5 µm.

<sup>59</sup> Analyse de micropolluants prioritaires et émergents dans les rejets et les eaux superficielles.

# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

## 5.2 ALTERNATIVES AUX USAGES

### 5.2.1 DIFFICULTE DE LA SUBSTITUTION

Pour les applications actuelles, le zinc n'est pas concurrencé par d'autres matériaux (Techniques de l'ingénieur, 1988). Nous n'avons pas trouvé mention d'alternatives au zinc et à ses composés pour les principaux secteurs d'application. Notons que, pour certaines applications, le zinc est déjà employé en tant que substitut à d'autres composés chimiques. Par exemple, dans le secteur du traitement de surface, le zinc-nickel alcalin sans acide<sup>60</sup> est une alternative performante à l'usage du Chrome VI dans les passivations bichromatées. Ce procédé va de pair avec l'élimination du PFOS<sup>61</sup> dans les bains de placage de métaux tel que le chrome hexavalent (Commission Européenne, 2005).

L'évolution du parc automobile vers des voitures électriques favoriserait l'utilisation des batteries en zinc plus performantes que les systèmes actuels au plomb (CNUCED, 2009).

Dans le secteur de l'informatique, l'utilisation de batteries « zinc-air » remplace progressivement les piles à mercure. Outre la substitution du mercure, ces batteries permettraient une meilleure autonomie. De plus, elles ont l'avantage d'être recyclables sans perte de leurs qualités chimiques et physiques (CNUCED, 2009).

### 5.2.2 PISTES DE REDUCTION DES EMISSIONS

#### 5.2.2.1 Les produits phytosanitaires

Le Tableau 13 ci-après présente la liste des produits phytosanitaires contenant du zinc, leurs applications et le nombre de leurs possibles substances de substitution.

<sup>60</sup> Le zinc-nickel alcalin sans acide est un revêtement électrolytique de zinc allié à du nickel à hauteur de 12 à 15 %.

<sup>61</sup> Le PFOS ou le SPFO est le sulfonate de perfluorooctane.

# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

Tableau 13. Liste des produits phytosanitaires contenant du zinc, leurs applications et le nombre de leurs possibles substances de substitution (ACTA, 2014 ; E-phy, 2014).

AMM	Spécialité commerciale	Substance	Application autorisée	Nbr de produits alternatifs proposés par ACTA 2014
2030097	AGRORAM DF	métirame-zinc	laitue * trait. parties aériennesaériennes * mildiou des composées	3
			pomme de terre * trait. parties aériennesaériennes * mildiou	35
			tomate * trait. parties aériennesaériennes * mildiou	25
			vigne * trait. parties aériennesaériennes * black rot	26
			vigne * trait. parties aériennesaériennes * excorioso	24
			vigne * trait. parties aériennesaériennes * mildiou	61
			vigne * trait. parties aériennesaériennes * rougeot parasitaire	23
2000336	ANETO ou CABRIO TOP ou CABRIO TOP CAZO	métirame-zinc	vigne * trait. parties aériennesaériennes * black rot	26
			vigne * trait. parties aériennesaériennes * excorioso	24
			vigne * trait. parties aériennesaériennes * mildiou	61
			vigne * trait. parties aériennesaériennes * rougeot parasitaire	23
			vigne * trait. parties aériennesaériennes * oidium	31
9200215	AVISO DF	métirame-zinc	pomme de terre * trait. parties aériennesaériennes * mildiou	35
			tomate * trait. parties aériennesaériennes * mildiou	25
			vigne * trait. parties aériennesaériennes * black rot	26
			vigne * trait. parties aériennesaériennes * mildiou	61
9700551	BATO DF	métirame-zinc	pomme de terre * trait. parties aériennesaériennes * mildiou	35
2100187	CAP ARCONA	métirame-zinc	vigne * trait. parties aériennesaériennes * black rot	26
			vigne * trait. parties aériennesaériennes * excorioso	24
			vigne * trait. parties aériennesaériennes * mildiou	61
			vigne * trait. parties aériennes * oidium	31
			vigne * trait. parties aériennes * rougeot parasitaire	23



# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

AMM	Spécialité commerciale	Substance	Application autorisée	Nbr de produits alternatifs proposés par ACTA 2014
2100086	CAZYRAM DF	métirame-zinc	laitue * trait. parties aériennes * mildiou des composees	3
			pomme de terre * trait. parties aériennes * mildiou	35
			tomate * trait. parties aériennes * mildiou	25
			vigne * trait. parties aériennes * black rot	26
			vigne * trait. parties aériennes * excoriose	24
			vigne * trait. parties aériennes * mildiou	61
			vigne * trait. parties aériennes * rougeot parasitaire	23
9600368	CHAOLINE	métirame-zinc	vigne * trait. parties aériennes * excoriose	24
			vigne * trait. parties aériennes * mildiou	61
			vigne * trait. parties aériennes * rougeot parasitaire	23
2040102	CIMORAM	métirame-zinc	pomme de terre * trait. parties aériennes * mildiou	35
			tomate * trait. parties aériennes * mildiou	25
			vigne * trait. parties aériennes * black rot	26
			vigne * trait. parties aériennes * mildiou	61
2100221	ENERVIN	métirame-zinc	vigne * trait. parties aériennes * black rot	26
			vigne * trait. parties aériennes * mildiou	61
2130031	EXCITE	métirame-zinc	vigne * trait. parties aériennes * black rot	26
			vigne * trait. parties aériennes * mildiou	61
2120132	FORUM TOP ou GRIP TOP	métirame-zinc	vigne * trait. parties aériennes * mildiou	61
2130047	METIPYR	métirame-zinc	vigne * trait. parties aériennes * black rot	26
			vigne * trait. parties aériennes * excoriose	24
			vigne * trait. parties aériennes * mildiou	61
			vigne * trait. parties aériennes * oidium	31
			vigne * trait. parties aériennes * rougeot parasitaire	23
2130030	PLEVIN	métirame-zinc	vigne * trait. parties aériennes * black rot	26

# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

AMM	Spécialité commerciale	Substance	Application autorisée	Nbr de produits alternatifs proposés par ACTA 2014
			vigne * trait. parties aériennes * mildiou	61
2110064	POLYGONE	métirame-zinc	laitue * trait. parties aériennes * mildiou des composees	3
			pomme de terre * trait. parties aériennes * mildiou	35
			tomate * trait. parties aériennes * mildiou	25
			vigne * trait. parties aériennes * black rot	26
			vigne * trait. parties aériennes * excoriose	24
			vigne * trait. parties aériennes * mildiou	61
			vigne * trait. parties aériennes * rougeot parasitaire	23
8700107	POLYRAM DF	métirame-zinc	laitue * trait. parties aériennes * mildiou des composees	3
			pomme de terre * trait. parties aériennes * mildiou	35
			tomate * trait. parties aériennes * mildiou	25
			vigne * trait. parties aériennes * black rot	26
			vigne * trait. parties aériennes * excoriose	24
			vigne * trait. parties aériennes * mildiou	61
			vigne * trait. parties aériennes * rougeot parasitaire	23
9500148	POLYRAM JARDIN DF	métirame-zinc	laitue * trait. parties aériennes * mildiou des composees	3
			pomme de terre * trait. parties aériennes * mildiou	35
			tomate * trait. parties aériennes * mildiou	25
			vigne * trait. parties aériennes * black rot	26
			vigne * trait. parties aériennes * excoriose	24
			vigne * trait. parties aériennes * mildiou	61
			vigne * trait. parties aériennes * rougeot parasitaire	23
2100221	PRIVEST	métirame-zinc	vigne * trait. parties aériennes * black rot	26
			vigne * trait. parties aériennes * mildiou	61
2130134	PYMETOP	métirame-zinc	vigne * trait. parties aériennes * black rot	26

# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

AMM	Spécialité commerciale	Substance	Application autorisée	Nbr de produits alternatifs proposés par ACTA 2014
			vigne * trait. parties aériennes * excoriose	24
			vigne * trait. parties aériennes * mildiou	61
			vigne * trait. parties aériennes * oidium	31
			vigne * trait. parties aériennes * rougeot parasitaire	23
9600368	SLOGAN	métirame-zinc	vigne * trait. parties aériennes * excoriose	24
			vigne * trait. parties aériennes * mildiou	61
			vigne * trait. parties aériennes * rougeot parasitaire	23
2130168	SODINA TOP	métirame-zinc	vigne * trait. parties aériennes * mildiou	61
2130102	SPEEDY DG	métirame-zinc	vigne * trait. parties aériennes * black rot	26
			vigne * trait. parties aériennes * mildiou	61
2040097	VITIRAM	métirame-zinc	laitue * trait. parties aériennes * mildiou des composees	3
			pomme de terre * trait. parties aériennes * mildiou	35
			tomate * trait. parties aériennes * mildiou	25
			vigne * trait. parties aériennes * black rot	26
			vigne * trait. parties aériennes * excoriose	24
			vigne * trait. parties aériennes * mildiou	61
			vigne * trait. parties aériennes * rougeot parasitaire	23
7400660	GOLCLAIR SPECIAL	zinc	pommier * trait. parties aériennes * rugosite	5

D'après ACTA (2014), de nombreuses substitutions sont possibles quant à l'usage du zinc en tant que substance active de produits phytosanitaires ou en tant qu'additif. Sans porter de jugement sur la portée agronomique de ces alternatives, notons que des substituts sans zinc sont identifiés pour les toutes les applications citées dans le Tableau 13.

## 5.2.2.2 Les toitures

Le zinc est utilisé dans les toitures pour le revêtement complet ou partiel par la jonction de tôle de zinc.

# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

Le remplacement du zinc par un autre métal est une solution alternative coûteuse. En effet, la réalisation d'une toiture neuve avec un recouvrement de toiture en cuivre reviendrait à 120 €/m<sup>2</sup> alors qu'un un recouvrement de toiture en zinc reviendrait à environ 90 €/m<sup>2</sup>. De plus, le cuivre fait aussi l'objet de l'action de réduction des substances dangereuses dans l'eau dite RSDE (notons qu'une fiche technico-économique sur le cuivre est également disponible). Ce matériau est donc difficilement envisageable comme substituant au zinc.

Une autre solution rapportée pour substituer le zinc dans les toitures consiste en l'emploi d'autres matériaux non-métalliques tels que les bardeaux d'asphalte, de bois, de plastique et de fibres de verre, les tuiles traditionnelles, les tuiles de plastique, les tuiles de béton, ... Mais certaines au moins de ces alternatives ont des inconvénients puisqu'elles ont recours à d'autres substances chimiques : HAP pour les asphaltes, additifs et monomères pour les plastiques, ...

Les couvertures de toiture alternatives aux revêtements en zinc sont généralement moins chères que l'usage du zinc :

- tuiles de terre cuite (50 à 60 €/m<sup>2</sup>) ;
- les tuiles Sneldek (environ 30 €/m<sup>2</sup>)<sup>62</sup> ;
- ...

### 5.2.2.3 Les lisiers animaux

Les lisiers animaux sont responsables d'une partie des apports diffus en zinc aux sols. Un contrôle plus strict des quantités de cet élément administré aux animaux en tant que supplément alimentaire pourrait être à étudier.

En effet, les lisiers animaux représentant près de 12 tonnes/an de zinc en France (cf. paragraphe 3.4), la mise en œuvre d'une telle mesure pourrait permettre le gain de plusieurs tonnes de rejet de zinc par an vers les sols.

### 5.2.2.4 Les chauffages individuels au bois

La consommation de bois libère le zinc contenu dans la biomasse par des fumées de combustion. La réduction de ces émissions peut donc s'envisager par le remplacement de ces systèmes de chauffage, notamment en privilégiant la combustion de bois non transformé (ADEME 2010a, DGEMP 2010).

<sup>62</sup> Les prix indicatifs de toitures et zingueries viennent du site :

<http://www.livios.be/fr/etapes-de-construction/gros-oeuvre/toiture/prix-indicatifs-toiture/> (consulté en mars 2014).

# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

## 5.2.2.5 Autres produits ou utilisation du zinc

Le chromate de zinc est utilisé dans la fabrication de peintures anticorrosion. D'après l'INRS (2011), il est possible de le substituer dans la plupart de ses applications. Les substituts envisagés sont :

- phosphates mixte de zinc-aluminium ;
- phosphate de zinc ;
- phosphate de calcium ;
- phosphate de magnésium ;
- molybdate de zinc ;
- ferrite de calcium...

Néanmoins de nombreux substituts possibles au chromate de zinc sont aussi des composés du zinc.

Le chlorure de zinc est utilisé comme agent de conservation pour le bois. D'après le TURI, le chlorure de zinc peut être substitué par l'acétate de cuivre, le carbonate de cuivre, le citrate de cuivre ou l'oxyde cuprique<sup>63</sup>.

---

63

[http://www.turi.org/TURI\\_Publications/TURI\\_Chemical\\_Fact\\_Sheets/Arsenic\\_and\\_Arsenic\\_Compounds\\_Fact\\_Sheet/Arsenic\\_and\\_Arsenic\\_Compounds\\_Facts/Alternatives](http://www.turi.org/TURI_Publications/TURI_Chemical_Fact_Sheets/Arsenic_and_Arsenic_Compounds_Fact_Sheet/Arsenic_and_Arsenic_Compounds_Facts/Alternatives) (consulté en juin 2014).

# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

## 6 CONCLUSION

Le zinc et ses composés sont naturellement présents dans la croûte terrestre. Leur présence dans l'eau, le sol et l'air a également une origine anthropique.

Les secteurs d'activités principalement concernés sont la sidérurgie, la métallurgie et le coke. Les émissions sont majoritairement des émissions vers les sols (50 %) et des émissions vers les milieux aquatiques (30 %). Le secteur industriel de l'agroalimentaire et des boissons, et le secteur agricole (émissions dues aux déjections animales et à l'usage de produits phytosanitaires) sont émetteurs du zinc et de ses composés dans les sols. Les émissions dans l'eau sont principalement dues aux secteurs du traitement d'eau urbaine, la sidérurgie, la métallurgie et le coke, la chimie et la parachimie, les déchets et les traitements des déchets, la mécanique et les traitements de surfaces ; et au secteur du textile, habillement, teinture, impression et laverie. Les émissions vers l'air représentent environ 20 % des émissions totales et sont majoritairement dues à l'activité de la métallurgie des métaux ferreux. L'usure des toitures, des gouttières et des pneus contenant du zinc et la consommation de bois de chauffage induit également des émissions de zinc vers les eaux et vers l'air.

Nous n'avons pas identifié de substitut générique au zinc et à ses principaux composés pour leurs principaux secteurs d'utilisation. Néanmoins, des pistes alternatives sont disponibles pour un grand nombre de secteurs d'utilisation directs ou indirects de ces substances :

- Usages phytosanitaires ;
- Usages comme matériaux de couverture ;
- Combustion pour la production d'énergie ;
- ...

D'autre part, des techniques de réduction des émissions industrielles existent, ce sont le traitement des effluents industriels aqueux, le recyclage des chutes de production de la filière hydro-métallurgique, la valorisation des résidus riches en zinc et en sulfates, le recyclage du zinc à partir d'acier galvanisé, la valorisation de poussières des aciéries électriques et le traitement des résidus d'épuration des fumées d'incinération d'ordures ménagères.

# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

## 7 LISTE DES ABBREVIATIONS

ADEME : Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie

ANSES : Agence National de Sécurité Sanitaire de l'Alimentation, de l'Environnement et du Travail

ATSDR : Agency for Toxic Substances and Disease Registry

BRGM : Bureau de Recherches Géologiques et Minières

CITEPA : Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique

CNUCED : Conférence des Nations Unies sur le Commerce et le Développement

ECHA : European Chemicals Agency

E-PRTR : Registre Européen des Rejets et des Transferts de Polluants

ESIS : European chemical Substances Information System

FOREGS : Forum of the European Geological Surveys

ICPE : Installations Classées pour la Protection de l'Environnement

INERIS : Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques

INRS : Institut National de la Recherche et de Sécurité

INS : Institut National Spatialisé

INSEE : Institut National de la Statistique et des Etudes Economiques

IREP : Registre Français des Emissions Polluantes

IZA : International Zinc Association

LME : London Metal Exchange

OCDE : Organisation de Coopération et de Développement Economique

RSDE : Action Nationale de Recherche et de Réduction des Réjets de Substances Dangereuses dans les Eaux

SCF : Société Chimique de France

Zn : zinc

# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

## 8 REFERENCES

### 8.1 SITES INTERNET CONSULTÉS

AGORIA <http://www.agoria.be/FR/Mercuriale-des-materiaux-tableaux-synoptiques-67005?vWebSessionID=65599&vUserID=999999>

ADEME : Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie  
<http://www2.ademe.fr/servlet/KBaseShow?sort=-1&cid=96&m=3&catid=15725>

BASOL <http://basol.developpement-durable.gouv.fr/recherche.php>

BRGM : Bureau de Recherches Géologiques et Minières  
<http://www.brgm.fr/>

CITEPA : Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique  
<http://www.citepa.org/fr/>

CNUCED  
<http://www.unctad.org/infocomm/francais/zinc/utilisat.htm>

ECB : European Central Bank  
<http://www.ecb.europa.eu/ecb/html/index.en.html>

ECHA : European Chemicals Agency  
<http://echa.europa.eu/>

ENGITEC <http://www.engitec.com/zinc.htm>

E-PRTR : European Pollutant Release and Transfer Register  
<http://prtr.ec.europa.eu/PollutantReleases.aspx>

ESIS : European chemicals Substances Informations System  
<http://esis.jrc.ec.europa.eu/>

FOREGS : Forum of the European Geological Surveys  
<http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/>

Galvazinc <http://www.galvazinc.com/la-galvanisation/la-galvanisation-%C3%A0-chaud/march%C3%A9.html>

ILZSG : International Lead and Zinc Study Group  
<http://www.ilzsg.org/static/home.aspx>

INERIS AIDA <http://www.ineris.fr/aida/>

INS : Inventaire National Spatialisé  
<http://90.83.82.201/ins-webapp/>

INSEE : Institut National de la Statistique et des Etudes Economiques  
<http://www.bdm.insee.fr/bdm2/affichageSeries.action?anneeDebut=2000&anneeFin=2012&page=graphique&recherche=idbank&codeGroupe=960&idbank=001563495>



# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

IREP : Registre Français des Emissions Polluantes

<http://www.irep.ecologie.gouv.fr/IREP/index.php>

IZA : International Zinc Association

<http://www.zincworld.org/index.html>

Livios

<http://www.livios.be/fr/etapes-de-construction/gros-oeuvre/toiture/prix-indicatifs-toiture/>

LME : London Metal Exchange

<http://www.lme.com/>

Ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie

[http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/plan\\_micropolluants\\_dv.pdf](http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/plan_micropolluants_dv.pdf)

OSPAR

[http://www.ospar.org/content/content.asp?menu=30950304450153\\_000000\\_000000](http://www.ospar.org/content/content.asp?menu=30950304450153_000000_000000)

SCF : Société Chimique de France

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

## 8.2 BIBLIOGRAPHIE

ACTA (2010). "Index Phytosanitaire".

ADEME (2010a). "Les résidus d'incinération et refus de tri." à partir de [http://www.ademe.fr/htdocs/presentation/Actionregionale/hnormandie/Guide\\_dechets/Ademe\\_Site/web-content/pages/265.htm](http://www.ademe.fr/htdocs/presentation/Actionregionale/hnormandie/Guide_dechets/Ademe_Site/web-content/pages/265.htm).

ADEME (2010b). Le bois energie à partir de <http://www.ademe.fr/Collectivites/bois-energie/pages/chauff/fchauff.htm>.

Agence de l'eau Seine-Normandie (2009). "Guide des substances toxiques.", ISBN 978-2-9523536-2-5.

Anger G., Halsenberg J., Hochgeschwender K., Uecker G., Korallus U., Knopf H., Schmidt P. (1986) Chromium Compounds, Ullmann's Encyclopedia of industrial Chemistry, Fifth Edition.

ATSDR (2005). TOXICOLOGICAL PROFILE FOR ZINC. U. S. D. O. H. A. H. SERVICES.

AMPERES (2009). Concentrations et flux de micropolluants dans les eaux usées et les boues de stations d'épuration.

Arrêté de l'Exécutif régional wallon du 20 novembre 1991 relatif à la protection des eaux souterraines contre la pollution causée par certaines substances dangereuses (M.B. du 11.03.1992).

Bettermann G., Krause W., Riess G., Hofmann T. (1986) Phosphorus Compoundx, Inorganic, Ullmann's Encyclopedia of industrial Chemistry, Fifth Edition.

Choubert J.-M., Martin-Ruel S., Budzinski H., Miège C., Esperanza M., Soulier C., Lagarrigue C., Coquery M. (2011). Evaluer les rendements des stations d'épuration - Apports méthodologiques et résultats pour les micropolluants en filières conventionnelles et avancées. *Techniques Sciences et Méthodes*, 1/2 : 25-43.

CITEPA. (2009). "Emissions dans l'air en France - Substances relatives à la contamination par les métaux lourds." à partir de [http://www.citepa.org/emissions/nationale/ML/ml\\_cu.htm](http://www.citepa.org/emissions/nationale/ML/ml_cu.htm).

CNUCED. (2009). "Information des marchés dans le secteur des produits de base - zinc." à partir de <http://www.unctad.org/infocomm/francais/zinc/utilisat.htm>.



# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

Commission Européenne (2005). BREF- Traitement de surface des métaux et matières plastiques, Commission Européenne, Directeurat-Général JRC, Centre commun de recherche Institut d'études prospectives technologies.

Commission Européenne (2008a). Risk assessment report - zinc metal, R072\_0805\_env: 368.

Commission Européenne (2008b). European Risk Assessment Report-zinc sulfate, R076\_0805\_env: 172.

Commission Européenne (2008c). European Risk Assessment Report-zinc chloride, R075\_0805\_env: 168.

Commission Européenne (2008d). European Risk Assessment Report-trizinc bis(orthophosphate), R077\_0805\_env: 169.

Commission Européenne (2008e). European Risk Assessment Report-zinc distéarate, R074\_0805\_env: 188.

Commission Européenne (2008f). Risk assessment report- zinc oxide, R073\_0609\_env: 74.

Commission européenne (2009) "CLP/SGH - Classification, étiquetage et emballage des substances et mélanges." *Entreprises et Industrie, Produits chimiques*.

Coquery M., Pomiès M., Martin-Ruel S., Budzinski H., Miège C., Esperanza M., Soulier C., Choubert J.-M. (2011). Mesurer les micropolluants dans les eaux brutes et traitées - Protocoles et résultats pour l'analyse des concentrations et des flux. *Techniques Sciences et Méthodes*, 1/2 : 25-43.

DGEMP (2010). Indice et chiffres clés à partir de <http://www.mon-immeuble.com/indices/indiceenergiebois.htm>.

Galvazinc Association. (2009). "Acier galvanisé : recyclage du zinc." à partir de <http://www.galvazinc.com/>.

E-phy. (2014). "Le catalogue des produits phytopharmaceutiques et de leurs usages des matières fertilisantes et des supports de culture homologués en France du Ministère de l'agriculture et de la pêche." à partir de <http://e-phy.agriculture.gouv.fr/>

IFEN. (2009). "Les synthèses." Retrieved 11 02 2010, à partir de [http://www.ifen.fr/uploads/media/ree2006\\_synthese\\_corrige.pdf](http://www.ifen.fr/uploads/media/ree2006_synthese_corrige.pdf).

INERIS (2005). Fiche de données toxicologiques et environnementales : Zinc et ses composés. DRC-01-25590-00DF259.

INERIS (2007). Rapport d'étude du 15/10/2007. Les substances dangereuses pour le milieu aquatique dans les rejets industriels et urbains. n°DRC-07-82615-13836B.

INRS (2002). Fiche toxicologique n°75 - zinc et composés minéraux.

INRS. (2005). Fiche toxicologique n°256 - Chromate de zinc.

INRS (2009). Dosage du zinc sanguin et dosage du zinc urinaire. à partir de [http://www.inrs.fr/html/zinc\\_sanguin.html](http://www.inrs.fr/html/zinc_sanguin.html).

INSR (2011). Fiche d'aide à la substitution de produit cancérogène, Chromate de zinc.

INRS (2012). Valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France.

INSEE (2009). Enquête annuelle de branche - plomb, zinc, étain - NAF 27.4F.

IZA (2011). Zinc Recycling Closing the Loop à partir de [www.zinc.org/sustainability/resourceserve/zinc\\_recycling\\_closing\\_the\\_loop](http://www.zinc.org/sustainability/resourceserve/zinc_recycling_closing_the_loop).

MIQUEL. (1999). "RAPPORT 415(98-99) - OFFICE PARLEMENTAIRE D'EVALUATION DES CHOIX SCIENTIFIQUES ET TECHNOLOGIQUES." Recyclage et valorisation des déchets ménagers 415.

# ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES

Pasquini, P. r. P., Fontainebleau, 77300, FR), Leclerc, Olivier (4 rue des Petits Chaumes, Moret sur Loing, 77250, FR), Meunier, Roger (1 Square Gustave Courbet, Moncourt Froronville, 77140, FR), Lebrun, Fabrice (5 rue Tagor, Paris, 75013, FR) (2002). Process for treating solid residues containing metals especially residues of purification of fumes à partir de garbage incineration. F. D. S. N. Electricite, 2, rue Louis Murat, Paris, 75008, FR). France. EP0779082.

Roth, J.-l., rue des Glacis, 57100 Thionville, FR) and M. R. d. N. Bontemps, 128, 2222 Luxembourg, LU) (2008). Method of recovering zinc- and sulphate-rich residue, PAUL WURTH S.A. (32 rue d'Alsace, 1122 Luxembourg, LU). WO/2008/145490.

Techniques de l'ingénieur (1988). Métallurgie du zinc: 21, m2235.

Techniques de l'ingénieur (2000). Métallurgie extractive: 13, cor1530.

Techniques de l'ingénieur (2004). Galvanisation à chaud: 7, m1600.

VIGNES J.L., André, G., Kapala, F. et al (2013). Données industrielles, économiques, géographiques sur les principaux produits chimiques, métaux et matériaux ; Zinc, Société chimique de France de chimie, 9<sup>ème</sup> édition, 2013-2014.