

## ETAIN 2014

### MATIÈRES PREMIÈRES :

La teneur moyenne de l'écorce terrestre est de 3 ppm.

**Minerai :** le principal est la cassitérite, qui est un [dioxyde d'étain](#), SnO<sub>2</sub>.

Le minerai est extrait de :

- Gisements primaires, dans des veines associées à des roches granitiques. La cassitérite est souvent associée à d'autres minerais ([Ag](#), [Bi](#)...). Les gisements chinois, péruviens, boliviens et australiens sont de ce type, avec des teneurs comprises entre 3 et 5 % d'étain. Ils représentent 62 % de la production mondiale et sont exploités à 90 % par voie souterraine et 10 % à ciel ouvert.

- Gisements alluvionnaires formés après altération physique et chimique des roches primaires, transport et dépôt : [ils représentent environ 38 % de la production mondiale](#). Les gisements de la "ceinture d'étain" ([sur 3 000 km entre la Birmanie, la Thaïlande, la Malaisie et l'Indonésie](#)) et du Brésil sont de ce type . Certains de ces gisements se trouvent au-dessous du niveau de la mer. La teneur des minerais exploités peut être très faible : 0,01 % de Sn. Ils sont exploités par dragage (à l'aide de dragues à godets, jusqu'à 140 godets par drague, qui peuvent extraire jusqu'à 1000 t/h à 50 m de fond), ou par désagrégation des sables stannifères à l'aide de lances à haute pression d'eau ([16 % de l'extraction mondiale est réalisée selon cette méthode](#)).

La cassitérite peut fixer, en substitution dans sa structure cristalline, jusqu'à 4 % de [tantale](#). Cela est le cas dans les gisements de Thaïlande, Malaisie, Indonésie et Brésil. Lors des opérations métallurgiques de réduction du minerai, le tantale se retrouve dans les scories. [Cette source représente environ 67 000 tonnes/an soit 10 % de la consommation mondiale de tantale](#).

**Minéralurgie :** la concentration des minerais alluvionnaires est effectuée soit par pompes à graviers (ensemble de bacs de lavage dans lesquels circule le mélange cassitérite, sable et eau ; la cassitérite, plus dense, s'accumulant au fond des bacs), soit à l'aide de bacs à piston (dont le fond est un tamis recouvert de cuboïdes d'aciers au travers desquels par pompage, la cassitérite passe alors que le sable et l'argile flottent). Les concentrés ont des teneurs qui peuvent atteindre 76 % de Sn (sous forme de SnO<sub>2</sub>).

**Productions minières :** en 2014, en t de Sn contenu. Monde : 296 000 t, Union européenne (Portugal), en 2013 : 40 t.

Chine	125 000	Birmanie	11 000
Indonésie	84 000	R. D. du Congo	6 454
Pérou	23 700	Australie	6 100
Bolivie	18 000	Viêt-Nam	5 400
Brésil	12 000	Malaisie	3 500

Source : USGS et ITRI

En Chine, les gisements exploités se situent dans le sud-ouest du pays dans la province du Yunnan. Le principal producteur chinois, [Yunnan Tin Group](#), filiale du groupe d'état China Rare Earths

Group, exploite dans la province du Yunnan la mine de Laochang et possède 50 % de la mine de Renison, en Australie.

En Indonésie, les gisements exploités par la société [PT Timah](#), détenue à 65 % par l'état indonésien, sont offshore, au large de la côte Est de l'île de Sumatra et onshore, sur les îles de Bangka et Belitung. En 2014, la production minière a été de 32 319 t d'étain contenu dans les concentrés, l'extraction offshore ayant représenté 65,5 % de la production totale. Les réserves sont de 313 268 t d'étain dont 283 977 t offshore.

Au Pérou, la production est assurée par la société [Minsur](#) qui exploite souterrainement, depuis 1977, la mine de San Rafael, dans le département de Puno dans la cordillère des Andes, entre 4 500 et 5 200 m. Le minerai, d'une teneur de 2,35 % d'étain est concentré par gravimétrie qui permet de récupérer 50 % de l'étain contenu puis, après un broyage complémentaire, subit une flottation qui donne un concentré. En 2014, la production de concentrés a été de 42 718 t renfermant 55,9 % d'étain et a donné 23 105 t d'étain. Les réserves prouvées et probables sont de 5,707 millions de t renfermant 1,54 % d'étain.

En Bolivie, la mine la plus importante, Huanuni, dans le département d'Oruro, à 4 000 m d'altitude, est exploitée souterrainement par l'[Empresa Minera Huanuni](#), dépendante de l'entreprise d'état Comibol. En 2014, la production est de 8 437 t d'étain contenu dans des concentrés. Les réserves sont de 4,6 millions de t de minerai contenant 3,59 % d'étain. La mine de Colquiri, exploitée par l'Empresa Minera Colquiri, également dépendante de l'entreprise d'état Comibol, a produit, en 2013, 3 312 t d'étain et 14 764 t de zinc contenus dans des concentrés .

Au Brésil, la société [Mineração Taboca](#), filiale du groupe péruvien [Minsur](#), exploite la mine à ciel ouvert d'étain, [niobium](#) et [tantale](#) de Pitinga, en Amazonie, qui possède des réserves prouvées et probables de 5,6 millions de t de minerai renfermant 0,212 % d'étain et 0,257 % d'oxydes de niobium et tantale. En 2014, la production est de 5 010 t d'étain obtenu à partir de 12 446 t de concentrés titrant 48,8 % d'étain. Par ailleurs, la production de concentrés d'oxydes de niobium et tantale a été de 7 718 t titrant 31,4 % d'oxydes de niobium et tantale et qui ont donné 2 719 t de (Nb,Ta)<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

En Australie, les sociétés [Metals X](#) et [Yunnan Tin Group](#) possèdent chacune 50 % de la mine souterraine de Renison, en Tasmanie, avec en 2014-15, une production de 7 073 t d'étain contenu dans les concentrés. Les réserves prouvées et probables sont de 6,7 millions de t de minerai à 1,29 % d'étain.

**Producteurs** : en 2014, en t de Sn contenu.

<a href="#">PT Timah</a> (Indonésie)	32 319	<a href="#">Guangxi China Tin</a> (Chine)	11 000
<a href="#">Minsur</a> (Pérou)	28 637	<a href="#">Empresa Minera Huanuni</a> (Bolivie)	8 437
<a href="#">Yunnan Tin Group</a> (Chine)	24 000	<a href="#">Metals X</a> (Australie)	3 536

Source : ITRI

**Commerce international** : en 2014.

Les exportations ont porté sur 214 400 t de concentrés dont 174 100 t provenant de Birmanie. Les importations ont porté sur 220 900 t de concentrés dont 177 900 t par la Chine, à 97 % de Birmanie.

**Réserves** : en milliers de t d'étain contenu. Monde : 4 800, Union européenne (Portugal) : 70.

Chine	1 500	Australie	370
Indonésie	800	Russie	350
Brésil	700	Malaisie	250
Bolivie	400	Thaïlande	170

Source : USGS

**La crise de l'étain de 1985** : jusqu'à la crise de 1985, le marché de l'étain était stabilisé, avec succès, par le Conseil International de l'Étain (réunissant 22 pays producteurs et consommateurs), à l'aide d'un stock régulateur permettant de soutenir les cours de l'étain. Le 24 octobre 1985, le directeur du stock régulateur après des achats très importants (153 000 t de stock) afin de soutenir les cours devant l'afflux de l'offre, principalement brésilienne, se déclare en faillite (1 milliard de £ de dette) et cesse de soutenir les cours qui étaient de 8 500 £/t au London Metal Exchange (LME). Après l'arrêt des cotations au LME, les cours au marché libre ont chuté à 3 500 £/t en avril 1986. La cotation au LME, exprimée en \$/t, a repris le 3 juillet 1989. Elle est de 21 900 \$/t, en moyenne, pour 2014.

**MÉTALLURGIE** : le concentré de dioxyde d'étain est réduit en étain qui est ensuite raffiné.

**Réduction** : par pyroméallurgie en présence de carbone et de chaux qui sert de fondant, dans des fours réverbères (les plus utilisés) ou des fours électriques. Dans les fours réverbères, la réduction vers 1300-1400°C dure environ 15 heures. La plupart des impuretés se retrouvent dans les scories. L'étain brut est coulé en brames.

**Raffinage** : selon diverses méthodes.

- Par chauffage à 300°C dans des creusets en fonte et insufflation d'air comprimé ou de vapeur d'eau.

- Par liquation : l'étain qui fond à 232°C est placé sur la sole inclinée d'un four réverbère chauffé à une température légèrement supérieure à 232°C. l'étain fond et coule en se débarrassant des impuretés non fusibles.

- Par électrolyse à anode soluble : les anodes en étain brut sont placées dans un électrolyte acide. Les cathodes sont des feuilles minces d'étain pur. On obtient ainsi de l'étain à 99,99 %.

**PRODUCTIONS METALLURGIQUES** : y compris la production de deuxième fusion, en 2014, en t. Monde : 356 700 t, Union européenne, en 2013 : 12 110 t.

Pays	Primaire	Secondaire	Total
Chine	168 000		168 000
Indonésie	66 000		66 000
Malaisie	32 190		32 190
Pérou	24 200		24 200
Thaïlande	16 110		16 110
Bolivie	15 600		15 600

Etats Unis		14 000	14 000
Brésil	11 650	250	11 900
Belgique		9 800	9 800

Source : USGS, PT Timah et MSC

Il n'y a plus de production métallurgique d'étain de première fusion aux Etats Unis depuis 1989. Par contre, la production secondaire est importante.

**Producteurs** : en 2014, en t d'étain raffiné.

<a href="#">Yunnan Tin Group (Chine)</a>	75 924	<a href="#">Thaisarco (Thaïlande)</a>	17 085
<a href="#">Malaysia Smelting Corp (Malaisie)</a>	34 971	<a href="#">Guangxi China Tin Group (Chine)</a>	12 200
<a href="#">Minsur (Pérou)</a>	29 234	<a href="#">EM Vinto (Bolivie)</a>	11 806
<a href="#">PT Timah (Indonésie)</a>	27 550	<a href="#">Metallo Chimique (Belgique)</a>	9 814
<a href="#">Yunnan Chengfeng (Chine)</a>	22 900	<a href="#">Yunnan Gejiu Zi-Li (Chine)</a>	7 000

Source : rapports des sociétés et ITRI

Metallo Chimique recycle de l'étain dans son usine de Beerse, en Belgique.

**Commerce international**, en 2014 :

Exportations d'étain raffiné brut : elles ont porté sur un total de 261 500 t.

Indonésie	70 500 t	Etats-Unis	13 768 t
Malaisie	36 662 t	Thaïlande	12 900 t
Singapour	33 054 t	Belgique	11 891 t
Pérou	24 396 t	Pays Bas	7 972 t
Bolivie	15 766 t	Brésil	7 662 t

Source : ITC

Importations d'étain raffiné brut : elles ont porté sur un total de 275 400 t.

Singapour	50 000 t	Malaisie	13 200 t
Etats-Unis	36 698 t	Pays Bas	11 596 t
Japon	25 553 t	Royaume Uni	10 068 t
Allemagne	20 723 t	Inde	8 959 t
Corée du Sud	15 004 t	Chine	8 747 t

Source : ITC

## **RECYCLAGE** :

L'étain utilisé dans le [fer-blanc](#) peut être récupéré par traitement dans la [soude](#) chaude (70°C), avec ou sans ajout d'oxydants. L'[acier](#) n'est pas attaqué et l'étain est dissous à l'état d'ion stannate.

L'électrolyse des solutions d'attaque permet d'extraire l'étain. Cette technique de récupération n'est pas, actuellement, utilisée en France. On récupère le fer blanc pour recycler l'acier qui représente 99,7 %, en poids, du fer blanc.

En 2010, mondialement, le taux de recyclage est de 31,6 %. En 2014, aux Etats Unis, le recyclage est de 14 000 t d'étain dont 11 200 t provenant de déchets usagés. 2 usines de désétamage sont en activité à côté de 75 usines de recyclage d'alliages de cuivre (2 420 t d'étain récupéré, en 2013) et d'alliages de plomb (8 650 t d'étain récupéré, en 2013).

### **SITUATION FRANÇAISE** : en 2014.

Il n'y a pas de mines d'étain (la mine de Saint Renan, en Bretagne, produisait, entre 1960 et 1975, 500 t/an), ni de production métallurgique d'étain primaire en France.

L'étain récupéré à partir de déchets et de vieilles matières est obtenu, sous forme d'alliages destinés, principalement, à la fabrication de soudures. La production est de 1 500 t, en 2008.

- Fabrication de sels d'étain et d'anodes pour traitements de surface par la société A.M.P.E.R.E. Industrie à Saint-Ouen-l'Aumône (95).

- Importations d'étain brut : 5 729 t à 32 % d'Indonésie, 25 % de Belgique, 17 % de Chine, 7 % du Pérou.

- Exportations d'étain brut : 526 t vers l'Allemagne à 30 %, le Luxembourg à 22 %, l'Espagne à 10 %, la Belgique à 10 %.

### **UTILISATIONS** :

**Consommations** : en 2014, en t d'étain raffiné primaire. Monde : 354 300 t, Europe : 58 000 t.

Chine	162 100	États-Unis	26 100
Japon	26 400	Corée du Sud, en 2009	15 200

Source : MSC et USGS

### **Secteurs d'utilisation, dans le monde** : en 2014.

Soudures	48,8 %	Alliages	5,3 %
Chimie	15,6 %	Batteries	5,3 %
Fer-blanc, étamage	15,1 %	Verre	1,9 %

Source : MSC

### **Utilisations diverses** :

Fer-blanc : voir ce chapitre.

### Métal et alliages :

- Dans la fabrication du verre plat selon le procédé "float glass" (verre flotté), en présence d'une atmosphère non oxydante (diazote ou dihydrogène). Le rôle de l'étain fondu (il y a 1500 t d'étain par ligne de fabrication) est de supporter le verre à des températures où il serait normalement marqué de façon permanente par une surface solide. Le verre ainsi obtenu ne demande plus de polissage ultérieur.

- Les capsules de surbouchage des vins de qualité étaient jusqu'au 1<sup>er</sup> janvier 1993 en triplex Sn/Pb/Sn. Le plomb était coulé en continu puis laminé jusqu'à atteindre 0,2 mm. Lors des

opérations de laminage, des feuilles très minces d'étain étaient plaquées sur chaque face. Depuis 1993, l'utilisation du plomb est interdite et les capsules Pb-Sn sont, en partie, remplacées par des capsules tout étain, dont la masse, pour certains fabricants, est passée de 10 à 4,5 g. Le principal producteur mondial est le groupe espagnol [Ramondin](#) avec une production annuelle de 500 millions de capsules en étain, soit 50 % de la production mondiale, suivi par le le groupe espagnol [Rivercap](#) (500 millions de capsules par an, à 40 % en étain), le [groupe Sparflex](#), avec la société Quibel, le [groupe Lafitte](#) avec en France les sociétés [Le Bouchage Métallique](#) et [Coliège métalco emballages](#).

- Alliages de brasure : l'étain mouille et adhère à la plupart des métaux à des températures largement inférieures à leur point de fusion. L'alliage le plus courant est un binaire Sn-Pb. Le point de fusion minimum est de 183°C pour la composition : Sn : 62 %, Pb : 38 %. L'[aluminium](#) peut être brasé avec des alliages Sn-Zn (par exemple : Sn : 70 %, [Zn](#) : 30 %). L'alliage utilisé pour les brasures en plomberie est à 70 % en Pb et 30 % en Sn. Le brasage des circuits imprimés est réalisé automatiquement, par exemple, par des machines à la vague.

- Alliages fusibles : à 96°C (Bi : 52,5 %, Pb : 32 %, Sn 15,5 %), à 70°C (Bi : 49,5 %, Pb : 27,3 %, Sn : 13,1 %, [Cd](#) : 10,1 %). Les alliages fondant en dessous de 70°C contiennent de l'indium. L'alliage Sn : 50 %, In : 50 %, fondant à 127°C est utilisé pour réaliser des liaisons verre-métal pour le vide poussé.

- Alliages antifrictions : dans les coussinets et paliers. De trois types :

- Métaux blancs : riches en étain (Sn : 90 %, [Sb](#) : 7 %, [Cu](#) : 3 %), riches en [Pb](#) (Pb : 84 %, Sb : 10 %, Sn : 6 %) ou intermédiaires (de 20 à 75 % de Sn et de 10 à 65 % de Pb).

- Alliages Al-Sn : à 20 % de Sn et 1 % de Cu. Utilisés pour les paliers de véhicules industriels.

- Coussinets en bronze : le bronze phosphoreux (10 % de Sn et 0,5 % de P) peut supporter des charges importantes et des hautes températures (paliers de laminoirs). Le [bronze](#) à 10 % de Sn et 10 % de Pb est utilisé dans les machines outils, les équipements électriques et ferroviaires.

- Bronzes : ce sont probablement les plus anciens alliages utilisés. L'étain apporte de la dureté au cuivre. Les alliages à 1-3 % d'étain sont utilisés dans des applications électriques, à 3-8 % d'étain dans les ressorts d'appareillages chimiques, les boulons, dans les pompes, à 10-12 % d'étain dans des engrenages, à 23 % d'étain pour la fabrication des cloches. Les alliages à 8-10 % d'étain et 2-4 % de Zn (bronze à canon) sont plus faciles à couler et sont utilisés en robinetterie.

- Poteries à l'étain : de composition : Sn : 92 %, Sb : 6 %, Cu : 2 %.

- Alliages pour l'aéronautique : l'étain entre à 1-2,5 % dans des alliages de [titane](#)-aluminium (2,25-5 %).

### Composés chimiques :

- Oxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>) : insoluble dans les [verres](#) il est utilisé, à des teneurs de 4-8 %, comme opacifiant des glaçures céramiques. Des films très minces (100 nm), transparents, d'oxyde d'étain sont déposés sur des récipients en verre afin accroître leur résistance mécanique de surface. Des dépôts plus épais (1 micromètre), sont, après dopage, conducteurs de l'électricité et sont déposés sur des pare-brise chauffants d'avions, des cellules photoélectriques, des verres rendus ainsi antistatiques. Ils permettent également de réfléchir les radiations infrarouges tout en laissant passer

la lumière visible (utilisation en double vitrage pour l'isolation thermique des fenêtres). Ses propriétés semi-conductrices le font employer comme capteur à gaz. Il est utilisé, sous forme frittée, comme électrode, afin de chauffer, dans des fours électriques, le verre au plomb qui est conducteur au-dessus de 800°C. Les électrodes pèsent de 5 à 50 kg. L'oxyde d'étain et de vanadium est utilisé en catalyse hétérogène pour l'oxydation des composés aromatiques (benzène, toluène...).

- Chlorure d'étain ( $\text{SnCl}_4$ ) : c'est le composé de départ pour la fabrication des organoétains. Utilisé également pour déposer l'oxyde d'étain sur le verre, par pyrolyse, en présence d'air, vers 500-600°C. Utilisé comme catalyseur dans les réactions de Friedel-Crafts d'acylation, d'alkylation et de cyclisation.

- Stannates alcalins : utilisés comme source d'étain dans les étamages électrolytiques.

- Stannates de zinc ( $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$  et  $\text{ZnSnO}_3$ ) utilisés comme ignifugeant de polymères synthétiques.

- Octoate stanneux (Étain (II) 2-éthylhexoate :  $\text{Sn}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2$ ) : utilisé comme catalyseur pour la production de mousses flexibles de polyuréthane.

- Organoétains (50 000 t/an consommées, dans le monde) : les organoétains (ou organostanniques) sont des composés organiques contenant au moins une liaison entre un carbone et l'étain. Le plus connu est, de loin, le tributylétain (TBT,  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn-H}$ ). Du fait de son usage répandu dans les peintures navales antifouling (anti-salissures), il a provoqué des changements massifs du développement sexuel des mollusques marins et est interdit en France depuis 1982. Toutefois, plusieurs autres organoétains sont d'usage courant, plus particulièrement les mono et dibutylétain (MBT, DBT), les octylétains (MOT, DOT) et les triphénylétains (TPT).

Les dialkylétain diisooctylthioglycolates sont utilisés, à des teneurs de 1-1,5 %, comme stabilisant thermique du PVC. Cette application a consommé 20 940 t l'étain, en 2007, soit près de la moitié de la production mondiale d'organoétains. Le dilaurate de dibutylétain,  $(n\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OOC}\text{C}_{11}\text{H}_{23})_2$ , est utilisé, à des teneurs de 0,1-1 %, comme catalyseur pour la fabrication des caoutchoucs silicones vulcanisant à la température ordinaire (RTV) ainsi que comme catalyseur dans la production de mousses rigides de polyuréthane. L'oxyde de tributylétain (TBTO,  $((n\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn})_2\text{O}$ ) est un fongicide utilisé pour la préservation du bois.