

AVIS

de l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments relatif au projet d'arrêté modifiant l'arrêté du 29 mai 1997 relatif aux matériaux et objets utilisés dans les installations fixes de production, de traitement et de distribution d'eau destinée à la consommation humaine

L'Agence française de sécurité sanitaire des aliments (Afssa) a été saisie le 8 février 2002, par la Direction générale de la santé, d'une demande d'avis sur le projet d'arrêté modifiant l'arrêté du 29 mai 1997 relatif aux matériaux et objets utilisés dans les installations fixes de production, de traitement et de distribution d'eau destinée à la consommation humaine.

Après consultation du Comité d'experts spécialisé « Eaux » réuni le 12 mars 2002, l'Afssa rend l'avis suivant :

Considérant les conditions de mise en œuvre des revêtements à base de nickel et de chrome, les aspects toxicologiques et les possibilités de migration de ces éléments dans les eaux, rappelés en annexe au présent avis ;

Considérant que les revêtements de nickel et de chrome ne figurent pas dans l'annexe I de l'arrêté du 29 mai 1997 modifié concernant les métaux pouvant entrer en contact avec l'eau destinée à la consommation humaine ;

Considérant que les teneurs de nickel dans l'eau destinée à la consommation humaine ne doivent pas dépasser 20 µg/l dans les conditions définies dans le décret n°2001-1220 du 20 décembre 2001 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine, à l'exception des eaux minérales naturelles ;

Considérant que le guide technique relatif aux métaux et alliages utilisés dans les matériaux au contact des aliments publié le 9 mars 2001 par le Conseil de l'Europe, recommande de réduire les apports en nickel provenant des contenants métalliques et d'éviter l'utilisation de revêtements de nickel au contact direct des aliments ;

Considérant que le recours à des revêtements de nickel et de chrome est nécessaire pour la protection contre la corrosion et l'usure de certaines pièces métalliques d'accessoires ;

Considérant les différents modes d'application des revêtements de nickel par voie électrolytique ou chimique et de chrome par voie électrolytique ;

Considérant que, dans le cas de revêtements de pièces en matières plastiques, il n'existe pas actuellement d'autre technologie de nickelage que celle réalisée par voie chimique ;

Considérant que le procédé chimique est essentiellement utilisé dans le cas des douches et douchettes et que le temps de contact est plus limité du fait qu'elles se vident après usage ;

Considérant que les revêtements de chrome placés en contact avec l'eau n'entraînent pas, dans des conditions normales d'utilisation, une élévation sensible de la concentration en chrome dans l'eau ;

Considérant que les revêtements de nickel placés en contact direct avec l'eau sont susceptibles d'entraîner une élévation importante de la concentration en nickel dans l'eau, notamment en cas de contact prolongé,

L'Agence française de sécurité sanitaire des aliments :

- estime :
 - o que les revêtements de chrome des supports métalliques et plastiques des robinets et accessoires peuvent être admis au contact direct avec l'eau destinée à la consommation humaine,
 - o que les surfaces nickelées doivent être réduites le plus possible,
 - o que pour les accessoires nécessitant un revêtement de nickel, la surface nickelée au contact de l'eau ne doit pas dépasser 20 % de la surface totale mouillée de cet accessoire, mais que cette proportion peut être dépassée dans le cas des douches et douchettes réalisées en matériaux organiques,
- émet un avis favorable au projet d'arrêté modifiant l'arrêté du 29 mai 1997 relatif aux matériaux et objets utilisés dans les installations fixes de production, de traitement et de distribution d'eau destinée à la consommation humaine.

Martin HIRSCH

ANNEXE

A L'AVIS CONCERNANT LE PROJET D'ARRETE MODIFIANT L'ARRÊTÉ DU 29 MAI 1997 RELATIF AUX MATERIAUX ET OBJETS UTILISES DANS LES INSTALLATIONS FIXES DE PRODUCTION, DE TRAITEMENT ET DE DISTRIBUTION D'EAU DESTINEE A LA CONSOMMATION HUMAINE

(SAISINE 2002-SA-0042)

L'annexe 1 de l'arrêté du 29 mai 1997 précise la nature des métaux, alliages et revêtements métalliques qui peuvent être employés dans les matériaux et objets utilisés dans les installations fixes de production, de traitement et de distribution d'eau destinée à la consommation humaine.

Les revêtements de nickel/chrome ne sont pas mentionnés dans cette annexe ; or, ils sont depuis longtemps employés pour protéger la surface externe des accessoires de robinetterie. Il arrive cependant que ces revêtements entrent en contact direct avec l'eau, ce qui est notamment le cas des vannes à boisseau sphérique couramment utilisées dans les réseaux de distribution d'eau.

D'une façon générale, le revêtement dit nickel/chrome est constitué d'une couche de nickel sur lequel vient s'appliquer un revêtement de chrome de faible épaisseur.

L'intérêt d'un revêtement de nickel sur de nombreux métaux et alliages réside dans sa faculté de protection contre la corrosion ; il peut également s'appliquer sur des matériaux polymériques pour des utilisations décoratives qui peuvent prendre différents aspects.

Le revêtement de chrome qui s'applique ensuite sur un revêtement de nickel confère à ce premier revêtement une très forte dureté qui limite l'usure des pièces en frottement et un aspect décoratif brillant quand il est placé à l'extérieur de l'accessoire.

Il existe deux procédés d'application des revêtements de nickel qui peuvent parfois conduire à des "qualités" différentes :

- Par électrodéposition,
- Les méthodes dites au nickel chimique qui n'ont pas de courant imposé.

Chacune des deux grandes familles possède de nombreuses variantes pour durcir et changer l'aspect et vraisemblablement, modifier, les éventuelles migrations du nickel dans l'eau en contact avec ce revêtement. Dans la grande majorité des cas, le revêtement nickel/chrome est placé hors du contact direct de l'eau. Cependant, le revêtement nickel, plus ou moins recouvert de chrome, déborde souvent sur la zone en contact avec l'eau destinée à la consommation humaine. De nombreuses vannes à boisseau sphérique, vendues sur le marché français, sont revêtues de nickel /chrome.

Le revêtement nickel ou chrome mis en place par électrodéposition n'est appliqué que dans la zone d'influence du courant électrique ce qui fait que l'intérieur des corps creux n'est que rarement touché, par contre, le nickel chimique se dépose très bien dans les corps creux. Le chrome se met en place uniquement par électrodéposition. Il est donc possible d'avoir un revêtement nickel sans revêtement chrome si le nickelage est réalisé par voie chimique.

La qualité et le comportement du revêtement vis-à-vis de l'eau est variable selon la nature du bain et le traitement thermique effectué après revêtement. De ce fait, il est difficile de généraliser le comportement d'un revêtement nickel à tous les revêtements nickel.

1) APPLICATION DES REVETEMENTS DE NICKEL ET DE CHROME POUR LES MATERIAUX POUVANT RENTRER AVEC L'EAU DE QUALITE DESTINEE A LA CONSOMMATION HUMAINE

Les revêtements de nickel/chrome ne sont utilisés que pour le revêtement d'accessoires ou de pièces faisant partie d'accessoires.

Lorsqu'ils sont appliqués sur des surfaces métalliques (laiton, bronze ou métaux ferreux), les revêtements peuvent avoir différentes finalités :

- Protection contre la corrosion du métal revêtu ;
- Amélioration des propriétés mécaniques dans le cas de pièces en mouvement ;
- Rôle décoratif pour les parties visibles.

Pour les pièces en matériau organique, le revêtement nickel/chrome n'a d'intérêt que pour les surfaces externes pour rôle décoratif mais également contre les chocs.

Les revêtements de nickel chimique au phosphore sont donc souvent utilisés pour la protection anti-corrosion des parties externes et internes de nombreux accessoires métalliques de forme complexes, car l'épaisseur du revêtement est répartie de façon homogène sur toutes les surfaces. De ce fait, les faces internes de ces accessoires traités au nickel chimique, sont également recouvertes de nickel.

Certains accessoires comme les douchettes de la robinetterie sanitaire en matériaux organiques se vident après utilisation ; pendant l'arrêt, la surface de contact entre le revêtement de nickel et l'eau se trouve donc réduite, voire nulle, ce qui limite la migration éventuelle de nickel dans l'eau au moment de leur utilisation.

Le nickel mis en place par électrodéposition s'applique surtout sur les surfaces externes des accessoires et sur les boisseaux sphériques de ce type de vanne. L'examen de nombreux accessoires montre que la zone d'influence du dépôt de nickel s'étend sur les parties internes de ces accessoires au voisinage des ouvertures.

L'électrodéposition du chrome sur les surfaces précédemment nickelées ne recouvre pas toujours intégralement les surfaces nickelées, car la zone d'influence de l'électrodéposition du chrome est généralement plus faible que celle du nickel.

2) ANALYSE SOMMAIRE DES MODES DE DEPOSITION DU NICKEL ET DU CHROME

2.1 Dépôts de nickel

2.1.1 Nickel électrolytique

Les dépôts de nickel s'effectuent à partir de sels simples : sulfates, chlorures, sulfamates fluoroborate. Ces dépôts peuvent être mats ou brillants, durs ou tendres, ductiles ou tendus. De nombreux additifs, souvent brevetés, apportent une incomparable souplesse au procédé.

On distingue par exemple :

- L'électrolyte au sulfate de nickel ou bain de Watts, constitué de sulfate, de chlorure de nickel avec de l'acide borique. Les dépôts de nickel ainsi obtenus sont mats, tendres et ductiles, ils se polissent aisément, à moins que des additifs appropriés (agent de nivelant, brillanters) n'assurent cette fonction.
- L'électrolyte à forte teneur en chlorures (par exemple le bain de Wood) pour un pré-nickelage sur aciers.
- L'électrolyte au sulfamate de nickel $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$, permet des hautes vitesses de nickelage.
- L'électrolyse au fluoroborate de nickel : $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$
- Le nickel dur (au sulfate ou au sulfamate) auquel est ajouté un agent organique (paratoluène sulfonamide, orthosulfobenzaldéhyde ou même sulfonimide orthobenzoïque) qui permet de régler la dureté du dépôt. On utilise aussi dans ce cas des composés phosphorés.

Ces différentes solutions permettent une finition mate qui doit être polie mécaniquement pour obtenir une finition brillante.

- Les bains de nickelage brillants ou semi-brillants. Pour obtenir des dépôts directement brillants on ajoute des additifs qui sont répartis en deux familles : classe I et classe II.

Les additifs de classe I contiennent souvent le groupe fonctionnel $C(R_1 R_2) = C(X) - SO_2 -$

Les additifs de classe II contiennent souvent des liaisons insaturées $C=C$; $-N=N$; $C=O$; CNH ; $C=S$;

En plus des brillanteurs, des agents nivelant tels que la coumarine, la saccharine et des agents tensio-actifs sont ajoutés au bain.

Ces variantes de composition du bain conduisent à des propriétés de comportement, dureté, structure (porosité), différentes et donc de migration du nickel dans des solutions acides différentes.

2.1.2 Nickel chimique

Ces revêtements de nickel concurrencent les revêtements par électrodéposition lorsqu'ils sont utilisés pour leur qualité de dureté, de résistance à l'usure, au frottement, à l'abrasion ou à la corrosion et surtout quand certaines parties des pièces à nickeler comportent des parties inaccessibles aux lignes de courant électrique. La caractéristique la plus remarquable est l'épaisseur uniforme quelle que soit la forme des pièces et la possibilité d'obtenir des propriétés variables suivant le traitement thermique effectué à l'issue du nickelage. La technique s'applique facilement à de très nombreux subjectiles tels que fontes, aciers au carbone et alliés, les aciers inoxydables, l'aluminium, les alliages de cuivre et les supports non conducteurs, après activation de la surface.

On distingue deux grands types de revêtement de nickel chimique : le nickel chimique au phosphore et le nickel chimique au bore suivant le type de réducteur utilisé.

2.1.2.1 Les dépôts de nickel au phosphore

La réduction des sels de nickel se fait par un hypophosphite ($H_2PO_2^-$), dérivé de l'acide hypo phosphoreux H_3PO_2 auquel on ajoute des tampons et des complexants pour éviter la précipitation de certains composants. La température de réalisation est comprise entre $45^\circ C$ à $95^\circ C$, le pH est acide. Il existe deux types de revêtements au phosphore suivant la teneur en phosphore :

2.1.2.1.1 les nickels classiques ayant une concentration en phosphore de 6 à 8 %

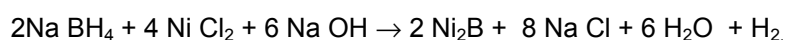
2.1.2.1.2 les nickels techniques avec une concentration en phosphore comprise de 9 à 13 %. Ces derniers revêtements sont utilisés quand il est nécessaire d'obtenir une très bonne tenue à la corrosion et une bonne tenue à l'usure et à l'abrasion. Ces caractéristiques peuvent encore être améliorées par la mise en œuvre de post traitement et par l'emploi d'autres éléments comme le cuivre.

2.1.2.2 Les dépôts de nickel au bore

Le système réducteur des sels de nickel est le borohydrure de sodium. Les dépôts contiennent souvent de 1 à 6 % de thallium et se font en milieu très basique. Si le support ne résiste pas aux milieux basiques, des amines sont ajoutées au bain de façon à travailler en milieu neutre ou faiblement acide. La réaction globale de précipitation du nickel est la suivante :



Dans le dépôt de nickel, le borure de Ni précipite suivant la réaction :



Quand le support ne résiste pas aux milieux basiques ou à des températures fortes, le borohydrure est remplacé par des borazanes (diméthyl ou diéthyl) borazane ou dialkylamine borane R_2NH, BH_3 (D.M.A.B ou D.E.A.B). Les dépôts sont en général, suivis de traitements thermiques qui précipitent le borure de nickel dans la phase nickel et donne sa dureté au revêtement. Il est à noter que ce type de dépôt n'est pas utilisé dans la robinetterie au contact avec l'eau d'alimentation.

2.2 Dépôts de chrome électrolytique

Suivant la finalité du dépôt, le chromage porte le nom de décoratif ou de chrome dur. Le chromage décoratif a une épaisseur de l'ordre du micromètre, le chrome dur est plus épais. Le dépôt se fait par électrodéposition de solution de trioxyde de chrome en solution aqueuse appelée acide chromique. Le dépôt ne peut se faire qu'en présence de catalyseurs tels que les ions sulfates ou SIF_6^{2-} . Récemment des catalyseurs organiques ont été proposés.

3) ASPECTS TOXICOLOGIQUES

La teneur en nickel total, limitée à 50 $\mu g/l$ dans le décret du 3 janvier 1989 modifié, est passée à 20 $\mu g/l$ dans le décret 2001-1220 du 20 décembre 2001 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine.

Le nickel et les carbonates, hydroxydes et sulfates de nickel, sont de catégorie 3 dans les substances cancérigènes de la réglementation de l'Union européenne. Le dioxyde et les sulfures de nickel sont classés de catégorie 1 dans les substances cancérigènes dans la même liste européenne.

De plus le nickel est reconnu comme un élément allergisant et sensibilisant, par contact cutané. L'arrêté du 18 juillet 2000 (traduisant la directive européenne 94/27 du 30 juin 1994), limite le taux de nickel dans certains produits destinés à entrer en contact direct et prolongé avec la peau. Un phénomène de sensibilisation serait également possible par ingestion.

Comme le rappelle le guide technique relatif aux métaux et alliages utilisés dans les matériaux au contact des aliments publié le 9 mars 2001 par le Conseil de l'Europe, il est recommandé de réduire les apports en nickel provenant des contenants métalliques alimentaires. Ce même document recommande toutefois de ne pas utiliser le revêtement de nickel dans les matériaux au contact alimentaire.

La teneur en chrome total était limitée à 50 $\mu g/l$ dans le décret du 3 janvier 1989 modifié et ne change pas de valeur dans le décret du 20 décembre 2001 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine.

Le chrome, les chromates de zinc et chromates mixtes de Zn et K sont dans la catégorie 1 des substances cancérigènes de l'Union européenne. Les composés du Cr^{VI} se retrouvent également dans la catégorie 2 de la même liste pour les substances cancérigènes et mutagènes.

Comme le rappelle aussi le guide technique relatif aux métaux et alliages utilisés dans les matériaux au contact des aliments publié le 9 mars 2001 par le Conseil de l'Europe, il semble que les apports alimentaires en chrome d'origine anthropogénique restent toujours inférieurs aux apports journaliers recommandés. Ils ne posent donc pas de problème toxicologique.

4) MIGRATIONS DU CHROME ET DU NICKEL DANS L'EAU

Les connaissances scientifiques sur les conditions de migration du chrome et du nickel dans l'eau, en fonction du mode d'application sont encore insuffisantes.

Néanmoins, toutes les études concordent sur le fait que la migration de chrome est toujours très faible, alors que celle du nickel peut être importante et dans des cas extrêmes atteindre plusieurs mg/l dans le cas de contact direct et prolongé des parties nickelées avec l'eau.

En conséquence, il est nécessaire de réduire autant que possible le contact direct entre l'eau et les surfaces nickelées dans les réseaux de distribution d'eau. La valeur de 20% de la surface nickelée par rapport à la surface totale mouillée figurant dans une norme allemande (DIN 50930-6) semble un compromis acceptable entre le risque sanitaire et les contraintes technologiques. Cette tolérance ne concerne que les accessoires qui eux même ne représentent qu'une faible proportion de l'intégralité d'un réseau de distribution.

Toutefois, pour les accessoires en matière plastique (douches et douchettes) pour lesquels il n'existe pas d'autre solution qu'un revêtement de nickel par voie chimique, cette valeur peut être augmentée dans la mesure où le temps de contact est plus limité du fait de la vidange de l'accessoire après usage.