



AGENCE FRANÇAISE
DE SÉCURITÉ SANITAIRE
DES ALIMENTS

**Lignes directrices pour l'évaluation des
échangeurs d'ions utilisés pour le
traitement d'eau destinée à la
consommation humaine**

décembre 2009

saisines 2006-SA-0286 et 2006-SA-0350

Composition du groupe de travail

❖ Membres :

Mme Bénédicte WELTÉ – Présidente

Eau de Paris – Paris

Membre du Comité d'experts spécialisé «EAUX» de l'Afssa

Mme Christelle AUTUGELLE

CARSO – LYON

Personnalité compétente auprès de l'Afssa

M. Jean-Luc BOUDENNE

Université de Provence –CNRS / Laboratoire Chimie Provence - UMR6264

Membre du Comité d'experts spécialisé «EAUX» de l'Afssa

M. Paul CHAMBON

CARSO – LYON

Membre du Comité d'experts spécialisé «EAUX» de l'Afssa

M. Antoine MONTIEL

Président du Comité d'experts spécialisé «EAUX» de l'Afssa

M. Maxime PONTIÉ

Université d'Angers - Groupe analyses et procédés – ANGERS

Membre du Comité d'experts spécialisé «EAUX» de l'Afssa

M. Michel RUMEAU

Personnalité compétente auprès de l'Afssa

❖ Autre expert invité :

M. Alexandre FEIGENBAUM

Président du Comité d'experts spécialisé «Matériaux au contact des denrées alimentaires» de l'Afssa

❖ Représentantes Direction générale de la santé invitées :

Mme Sophie HÉRAULT

Ministère chargé de la santé - Direction générale de la santé - Bureau de la qualité des eaux - PARIS

Mme Aurélie THOUET

Ministère chargé de la santé - Direction générale de la santé - Bureau de la qualité des eaux – PARIS

❖ Coordination scientifique Afssa :

Mme Juliette HOSPITALIER-RIVILLON

Direction de l'évaluation des risques nutritionnels et sanitaires - Unité d'évaluation des risques liés à l'eau
- Afssa - MAISONS ALFORT

M. Rémi POIRIER

Direction de l'évaluation des risques nutritionnels et sanitaires - Unité d'évaluation des risques liés à l'eau
- Afssa -MAISONS ALFORT

❖ **Ont par ailleurs été auditionnés :**

ROHM & HASS

LANXESS

DOW Water Solutions

PUROLITE INTERNATIONAL

SOIA

Avant-propos

Sur proposition du Comité d'Experts Spécialisé « Eaux » (CES "Eaux"), l'Afssa s'est autosaisie le 3 octobre 2006, en vue de l'élaboration de lignes directrices pour l'évaluation des échangeurs d'ions utilisés pour le traitement d'eau destinée à la consommation humaine (saisine n° 2006-SA-0286). D'autre part, la Direction générale de la santé (DGS) a, par lettre en date du 7 décembre 2006, sollicité un appui scientifique et technique de l'Afssa pour la mise à jour des lignes directrices pour l'évaluation des procédés de traitement d'eau destinée à la consommation humaine mettant en œuvre des résines échangeuses d'ions (saisine n° 2006-SA-0350). Ces saisines concernaient :

- les conditions d'examen de la formulation chimique des résines échangeuses d'ions, qu'elles soient organiques ou minérales (liste des substances chimiques pouvant être utilisées pour la fabrication des résines, etc.) ;
- la qualité des produits utilisés pour la désinfection et la régénération des résines ;
- la nature des essais de migration à réaliser comprenant les conditions de mise en eau des résines et les paramètres à mesurer dans les eaux d'essais ;
- les critères d'acceptabilité des résines ;
- le cas échéant, les éléments d'évaluation de l'efficacité des procédés ou de sélectivité des résines ;
- tout autre élément méritant de faire l'objet d'une attention particulière lors de la mise en œuvre de résines échangeuses d'ions comme, par exemple, certaines conditions de mise en œuvre des procédés à recommander (vis-à-vis de la régénération ou de la désinfection des résines, de la qualité d'eau minimale à obtenir après traitement, etc.) notamment en cas d'utilisation par des particuliers de résines dans des réseaux à l'intérieur de bâtiments ;
- la nature des informations à fournir par les responsables de la mise sur le marché des résines aux utilisateurs éventuels de ces procédés (cf. avis du 6 juillet 2006 de la Commission de sécurité des consommateurs).

Un groupe de travail a été créé par décision de la directrice générale de l'Afssa le 5 décembre 2006 pour une durée de 18 mois et son mandat a été prolongé jusqu'en juin 2009. Deux rencontres avec les fabricants de résines échangeuses d'ions ont été organisées.

Une audition de fabricants de résines a eu lieu au début du mandat avec comme objectif de recueillir les problèmes pratiques qu'ils peuvent avoir rencontré pour constituer leurs dossiers afin d'obtenir un agrément.

A été prise en compte la parution de la norme Européenne NF EN 12873-3^a qui définit les conditions de mise en eau et de test des résines échangeuses d'ions en conditions dynamiques et les présentes lignes directrices définissent les modalités d'application de cette norme européenne en France.

L'efficacité des résines échangeuses d'ions étant dépendante des caractéristiques de la résine et de sa capacité d'échange précisées par le pétitionnaire, aucune expertise supplémentaire concernant l'efficacité des résines échangeuses d'ions n'a été réalisée.

Les travaux exposés dans le présent rapport ont donc porté exclusivement sur l'évaluation de l'innocuité sanitaire des échangeurs d'ions et sur les précautions de leur mise en œuvre.

Les conclusions du rapport du groupe de travail ont été présentées le 6 avril 2009 aux fabricants de résines échangeuses d'ions et le 7 avril 2009 aux experts du CES « Eaux ». Le rapport a été validé par le CES « Eaux » lors de la séance du 5 mai 2009.

^a Norme NF EN 12873-3 de juin 2006 : influence sur l'eau des matériaux destinés à entrer en contact avec l'eau destinée à la consommation humaine – influence de la migration – Partie 3 : Méthode d'essai des résines adsorbantes et échangeuses d'ions

Sommaire

	PAGE
COMPOSITION DU GROUPE DE TRAVAIL	2
1 GENERALITES SUR L'ECHANGE D'IONS ET UTILISATION DES ECHANGEURS D'IONS DANS LE TRAITEMENT D'EAU	12
1.1 L'ECHANGE D'IONS ET LES PRINCIPAUX TYPES DE RESINES ECHANGEUSES D'IONS	12
1.2 MISE EN ŒUVRE DES ECHANGEURS D'IONS	12
1.2.1 Cycle de fonctionnement d'un échangeur d'ions régénérable	12
1.2.2 Désinfection.....	13
1.3 EXEMPLES D'APPLICATIONS DES ECHANGEURS D'IONS DANS LE DOMAINE DE L'EAU	14
1.3.1 Adoucissement (permutation Ca^{2+}/Na^{+}).....	14
1.3.2 Décarbonatation (permutation $Ca(CO_3H)^+/H^+$).....	14
2 CONTEXTE REGLEMENTAIRE	16
2.1 CONDITIONS DE MISE SUR LE MARCHÉ ET D'UTILISATION DE PRODUITS ET PROCÉDES DE TRAITEMENT D'EAU DESTINÉE A LA CONSOMMATION HUMAINE.....	16
2.1.1 Mise sur la marché de produits et procédés de traitement d'eau destinée à la consommation humaine	16
2.1.2 Utilisation de produits et procédés de traitement d'eau de consommation humaine	17
2.1.3 Dispositions spécifiques et preuves de conformité relatives aux groupes de produits et procédés de traitement d'eau	17
2.2 DISPOSITIONS SPECIFIQUES RELATIVES AUX ECHANGEURS D'IONS POUR LE TRAITEMENT D'EAU DESTINÉE A LA CONSOMMATION HUMAINE.....	17
2.2.1 Dispositions en vigueur	17
2.2.2 Conditions de renouvellement des agréments	18
2.2.3 Un besoin d'actualisation de l'évaluation des échangeurs d'ions avant mise sur le marché.....	19
3 ÉVALUATION DE L'INNOCUITE SANITAIRE DES ECHANGEURS D'IONS	20
3.1 EXAMEN DE LA FORMULATION CHIMIQUE.....	20
3.1.1 Cas conduisant à un refus	20
3.1.2 Cas conduisant à la poursuite de l'évaluation.....	21
3.2 ESSAIS D'INERTIE	21
3.2.1 Le protocole existant.....	21
3.2.2 Proposition de protocole à mener sur les échantillons de résines échangeuses d'ions pour évaluer leur innocuité	25
3.2.3 Évaluation de l'innocuité des échangeurs d'ions minéraux (zéolithes, etc.).....	31
3.2.4 Évaluation de l'innocuité des autres échangeurs d'ions (membranes, etc.)	32
3.2.5 Méthodes d'analyses.....	33
3.2.6 Procédure de renouvellement d'agrément ou liée à un changement de formulation	34
4 PRECONISATIONS DE MISE EN ŒUVRE	35
4.1 PRECONISATIONS GENERALES.....	35
4.2 RISQUES LIÉS A L'EMPLOI DES RESINES ET PRECONISATIONS	35
4.2.1 Adoucissement	35
4.2.2 Décarbonatation	35
4.2.3 Dénitratation.....	36
4.2.4 Déminéralisation	36
4.3 PRODUITS POUVANT PERTURBER LE FONCTIONNEMENT DES RESINES.....	36
4.4 RENSEIGNEMENTS ET RECOMMANDATIONS A FOURNIR PAR LES INDUSTRIELS DANS LES NOTICES TECHNIQUES POUR LES UTILISATEURS	37
5 LIGNES DIRECTRICES POUR L'EXAMEN D'UNE DEMANDE D'UTILISATION D'UN ECHANGEUR D'IONS	38
6 RECOMMANDATIONS.....	40
ANNEXE A : GENERALITES SUR L'ECHANGE D'IONS ET APPLICATION AU TRAITEMENT D'EAU	41
1. L'ECHANGE D'IONS ET LES PRINCIPAUX TYPES DE RESINES ECHANGEUSES D'IONS.....	41
1.1. Notions d'échange et d'échangeur d'ions.....	41
1.2. Différents types et caractéristiques d'échangeurs d'ions organiques.....	41
1.3. Différents types et caractéristiques d'échangeurs minéraux d'ions.....	44
2. PROPRIETES DES ECHANGEURS D'IONS	47
2.1. Sélectivité	47

1.2.	<i>Coefficients de partage (ou de distribution)</i>	49
1.3.	<i>Permutation d'ions</i>	50
1.4.	<i>Cinétique d'échange</i>	51
ANNEXE B : POINT REGLEMENTAIRE SUR LES CONDITIONS DE MISE SUR LE MARCHE ET D'UTILISATION DE MATERIAUX ET OBJETS ENTRANT AU CONTACT D'EAU DESTINEE A LA CONSOMMATION HUMAINE.....		54
1.	DEFINITIONS	54
2.	MISE SUR LE MARCHE DE MATERIAUX ET OBJETS ENTRANT AU CONTACT D'EAU DESTINEE A LA CONSOMMATION HUMAINE..	54
3.	UTILISATION DE MATERIAUX ET OBJETS ENTRANT EN CONTACT AVEC L'EAU DESTINEE A LA CONSOMMATION HUMAINE	55
4.	DISPOSITIONS SPECIFIQUES RELATIVES AUX GROUPES DE MATERIAUX ET OBJETS	55
ANNEXE C : CONTENU DU DOSSIER QU'UN INDUSTRIEL DOIT FOURNIR A L'APPUI DE SA DEMANDE D'AUTORISATION.		57
ANNEXE D : LISTE DES COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS (ORGANO-HALOGENES OU NON ORGANO-HALOGENES) A ANALYSER A MINIMA		58
ANNEXE E : METHODE DE MESURE DE LA DEMANDE EN CHLORE		59
ANNEXE F : MODELE D'AGREMENT TYPE.....		60

Liste des figures

Figure 1 : Synoptique de réalisation de la norme T 90-601	24
Figure 2 : Synoptique de réalisation des essais selon la norme EN 12873-3 complété par les étapes 10 et suivantes	27
Figure 3 : Synoptique de réalisation de l'échantillon témoin	28
Figure 4 : Arbre décisionnel pour l'évaluation de l'innocuité des échangeurs d'ions	38

Liste des tableaux

Tableau I : Produits régénérants les plus utilisés	13
Tableau II : Types de désinfectants préconisés par les fabricants aujourd'hui.....	14
Tableau III : Critères d'acceptabilité pour les matériaux évalués selon la norme XP P 41-250	23
Tableau V : Synthèse des paramètres et critères retenus	30
Tableau VI : Synthèse des paramètres et critères retenus pour les échangeurs d'ions minéraux	32
Tableau VII : Méthodes d'analyse préconisées	33

Définitions et glossaire

Adoucissement : traitement permettant l'échange du calcium et du magnésium par du sodium.

Affinité – Coefficient de sélectivité : l'affinité d'une résine avec les différents ions définit sa sélectivité. Le coefficient de sélectivité (généralement noté α) dépend des interactions entre les ions (principalement liées à leur charge et à leur rayon ionique hydraté) et les groupements fonctionnels de la résine.

Attrition : usure mécanique des grains d'échangeurs d'ions au cours de leur utilisation.

Bed volume (ou volume de lit) : volume occupé par le lit (matériau granulaire).

Capacité d'échange : nombre de sites échangeurs en milli-équivalents (mEq) ou équivalents (Eq) par unité de masse (ou de volume) de résine (mEq/g, Eq/kg, Eq/L).

Clinoptilolite : zéolithe naturelle sélective, notamment des ions ammonium.

Co-courant : terme caractérisant un échangeur dans lequel le régénérant (ou l'eau de rinçage) percole au cours de la phase de régénération (ou de rinçage) dans le même sens que l'eau à traiter pendant la phase d'épuisement.

Coefficient de partage : rapport des concentrations, mesurées à l'équilibre, entre l'échangeur et l'eau pour un ion donné.

Constante d'échange : rapport des coefficients de partage des ions échangés, entre l'échangeur et l'eau, à l'équilibre.

Contre-courant : terme caractérisant un échangeur dans lequel le régénérant (ou l'eau de rinçage) percole, lors de la phase de régénération, dans le sens inverse de celui utilisé en phase d'épuisement.

Cycle : série des opérations menées sur un échangeur à partir d'un certain état jusqu'au retour à un état identique. Un cycle de fonctionnement d'un échangeur correspond à une phase d'épuisement puis à une phase de régénération. Dans la pratique, le terme de cycle est souvent employé pour la seule phase d'épuisement.

Cycle chlorure : cycle d'échange d'anions dans lequel le matériau est régénéré avec du chlorure de sodium et durant lequel tous les anions de l'eau sont éliminés par échange avec des ions Cl^- .

Cycle hydrogène : cycle d'échange de cations dans lequel le matériau est régénéré avec de l'acide et tous les cations de l'eau sont éliminés par échange avec des ions H^+ .

Cycle hydroxyde : cycle d'échange d'anions dans lequel le matériau est régénéré avec une base et tous les anions de l'eau sont éliminés par échange avec des ions OH^- .

Cycle sodium : cycle d'échange de cations dans lequel le matériau est régénéré avec du chlorure de sodium et tous les cations de l'eau sont éliminés par échange avec des ions Na^+ .

Déplacement : élimination d'un ion fixé sur la résine par un ion ayant une d'affinité plus élevée (échange « stœchiométrique »).

Eau d'essai : eau mise en contact avec les échantillons d'échangeurs d'ions lors des essais de migration.

Eau témoin : eau mise en contact uniquement avec le banc d'essai utilisé pour les essais de migration mais sans contact avec l'échangeur.

Échangeur d'ions : matériau granulaire insoluble, organique ou minéral comportant dans sa structure des groupements fonctionnels échangeurs de cations ou d'anions et susceptible de permuter des ions dans le liquide avec lequel il est en contact. Cette permutation permet de modifier la composition du liquide objet du traitement.

Élution : élimination d'un ion fixé sur la résine par un ion ayant une affinité plus faible, mais à forte concentration.

Épuisement : phase pendant laquelle les ions à éliminer sont fixés par l'échangeur pendant que le liquide à traiter percole à travers le lit d'échangeur. Cette phase correspond à la période de production de l'échangeur.

Expansion (ou soulèvement) : augmentation de la hauteur du lit de résine sous la force du flux injecté à contre-courant. On l'exprime sous forme d'un taux d'expansion en pourcentage (%) : Hauteur du lit expansé / Hauteur du lit au repos.

Formulation : dans le cas d'un matériau organique ou minéral, la formulation comprend l'ensemble des substances chimiques, y compris les préparations commerciales, entrant dans la composition (qualitative et quantitative) initiale du matériau et celles utilisées au cours du processus de fabrication jusqu'à obtention du produit fini.

Fuite ou fuite ionique ou percement : apparition dans l'eau traitée de l'ion devant être fixé sur l'échangeur.

Front de permutaton : évolution de la saturation dans le cas d'un déplacement (épuisement).

Listes positives de référence : listes des substances chimiques pouvant être utilisées pour la fabrication d'un matériau ou d'un objet entrant au contact d'eau destinée à la consommation humaine. Les substances ne figurant pas sur une de ces listes ne doivent pas être utilisées.

Lit : volume de matériau échangeur d'ions mis dans une colonne.

Matériau : composant d'un produit fini constitué d'une pièce élémentaire n'ayant pas de fonction de traitement de l'eau. Il est caractérisé par son appellation commerciale et sa désignation normative dans le cas des matériaux métalliques et minéraux, ou par son appellation commerciale et sa formulation pour les matériaux organiques (polymères organiques, élastomères à base de caoutchouc ou de silicones, etc.).

Migration : processus de transfert d'une substance de l'élément à tester dans l'eau.

Permutation : échange stœchiométrique d'un ion par un autre, entre l'échangeur et la solution.

Résine : terme générique désignant les matériaux organiques granulaires utilisés en échange d'ions.

Régénération : opération effectuée sur un échangeur d'ions saturé pour lui rendre son état initial en faisant circuler sur l'échangeur, à co-courant ou à contre-courant, une solution appropriée.

Régénérant : réactif utilisé pour assurer la régénération.

Saumure : solution concentrée en sels ayant une concentration supérieure à 3,5 % en masse, c'est-à-dire plus concentrée que l'eau de mer. À titre d'exemple, le chlorure de sodium est employé pour la régénération des échangeurs d'ions en adoucissement.

Zéolithe : terme générique désignant des silicoaluminates utilisés comme échangeurs d'ions.

Abréviations

ACS : Attestation de Conformité Sanitaire

AESA : Autorité Européenne de Sécurité des Aliments

AFNOR : Agence française de normalisation

AFSSA : Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments

BV : Bed Volume (ou volume de lit)

CG/SM : Chromatographie en phase Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse

CL/SM : Chromatographie en phase Liquide couplée à la Spectrométrie de Masse

CODB : Carbone Organique Dissous Bioéliminable

COT : Carbone Organique Total

CSA : Comité Scientifique sur l'Alimentation

CSHPF : Conseil Supérieur d'Hygiène Publique de France

CSP : Code de la Santé Publique

DVB : Divinylbenzène

EN : Norme Européenne

EVV : Éthylvinylbenzène

ICP-AES : Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (spectrométrie d'émission atomique à source plasma à couplage inductif)

ICP-MS : Inductively Coupled Plasma – Mass spectrometry (spectrométrie de masse à source plasma à couplage inductif)

IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry

IZA : Association Internationale des Zéolithes

LMS : Limite de migration spécifique dans la denrée alimentaire ou le liquide simulateur

NF : Norme Française

pH : potentiel Hydrogène

Introduction

L'eau destinée à la consommation humaine est un aliment vital. À ce titre elle doit être distribuée en continu, en quantité suffisante, et présenter la meilleure qualité possible. Elle peut être consommée par l'ensemble de la population et fait l'objet de traitements spécifiques de potabilisation qui évoluent au fil des innovations. Ces innovations permettent de répondre à des problèmes sanitaires ou techniques, mais il est nécessaire de s'assurer de leur efficacité et de leur innocuité sanitaire en vérifiant qu'elles ne dégradent pas les qualités organoleptiques, chimiques et/ou microbiologiques de l'eau.

Les résines échangeuses d'ions sont utilisées depuis longtemps en traitement de potabilisation de l'eau et les premiers agréments de leur usage pour le traitement de l'eau destinée à la consommation humaine ont été délivrés par le ministère en charge de la santé dans les années 1990. Elles sont également de plus en plus utilisées dans les parties privées des réseaux de distribution des habitations. Les procédés les plus connus mettant en œuvre des échangeurs d'ions sont l'adoucissement, la décarbonatation et la dénitratation. D'autres échangeurs spécifiques permettant, par exemple, d'éliminer le bore ont été développés.

Actuellement les dispositions réglementaires concernant les résines échangeuses d'ions sont précisées dans deux circulaires de 1985^a et 1987^b. L'arrêté du 29 mai 1997 modifié^c fixe dans son annexe IV les constituants autorisés pour leur fabrication. Les essais d'innocuité sanitaire des résines échangeuses d'ions, réalisés en condition statique, dérivent de ceux utilisés pour évaluer l'innocuité sanitaire des matériaux constitutifs des canalisations, réservoirs et joints.

Depuis sa création, l'Afssa a en charge l'évaluation scientifique et technique des dossiers de demande d'autorisation de mise sur le marché des produits et procédés de traitement utilisés pour l'eau destinée à la consommation humaine en France. Avec la révision des articles R.1321-1 et suivants du code de la santé publique, l'évaluation de l'innocuité sanitaire et de l'efficacité des produits et procédés de traitement innovants se base sur un dossier comportant les éléments définis dans l'arrêté du 17 août 2007^d modifié. Avec l'expérience accumulée sur les demandes d'agrément des échangeurs d'ions, l'Afssa propose dans le présent rapport des lignes directrices pour leur évaluation. À cette fin, elle a créé un groupe de travail chargé d'améliorer les dispositions actuelles, de les adapter au contexte européen et d'actualiser la procédure au regard des éléments scientifiques et analytiques actuels.

Le présent rapport précise les conditions d'évaluation de l'innocuité sanitaire des échangeurs d'ions. Leur application doit permettre désormais de ne requérir l'avis de l'Afssa que pour les dossiers présentant une spécificité ou une complexité particulières. Elle devrait également faciliter la mise sur le marché des échangeurs d'ions utilisés pour le traitement d'eau destinée à la consommation humaine en maintenant un niveau de sécurité sanitaire élevé.

^a Circulaire DGS/DGE/1.D./1135 du 23 juillet 1985 relative à l'emploi de résines échangeuses d'anions pour le traitement des eaux destinées à la consommation humaine.

^b Circulaire DGS/SP5546/10041 du 27 mai 1987 relative à l'emploi de résines échangeuses de cations pour le traitement des eaux destinées à la consommation humaine.

^c 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

^d Arrêté du 17 août 2007 relatif à la constitution du dossier de demande de mise sur le marché d'un produit ou d'un procédé de traitement d'eau destinée à la consommation humaine (modifié par l'arrêté du 4 juin 2009).

1 Généralités sur l'échange d'ions et utilisation des échangeurs d'ions dans le traitement d'eau

1.1 L'échange d'ions et les principaux types de résines échangeuses d'ions

Un échangeur d'ions est un matériau granulaire organique ou minéral insoluble sur lequel sont fixés des groupements fonctionnels échangeurs d'ions. L'échange d'ions consiste alors à remplacer par permutation les ions présents dans la solution au contact du support de traitement par ceux fixés sur les groupements fonctionnels. Cette permutation permet de modifier la composition du liquide au contact de l'échangeur et de réaliser ainsi le traitement.

Il existe différents types d'échangeurs, les plus répandus à l'échelle industrielle étant les résines de synthèse qui sont, suivant leur nature, utilisées pour différents traitements comme l'adoucissement, la décarbonatation, la déminéralisation ou l'élimination d'ions NH_4^+ .

D'une manière générale, les échangeurs d'ions sont caractérisés par :

- leur sélectivité, c'est-à-dire les affinités relatives de différents ions pour le support de traitement,
- leur coefficient de partage, c'est-à-dire le rapport des concentrations à l'équilibre, entre l'échangeur et l'eau, pour un ion donné.

Des informations plus précises sur les différents types d'échangeurs d'ions, leurs principes de fonctionnement et leurs caractéristiques sont présentées en annexe A.

1.2 Mise en œuvre des échangeurs d'ions

Lorsqu'un échangeur d'ions est épuisé ou saturé, sa capacité de fixation devient nulle. Il convient alors de remettre l'échangeur d'ions sous sa forme ionique originelle afin qu'il puisse être réutilisé pour un nouveau cycle : c'est la séquence de régénération. Cette dernière consiste à faire déplacer les équilibres chimiques en apportant une forte concentration de l'ion qui sera échangé au cycle suivant (Na^+ , OH^- , H^+ , Cl^-). À cette fin un produit chimique porteur de cet ion est utilisé, il est appelé régénérant ou réactif de régénération (le chlorure de sodium pour Na^+ et Cl^- , un acide minéral pour H^+ , la soude caustique pour OH^-).

1.2.1 Cycle de fonctionnement d'un échangeur d'ions régénérable

Le cycle de fonctionnement d'un échangeur d'ions se déroule en 4 phases :

- **la saturation (phase de production : phase utile)** : la solution passe à travers le lit de l'échangeur (courant descendant) jusqu'à saturer ce dernier. Au point de percement (lorsque la valeur limite de la fuite est atteinte), la phase de production est arrêtée.
- **le soulèvement** : cette phase permet d'éliminer les particules qui ont pu se déposer à la surface du lit à l'aide d'un courant d'eau ascendant.
- **la régénération** : elle se fait par introduction de la solution régénérante par percolation (ascendante dans le cas d'un contre-courant ; descendante dans le cas d'un co-courant). Suivant les types d'échangeurs et les ions échangés, le processus de régénération fera appel à une élution ou à un déplacement. Le tableau I donne la liste des produits régénérants les plus utilisés.
- **le rinçage** : pendant cette phase, l'excès de régénérant présent dans l'eau est éliminé à faible débit jusqu'à ce que la résine ne contienne plus que de faibles traces de régénérant : c'est la phase de rinçage lent. Puis intervient une étape de rinçage rapide à débit plus élevé de façon à éliminer les dernières traces de régénérant.

Tableau I : Produits régénérants les plus utilisés

	Chlorure de sodium	Acide chlorhydrique	Acide sulfurique	Soude	Acide carbonique
Formule	NaCl	HCl	H ₂ SO ₄	NaOH	H ₂ CO ₃
Masse molaire	58,5	36,5	96	40	62
Formes disponibles	Pastilles	Solution	Solution	Pastilles Lessive de soude	Gaz dissous dans l'eau
Solubilité dans l'eau	306 g/L à 20° C	33 à 35 % HCl soit 380 à 410 g/L	92 à 98 % soit 1,7 à 1,8 kg/L	800 g/L (en paillettes)	Solution dans l'eau en fonction de la pression
Emploi avec les échangeurs d'ions	Résines cationiques fortes en Na ⁺ anioniques fortes en Cl ⁻	Résines cationiques fortes en H ⁺ cationiques faibles	Résines cationiques fortes en H ⁺ (Risque précipitation de CaSO ₄)	Résines anioniques fortes en OH ⁻ anioniques faibles	Résines cationiques faibles
Observations	Sel neutre : utilisation non dangereuse	Acide fumant Vapeurs corrosives Utilisation dangereuse	Acide très dangereux Forte élévation de température à la dissolution	Base très dangereuse	Acide faible peu dangereux
Utilisation	Utilisation à domicile et industrielle	Utilisation industrielle	Utilisation industrielle	Utilisation industrielle	Utilisation industrielle
Norme de pureté	NF EN 973	NF EN 939	NF EN 899	NF EN 896	NF EN 936

1.2.2 Désinfection

Les échangeurs d'ions sont susceptibles de retenir des particules en suspension présentes dans l'eau qui les traversent. Ils sont, de plus, des supports susceptibles d'être colonisés par des bactéries. Ainsi, en cas de passage d'une eau contaminée sur un échangeur d'ions, celui-ci peut retenir temporairement des micro-organismes dont certains peuvent coloniser les surfaces pour constituer un biofilm.

Dans les conditions d'exploitation ces micro-organismes peuvent perturber le fonctionnement des échangeurs par des phénomènes de colmatage. Cependant, les conditions de régénération et les propriétés physico-chimiques des produits régénérants (milieu très acide ou très alcalin) permettent de limiter les développements bactériens

Un arrêt prolongé d'un échangeur d'ions favorise les développements bactériens. Il est donc nécessaire, après un épisode de contamination du réseau ou après un arrêt prolongé de désinfecter les échangeurs d'ions. Toutefois, en cas de contamination du réseau par *Cryptosporidium*, l'efficacité de la désinfection n'est pas

démontrée et l’Afssa recommande le changement ou la régénération, pendant au moins un cycle, de la résine avant d’utiliser l’eau traitée^e.

En cas de désinfection, les fabricants d’échangeurs d’ions préconisent généralement la réalisation conjointe d’une régénération. Le tableau II précise les produits désinfectants actuellement préconisés.

Tableau II : Types de désinfectants préconisés par les fabricants aujourd’hui

	Peroxyde d’hydrogène	Acide peracétique	Hypochlorite de sodium	Hypochlorite de calcium	Hypochlorite obtenu par électrolyse d’une solution de NaCl
Formulation	H ₂ O ₂	CH ₃ -COOOH	NaClO	Ca (ClO) ₂	NaClO
Masse molaire	34	76,1	74,5	142,99	74,5
Formes disponibles	Solution	Solution (toujours vendu en mélange avec de l’acide acétique et de l’eau oxygénée)	Solution de 36 à 50 degrés chlorométrique	Granulés	Solution
Norme de pureté	EN 902	Pas de norme spécifique	NF EN 901	NF EN 900	NF EN 973 Norme de pureté du chlorure de sodium

1.3 Exemples d’applications des échangeurs d’ions dans le domaine de l’eau

1.3.1 Adoucissement (permutation Ca²⁺/Na⁺)

L’adoucissement est l’application la plus courante pour le traitement des eaux destinées à la consommation humaine. Elle consiste généralement à remplacer les ions alcalino-terreux (Ca²⁺, Mg²⁺), par des ions alcalins (Na⁺). En effet, les ions alcalino-terreux provoquent les désactivations des lessives et savons par complexation et l’entartrage des chaudières par précipitation des carbonates.

L’adoucissement est réalisé sur une résine acide forte sous forme Na⁺ selon l’équilibre :



Dans cet équilibre l’indice (r) marque l’ion fixé sur la résine et l’indice (s) celui en solution. Lorsque l’équilibre est déplacé vers la droite et les ions Ca²⁺ se fixent sur la résine alors que les ions Na⁺ passent en solution.

Pour régénérer la résine, l’équilibre doit être déplacé vers la gauche et cela nécessite d’utiliser une solution saturée en sodium.

1.3.2 Décarbonatation (permutation Ca (CO₃H)⁺/H⁺)

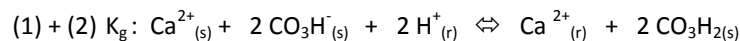
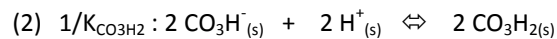
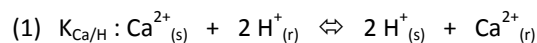
Sur les résines acides faibles (carboxyliques, etc.), les liaisons avec les ions sont covalentes et non pas électrostatiques comme avec les résines acides fortes (sulfoniques). Si les liaisons électrostatiques n’ont pas de distance bien définie, il n’en est pas de même pour les liaisons covalentes. De ce fait, un ion divalent comme

^e Appui scientifique et technique de l’AFSSA du 19 août 2009 relatif aux risques sanitaires liés à l’utilisation d’adoucisseurs et de préparateurs collectifs et individuels d’eau chaude lors d’une contamination du réseau par *Cryptosporidium* (N° 2003-SA-0337)

Ca^{2+} , mobilisera 2 liaisons sur une résine sulfonique, mais ne pourra pas le faire avec une résine carboxylique^f. Il en résulte que sur une résine carboxylique, l'ion Ca^{2+} se fixe sur un seul site en entraînant avec lui un anion, le plus généralement CO_3H^- , qui est l'anion le plus courant dans les eaux dures. C'est donc le complexe $\text{Ca}(\text{CO}_3\text{H})^+$, qui se fixe sur la résine. En même temps qu'un adoucissement il est donc effectué une décarbonatation.

Sur une résine acide faible, les ions H^+ sont mieux fixés que les ions Ca^{2+} . Ainsi la régénération d'une résine carboxylique par un acide fort est très facile puisqu'il s'agit d'un déplacement et qu'aucun excès d'acide n'est nécessaire, contrairement à la régénération d'une résine sulfonique par les ions Na^+ qui présentent une moindre affinité que Ca^{2+} . Dans ce cas, il s'agit d'une élution. En ce qui concerne la fixation, elle ne devrait normalement pas se faire en l'absence d'un déplacement d'équilibre dû à la présence de la base faible CO_3H^- .

Il faut considérer les équilibres suivants avec l'indice (s) correspondant aux ions en solution et l'indice (r) aux ions fixés sur la résine :



La constante d'échange $K_{\text{Ca/H}}$ est de l'ordre de 10^{-3} (log négatif), c'est-à-dire que l'équation (1) est normalement déplacée vers la gauche et que les ions Ca^{2+} sont beaucoup moins bien fixés que les ions H^+ . Cependant la constante globale K_g est égale à $K_{\text{Ca/H}} / K_{\text{CO}_3\text{H}_2}$ c'est-à-dire environ à $10^{-3} / 10^{-6,4}$ (log positif) et que l'équation (1) + (2) est déplacée vers la droite et la fixation de Ca^{2+} est très importante (supérieure à 99,9%).

Il en résulte que la fixation de Ca^{2+} sur une résine carboxylique ne peut se produire qu'en présence de CO_3H^- , ce qui est souvent le cas pour les eaux dures naturelles, avec une élimination de la dureté temporaire.

^f Il faudrait pour cela que les distances de liaison correspondent exactement à la distance entre 2 sites actifs, ce qui n'est pas le cas.

2 Contexte réglementaire

La mise sur le marché des produits et procédés de traitement d'eau destinée à la consommation humaine d'une part et leur utilisation dans les installations fixes de production et distribution d'eau d'autre part sont soumises à des dispositions réglementaires. Les échangeurs d'ions utilisés pour le traitement d'eau destinée à la consommation humaine sont concernés par ces dispositions.

En outre, tous les matériaux et objets utilisés dans le cadre de la mise en œuvre des échangeurs d'ions destinés au traitement d'eau destinée à la consommation humaine doivent être conformes aux exigences réglementaires en vigueur. Un point sur cette réglementation figure en annexe B.

2.1 Conditions de mise sur le marché et d'utilisation de produits et procédés de traitement d'eau destinée à la consommation humaine

2.1.1 Mise sur le marché de produits et procédés de traitement d'eau destinée à la consommation humaine

Comme pour les matériaux et objets entrant en contact d'eau destinée à la consommation humaine et conformément aux dispositions du code de la consommation^g, il appartient à tout responsable de la mise sur le marché de produits de s'assurer que ceux-ci sont propres à l'usage qui en sera fait, qu'ils respectent les prescriptions en vigueur et qu'ils ne sont pas susceptibles de constituer un danger pour la santé des consommateurs.

Conformément aux dispositions de l'article R.1321-50 du code de la santé publique (CSP), « *les produits et procédés de traitement mis sur le marché et destinés au traitement de l'eau destinée à la consommation humaine doivent, dans les conditions normales ou prévisibles de leur emploi, être conformes à des dispositions spécifiques définies par arrêté du ministre chargé de la santé visant à ce que :*

- *ils ne soient pas susceptibles, intrinsèquement ou par l'intermédiaire de leurs résidus, de présenter directement ou indirectement un danger pour la santé humaine ou d'entraîner une altération de la composition de l'eau définie par référence à des valeurs fixées par cet arrêté ;*
- *ils soient suffisamment efficaces.»*

Des arrêtés, pris en application des articles R.1321-50-I et II du CSP, devront fixer les dispositions spécifiques applicables aux produits et procédés de traitement, selon les groupes auxquels ils appartiennent et leurs usages. Ces arrêtés devront également fixer les conditions d'attestation du respect de ces dispositions, attestation qui pourra être produite, selon les groupes et les usages :

- soit par le responsable de la première mise sur le marché ;
- soit par un laboratoire habilité par le ministre chargé de la santé^h en application de l'article R*.1321-52 du CSP.

Toutefois, dans le cas où une personne morale souhaite mettre sur le marché un produit ou un procédé de traitement ne correspondant pas à un groupe ou à un usage prévus en application de l'article R.1321-50-I du CSP, cette dernière doit se conformer aux dispositions de l'article R.1321-50-IV dudit code qui correspond aux produits ou procédés dits «innovants», ne satisfaisant pas à l'obligation générale de conformité et pouvant nécessiter un niveau d'expertise et de sécurité sanitaire élevé. Cette personne doit alors adresser au ministère en charge de la santé un dossier comportant les preuves de l'innocuité et de l'efficacité du produit ou du procédé. Pour être recevable, le dossier doit comprendre les informations indiquées dans l'arrêté du 17 août 2007 modifié^d. Ces preuves doivent être fournies par le responsable de la première mise sur le marché du produit ou procédé. Sur sollicitation du ministère en charge de la santé et sur la base du dossier qui lui est

^g Articles L.121-1 et L.212-1 du code de la consommation

^h Liste des laboratoires habilités disponible sur le site Internet du ministère de la santé : www.sante.gouv.fr/html/dossiers/eaux_alimentation/materiaux/liste_lab0.pdf

adressé, l'Afssa donne un avis sur les preuves d'innocuité et d'efficacité fournies. En l'absence d'avis favorable de l'Afssa, la mise sur le marché du produit ou du procédé de traitement de l'eau est interdite.

2.1.2 Utilisation de produits et procédés de traitement d'eau de consommation humaine

L'article R.1321-51 du CSP stipule que « *la personne responsable de la production, de la distribution ou du conditionnement d'une eau, autre que « l'eau de source », utilise des produits et procédés de traitement d'eau destinée à la consommation humaine, conformes aux dispositions de l'article R. 1321-50. Pour « l'eau de source », les dispositions applicables sont celles de l'article R. 1321-85 ».*

Tout responsable de la mise sur le marché d'un produit ou procédé de traitement d'eau potable doit donc :

- proposer des produits ou procédés respectant les dispositions spécifiques fixées réglementairement pour le groupe de produits ou procédés auquel il appartient ;
- s'assurer, préalablement à la mise sur le marché, du respect des dispositions spécifiques le concernant ;
- adresser à l'administration et tenir à disposition de ses clients les preuves de l'innocuité sanitaire du produit ou procédé, attestant le respect des dispositions spécifiques.

Les dispositions du CSP s'appliquent, chacun pour ce qui le concerne :

- aux fabricants mettant sur le marché des produits ou procédés de traitement d'eau potable ainsi qu'aux opérateurs (revendeurs, assembleurs, etc.) ;
- aux personnes responsables de la production, de la distribution et du conditionnement d'eau.

Ces dispositions s'appliquent à tous les produits et procédés utilisés, ou susceptibles de l'être, pour le traitement d'eau destinée à la consommation humaine :

- dans les réseaux de distribution publique, depuis le point de captage de l'eau dans le milieu naturel jusqu'aux points de branchement des abonnés (incluant les bassins de stockage) ;
- dans les réseaux à l'intérieur des bâtiments, y compris dans les réseaux d'eau chaude sanitaire.

2.1.3 Dispositions spécifiques et preuves de conformité relatives aux groupes de produits et procédés de traitement d'eau

À ce jour de nombreux groupes de produits et procédés de traitement de l'eau destinée à la consommation humaine sont identifiés. Dans l'attente de la publication des arrêtés cités à l'article R. 1321-50 du CSP, les dispositions spécifiques à respecter pour certains groupes de produits et procédés de traitement sont définies dans des circulaires, notamment dans la circulaire DGS/VS4 n°2000-166 du 28 mars 2000 relative aux produits et procédés de traitement d'eau destinée à la consommation humaine.

2.2 Dispositions spécifiques relatives aux échangeurs d'ions pour le traitement d'eau destinée à la consommation humaine

2.2.1 Dispositions en vigueur

La technologie de traitement de l'eau basée sur l'échange d'ions est utilisée depuis très longtemps et leur mise sur le marché pour le traitement d'eau destinée à la consommation humaine relève des dispositions de l'article R.1321-50 du CSP.

La procédure d'évaluation de l'innocuité sanitaire est basée sur une procédure adaptée de celles utilisées pour tester les matériaux en contact avec l'eau (XP P 41-250ⁱ). Elle est réalisée sur la base d'une demande d'agrément de la résine, adressée par le responsable de la mise sur le marché au ministre chargé de la santé, accompagnée d'un dossier technique dont le contenu est précisé dans les circulaires du 23 juillet 1985 et du 27 mai 1987 précitées. L'évaluation de ces dossiers est confiée à l'Afssa, conformément aux dispositions de la

ⁱ Norme XP P 41-250-1 effet des matériaux sur la qualité des eaux destinées à la consommation humaine – Matériaux organiques – Partie1 de décembre 2001 : Méthode de mesure des paramètres organoleptiques et physico-chimiques ; Partie2 de décembre 2001 : Méthode de mesure des micropolluants minéraux et organiques ; Partie 3 d'avril 2003 : Méthode de mesure de cytotoxicité

circulaire du 30 décembre 2003^j. Depuis sa création, l’Afssa a rendu 43 avis dont 27 favorables et s’est prononcée sur 37 résines échangeuses d’ions.

Un dossier de demande d’agrément comporte :

- l’examen, réalisé par un laboratoire habilité par le ministère chargé de la santé, de la formulation chimique (composition et constitution) des matériaux entrant dans la fabrication du support de traitement. Cet examen est réalisé dans les mêmes conditions que celles fixées pour les matériaux entrant au contact d'eau destinée à la consommation humaine, considérant notamment que les résines échangeuses d'ions sont actuellement couvertes par les dispositions de l'arrêté du 29 mai 1997 modifié.
- Les résultats des essais de migration réalisés par un laboratoire habilité par le ministère chargé de la santé suivant deux protocoles d’essai :
 - o le protocole de vérification de l’inertie des matériaux organiques placés au contact des eaux destinées à la consommation humaine qui a été adapté aux spécificités des résines échangeuses d’ions. Ce protocole est défini dans les normes d’essais XP P 41-250 (parties 1, 2 et 3) précitées et complété par la mesure de leur teneur résiduelle en DVB et EVB dans la résine et dans l’eau de migration, si ces substances apparaissent dans la formulation de la résine,
 - o le protocole utilisé pour la réalisation d’essai de profil d’élution du COT, en semi-dynamique défini par la norme T 90-601^k.

Ces essais de migration sont réalisés dans les conditions d’utilisation préconisées par le fabricant de l’échangeur d’ions et visent à évaluer notamment :

- les éventuelles interactions entre la résine et l’eau à traiter d’une part, entre la résine et les produits de régénération et/ou de désinfection utilisés pour la mise en œuvre de la résine d’autre part ;
- l’adéquation des procédures de rinçage pour l’élimination de l’ensemble des solutions utilisées.

Les essais sont réalisés en conditions statiques non représentatives des conditions de mise en œuvre des échangeurs d’ions qui sont toujours des conditions dynamiques. De plus, les volumes de résine utilisés pour les tests ont été adaptés empiriquement en fonction des essais et la surface d’échange varie en fonction de la granulométrie de la résine.

2.2.2 Conditions de renouvellement des agréments

Selon les lignes directrices établies par le CSHPF pour les demandes de renouvellement de l’agrément d’une résine échangeuse d’ions et si aucune modification relative :

- à la composition de la résine,
- aux produits de régénération et/ou désinfection préconisés,
- aux procédures de rinçage,

n’est intervenue depuis la date d’obtention de l’agrément, une procédure allégée est appliquée pour renouveler l’agrément après cinq ans. Seuls les essais suivants sont réalisés par un laboratoire habilité par le ministère chargé de la santé :

- profil d’élution du COT,
- mesure de la teneur résiduelle en DVB et EVB dans la résine et dans l’eau de migration, si ces substances apparaissent dans la formulation de la résine.

En cas de modification de la composition de la résine, des produits de régénération ou de rinçage, la procédure doit être refaite dans son intégralité.

^j Circulaire DGS/SD7A/2003/633 du 30 décembre 2003 relative à l’application des articles R. 1321-1 et suivant du code de la santé publique concernant les eaux destinées à la consommation humaine, à l’exclusion des eaux minérales naturelles

^k Norme T 90-601 de décembre 1988 : Traitement des eaux – Résines échangeuses d’ions – essai de relargage du carbone organique total

2.2.3 Un besoin d'actualisation de l'évaluation des échangeurs d'ions avant mise sur le marché

La procédure utilisée n'est plus adaptée au contexte actuel. Elle doit être actualisée à la lumière de l'expérience acquise depuis les années 1980 et des éléments suivants :

- le protocole d'essais des résines mis en œuvre actuellement par les laboratoires habilités par le ministère chargé de la santé pour vérifier la conformité sanitaire des résines n'est pas celui pris en compte par la norme européenne en vigueur NF-EN 12873-3 citée en introduction;
- parmi les paramètres suivis actuellement lors des essais de migration (mesurés dans les eaux d'essais), certains ne sont plus pertinents ou leur interprétation doit être revue.

L'objet du présent document est d'identifier les éléments scientifiques nécessaires pour vérifier l'innocuité et l'efficacité des échangeurs d'ions.

Sur cette base, les laboratoires habilités par le ministère en charge de la santé pourront statuer sur les demandes d'agrément des échangeurs d'ions.

Par contre, les dossiers établis pour l'évaluation des échangeurs d'ions minéraux tels que les zéolites et pour les échangeurs d'ions innovants, notamment ceux à base de nanoparticules ou utilisant des nanotechnologies, continueront à être évalués au cas par cas par l'Afssa en s'inspirant de la procédure décrite dans le présent rapport.

Les laboratoires habilités pour la réalisation des essais et pour statuer sur les demandes d'agrément des résines échangeuses d'ions utilisées pour la production d'eau destinée à la consommation humaine doivent répondre aux exigences de l'arrêté du 18 août 2009 relatif aux conditions d'habilitation des laboratoires en application de l'article R.* 1321-52 du CSP.

3 Évaluation de l'innocuité sanitaire des échangeurs d'ions

L'évaluation de l'innocuité sanitaire d'un échangeur d'ions doit reposer sur :

- l'examen de la conformité de sa formulation,
- la réalisation d'essais de migration sur l'échangeur d'ions,
- la comparaison des résultats de ces essais aux critères d'acceptabilité.

3.1 Examen de la formulation chimique

Le pétitionnaire doit adresser au laboratoire habilité par le ministère chargé de la santé en charge de l'évaluation de l'innocuité sanitaire de l'échangeur d'ions la liste détaillée de la totalité des substances chimiques entrant dans la fabrication de cet échangeur et préciser notamment le pourcentage massique de chaque substance comme indiqué en annexe C (n°CAS, pureté, etc.).

Cette liste déclarée de substances est comparée :

- aux listes positives présentées dans l'annexe IV de l'arrêté du 29 mai 1997 modifié précité,
- aux listes positives figurant dans le rapport et l'avis de l'Afssa du 14 septembre 2007¹.

De plus, si la liste comporte les substances DVB et EVB, le laboratoire devra vérifier le respect des quantités maximales de ces substances, conformément aux limites définies dans l'arrêté du 19 octobre 2006^m.

Le groupe de travail propose de faire évoluer l'examen de la formulation en ouvrant la possibilité de réaliser des essais de migration dans le cas où des substances connues mais ne figurant pas sur les listes positives représentent moins de 1% de la masse sèche de la résine (produit fini).

3.1.1 Cas conduisant à un refus

L'examen de la formulation chimique de l'échangeur d'ions est non conforme si :

- une ou plusieurs substances entrant dans la formulation de l'échangeur ne figurent pas sur les listes positives précitées et que l'une au moins dépasse 1 % de la masse sèche de la résine (produit fini),
- une ou plusieurs substances déclarées figurent dans les listes positives précitées mais dépassent les restrictions et/ou spécifications (adaptées à l'eau) qui leur sont associées (par exemple pour DVB et EVB).

Dans ces cas les essais de migration ne peuvent pas être réalisés et l'échangeur ne peut pas être mis sur le marché pour le traitement de l'eau destinée à la consommation humaine.

¹ Avis n°2006-SA-0291 et rapport du 14 septembre 2007 sur les listes positives de substances entrant dans la composition des matériaux au contact de l'eau destinée à la consommation humaine

^m Arrêté du 19 octobre 2006 modifiant l'arrêté du 2 janvier 2003 relatif aux matériaux et objets en matière plastique mis ou destinés à être mis au contact des denrées, produits et boissons alimentaires.

3.1.2 Cas conduisant à la poursuite de l'évaluation

L'évaluation de l'innocuité se poursuit et les essais de migration peuvent être réalisés dans deux situations. L'examen de la formulation est réalisé au maximum tous les 5 ans pour le renouvellement de l'agrément d'un échangeur d'ions.

Situation 1 : L'examen de la formulation chimique de l'échangeur d'ions est conforme :

- toutes les substances déclarées figurent dans les listes positives précitées et respectent les restrictions et/ou spécifications (adaptées à l'eau) qui leur sont associées,
- le cas échéant (pour les résines fabriquées à partir de DVB), les restrictions et/ou spécifications (adaptées à l'eau) de DVB et d'EVB sont respectées.

Situation 2 : L'examen de la formulation chimique de l'échangeur d'ions met en évidence une ou plusieurs substances déclarées ne figurant pas dans les listes positives précitées :

- Les substances non inscrites ne dépassent pas individuellement 1 % de la masse sèche de la résine (produit fini). Cela correspond au taux d'impureté généralement accepté dans les matières premières couramment utilisées pour la fabrication de ce genre de produit,
- si la substance est à une concentration comprise entre 0,1 et 1 % de la masse sèche de la résine (produit fini), elle doit faire l'objet de suivis spécifiques lors des tests de migration. Elle sera recherchée dans chacune des 4 collectes prévues dans le protocole proposé au paragraphe 3.2.2 du présent rapport.

Par ailleurs dans la situation 2, il est recommandé que l'industriel :

- s'engage dans une démarche d'inscription des substances incriminées sur l'une des listes positives précitées,
- ou, dans la mesure du possible, remplace les substances incriminées par des substances figurant dans les listes positives.

3.2 Essais d'inertie

Les essais d'inertie visent à évaluer la dégradation éventuelle de la qualité de l'eau en contact avec l'échangeur d'ions.

3.2.1 Le protocole existant

Les essais d'inertie réalisés depuis 1985 sur les échangeurs dérivent du protocole décrit dans la circulaire du 23 juillet 1985 précitée. Ils reposent sur les essais de migration mis en œuvre pour les matériaux organiques entrant au contact d'eau destinée à la consommation humaine définis dans la norme AFNOR expérimentale XP P 41-250 (parties 1, 2 et 3) adaptés au cas des échangeurs d'ions de la façon suivante :

- Le pré-traitement avant emploi est réalisé selon les préconisations du pétitionnaire (généralement : percolation avec de l'eau déminéralisée ou régénération de la résine) ;
- Les essais sont réalisés dans des conditions statiques et utilisent 5 cm³ de résine par litre d'eau (pour la mesure des paramètres organoleptiques et de la consommation en chlore) et de 50 cm³ de résine par litre d'eau pour la mesure des autres paramètres ;
- L'étape de désinfection prévue par la norme XP P 41-250 à 50 mg.L⁻¹ de chlore est réalisée en colonne avec le désinfectant et le protocole préconisés par le fabricant. En général, le désinfectant utilisé est de l'acide peracétique ou de l'hypochlorite de sodium et non le chlore.

Ainsi, le protocole actuel comprend :

- un essai de criblage rapide (norme XP P 41-250-1),
- un essai de criblage fin (norme XP P 41-250-2),
- un essai de cytotoxicité (norme XP P 41-250-3),

- le cas échéant, un contrôle des restrictions et/ou spécifications pour l'EVB et le DVB,
- un profil COT (norme T 90-601).

- **Essai de criblage rapide**

Réalisé selon la norme XP P 41-250-1, il permet notamment d'évaluer l'influence de l'échangeur sur la qualité organoleptique des eaux. La mesure de certains paramètres chimiques majeurs ou globaux, tels que la consommation de chlore de l'échangeur et le carbone organique total relargué par l'échangeur, est également réalisée.

Conformément aux exigences de la circulaire 99 / 217 du 12 avril 1999, les résultats des essais de criblage rapide (selon XP P 41 250-1) doivent montrer :

- qu'il n'y a pas augmentation du goût à un seuil supérieur à 2, après 4 immersions, ou après 7 immersions et qu'une décroissance régulière du seuil de goût est observée ;
- qu'il n'y a pas augmentation de l'oxydabilité au KMnO_4 en milieu acide supérieure ou égale à 1 (mg/L O_2),
- que l'augmentation de la consommation en chlore ne dépasse pas 25 %,
- que l'augmentation des concentrations en NH_4 , NO_2 et COT ne sont pas supérieures respectivement à 0,1 mg/L NH_4 , 0,02 mg/L NO_2 et 0,1 mg/L C.

- **Essai de criblage fin**

Réalisé selon la norme XP P 41-250-2, il permet d'évaluer la migration éventuelle dans l'eau de micropolluants minéraux et organiques, toxiques ou indésirables, comme par exemple, les hydrocarbures polycycliques aromatiques, certains haloformes et métaux. Cet essai comporte en outre une analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM) pour détecter la migration de molécules pouvant provenir de sous-produits de polymérisation ou d'impuretés existant dans les constituants de base.

Conformément aux exigences de la circulaire 99 / 217 du 12 avril 1999. Les résultats des essais de criblage fin doivent respecter les augmentations maximales présentées dans le tableau III.

- **Essai de cytotoxicité**

Réalisé selon la norme XP P 41-250-3, il permet de disposer d'une réponse concernant la toxicité globale pouvant être induite par la résine, due à la présence éventuelle de plusieurs substances qui n'auraient pas été détectées par analyse chimique.

Conformément aux exigences de la circulaire 99 / 217 du 12 avril 1999, les résultats des essais de cytotoxicité sont jugés satisfaisants lorsque le pourcentage de synthèse d'ARN par rapport au témoin est supérieur ou égal à 70%.

- **Contrôle du respect des restrictions et/ou spécifications pour le divinylbenzène (DVB) et l'éthylvinylbenzène (EVB)**

Des mesures de la teneur résiduelle en DVB et en EVB dans la résine et dans l'eau de migration sont réalisées si ces substances figurent dans la composition chimique de la résine. Les concentrations maximales de DVB et d'EVB tolérées sont définies dans l'arrêté du 19 octobre 2006 précité.

Tableau III : Critères d'acceptabilité pour les matériaux évalués selon la norme XP P 41-250

Paramètres	Critères d'acceptabilité (augmentation par rapport au témoin)
<u>Paramètres physico-chimiques :</u>	
COT	1 mg/L
<u>Micropolluants minéraux :</u>	
Mercure	0,2 µg/L
Cadmium	1 µg/L
Sélénium	2 µg/L
Antimoine	2 µg/L
Chrome	10 µg/L
Arsenic	2 µg/L
Plomb	2 µg/L
Nickel	4 µg/L
<u>Micropolluants organiques :</u>	
Polychlorobiphényles (PCB)	0,1 µg/L
Hydrocarbures Polycycliques Aromatiques (HPA)	0,2 µg/L pour le total des 6 substances *
Composés organohalogénés volatils	3 µg/L pour le tétrachlorure de carbone 2 µg/L pour le tri- et tétra-chloroéthylène 20 µg/L pour le total des THM**
Composés volatils non organohalogénés	1 µg/L pour chaque composé détecté
Profil CG/SM	1 µg/L pour chaque composé détecté

* fluoranthène, benzo(3,4) fluoranthène, benzo(11,12) fluoranthène, benzo(3,4)pyrène, benzo(1,12)pérylène, indéno(1,2,3-cd)pyrène

** chloroforme, bromoforme, dibromochlorométhane et dichlorobromométhane

- Profil du COT

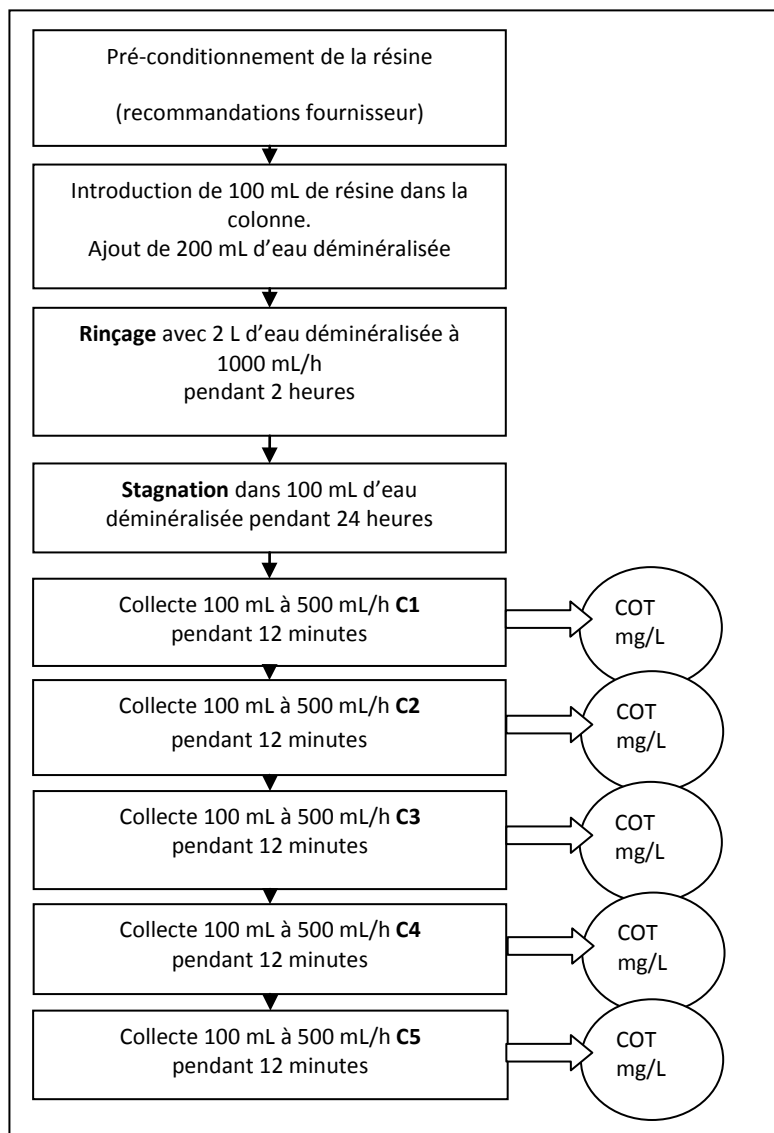
Dans le système mis en place depuis 1985, un essai de profil d'éluion du COT (en semi-dynamique) est également réalisé selon la norme Afnor T 90-601 de décembre 1988. Selon cette norme qui est également utilisée par l'industrie dans le contrôle de sa production, la résine subit une stagnation de 24 heures en eau déminéralisée avant d'effectuer une collecte de cinq fractions successives de 100 mL d'eau déminéralisée ayant percolé à travers 100 mL de résine à un débit de 500 mL/h.

- Le dispositif d'essai (sans échantillon) est contrôlé avant l'essai et le niveau de COT en sortie de colonne doit être inférieur à 0,5 mg/L.
- L'eau déminéralisée utilisée est contrôlée et sa teneur en COT (C_b) doit également être inférieure à 0,5 mg/L.
- l'analyse du COT est réalisée sur les 5 fractions et la somme des valeurs de COT des 5 collectes ne doit pas dépasser **10 mg/L** (critère d'acceptabilité) :

$$\sum_{n=1}^5 (C_n) - 5 C_b < 10 \text{ mg/L}$$

Avec C_n = COT essai n

Figure 1 : Synoptique de réalisation de la norme T 90-601



- **Exigences pour l'échantillon analysé**

L'échantillon d'échangeur sur lequel les essais d'inertie sont réalisés respecte les critères suivants :

- la composition chimique utilisée pour la fabrication industrielle est identique à celle utilisée pour fabriquer l'échantillon de résine faisant l'objet de la demande d'autorisation ;
- les conditions de fabrication de l'échantillon fourni pour essai sont représentatives des conditions de production et de mise en œuvre de la résine.
- pour une même composition et formulation chimique, si un échangeur est proposé à différentes granulométries, les essais sont réalisés sur l'échangeur présentant la plus faible granulométrie car il présentera la surface d'échange la plus importante.

3.2.2 Proposition de protocole à mener sur les échantillons de résines échangeuses d'ions pour évaluer leur innocuité

La norme XP P 41-250 est mal adaptée à des supports de traitement tels que les échangeurs d'ions qui doivent être testés en dynamique ou semi-dynamique. La norme EN 12873-3 de juin 2006 met en œuvre un protocole semi-dynamique qui correspond aux conditions réelles d'utilisation des échangeurs d'ions. Pour s'inscrire dans le contexte européen d'échanges des marchandises et faciliter la reconnaissance des évaluations entre pays membres, le protocole proposé reprend la totalité du protocole européen pour l'obtention des échantillons de migration. Cependant ce protocole a été complété afin de conserver des essais pertinents réalisés depuis 1985. Le protocole proposé comporte donc plusieurs essais :

- réalisation d'un profil d'éluion du COT suivant la norme T 90-601 réalisé selon les modalités et avec les critères d'acceptabilité fixés par le protocole français appliqué depuis 1985. Ce profil doit être réalisé avant la mise en œuvre du protocole adapté de la norme EN 12873-3 et si les valeurs du COT sont supérieures aux critères d'acceptabilité de la norme, **la mise sur le marché de l'échangeur ne doit pas être autorisée.**
- La réalisation d'un essai semi-dynamique adapté de la norme EN 12873-3 précitée.

Les exigences quant à l'échantillon d'échangeur analysé sont conservées.

3.2.2.1 Essais non repris

Les essais réalisés suivant les normes XP P 41-250 1, 2 et 3 sont remplacés par les essais de la norme EN 12873-3. En effet, cette norme est spécifique aux échangeurs d'ions et mieux adaptée que les normes matériaux précédemment utilisées. Ainsi, certains essais dont l'interprétation des résultats nécessitaient une expertise, notamment les essais en eau chlorée et les tests de cytotoxicité, sont abandonnés au profit d'essais plus facilement interprétables dans le cas des échangeurs d'ions.

En ce qui concerne le contrôle du respect des restrictions et/ou spécifications, comme cela est précisé dans l'avis de l'Afssa du 19 avril 2002ⁿ, les analyses relatives à la présence de DVB et d'EVV dans les résines échangeuses d'ions ne permettent pas de vérifier leur absence dans l'eau au contact de la résine. Ainsi, le contrôle de la quantité maximale de divinylbenzène (DVB) et d'éthylvinylbenzène (EVV) dans la résine n'est pas repris.

3.2.2.2 Description de l'essai semi-dynamique adapté de la norme EN 12873-3

Cet essai est réalisé en laboratoire suivant les étapes décrites dans le synoptique de la figure 2 sur des échantillons d'échangeur fournis par le pétitionnaire. L'essai comprend également un témoin, c'est-à-dire le test d'un dispositif identique mais ne comportant pas d'échantillon de résine, réalisé suivant les étapes décrites dans le synoptique de la figure 3.

Les colonnes utilisées pour les essais, d'une contenance de 1000 mL ou 2000 mL, doivent correspondre à la norme EN 12873-3 (Annexe B) qui précise notamment que le système permettant de vérifier l'innocuité doit comporter :

- un réservoir de capacité 10 L,
- une pompe,
- une colonne de diamètre 50 mm et de hauteur minimum 400 mm,
- une marque à 500 mL pour indiquer le niveau de remplissage avec l'échangeur d'ion.

ⁿ Avis de l'Afssa du 19 avril 2002 sur un rapport relatif à la présence de divinylbenzène (DVB) et d'éthylvinylbenzène (EVV) dans des résines échangeuses d'ions (réf 2001-SA-0215)

- **Obtention des échantillons d'eau de migration**

Les échantillons d'eau de migration sont obtenus suivant le protocole décrit dans la norme EN 12873-3.

Cependant la norme européenne ne prévoit pas la réalisation d'essai de migration après désinfection des échangeurs. Cette étape est pourtant parfois agressive pour les échangeurs d'ions quand elle est réalisée dans des mauvaises conditions (concentrations, température,...). Le groupe de travail préconise donc l'ajout d'étapes supplémentaires, destinées à vérifier l'absence de migration après l'étape de désinfection. Les étapes 10 et suivantes indiquées en gris dans la figure 2 ont pour objectif de vérifier que le protocole de désinfection n'endommage pas l'échangeur trop rapidement. Elle doit être menée pour chaque échangeur, selon les préconisations du fabricant et peut donc être associée, selon ses préconisations, à une régénération et à un rinçage de l'échangeur.

Pour la mise en œuvre du protocole le groupe apporte les précisions suivantes :

Le volume de 500 mL d'échangeur indiqué à l'étape 2 dans la figure 2 est fixe quel que soit le diamètre des grains d'échangeur utilisés. Les rapports « surface / volume » sont plus importants que dans le protocole actuellement utilisé en France. **Quand un même échangeur d'ions est disponible en plusieurs granulométries différentes c'est la granulométrie la plus faible (donc celle qui présente la plus grande surface d'échange) qui est testée.**

L'échangeur d'ions est testé avec le régénérant préconisé par le pétitionnaire.

L'eau déminéralisée utilisée aux étapes 2 et suivantes de la figure 2 répond aux exigences de la norme EN 12873-3, chapitre 4.1 :

- absence de chlore,
- conductivité à 25 °C inférieure à 20 µS/cm,
- COT inférieur à 0,2 mg/L,

Les échangeurs doivent être testés avec tous les produits de désinfection préconisés par le fabricant et, pour chaque produit de désinfection, le protocole doit être répété dans sa globalité, autant de fois que nécessaire, mais seule la collecte T4 sera analysée.

Dans le cas d'utilisation de régénérants différents, le protocole doit être suivi dans son intégralité pour chacun d'eux.

- **Obtention des échantillons d'eau témoin**

Compte tenu des relargages pouvant provenir du dispositif d'essai lui-même, il est impératif de procéder à un essai témoin. Cet essai consiste à réaliser le protocole de mise en eau sur un dispositif identique à celui utilisé pour tester l'échangeur d'ion mais sans échantillon. Cela permet de s'assurer qu'aucune migration liée au dispositif d'essai n'interfère sur les résultats d'analyse. Ainsi, les migrations imputables à l'échangeur d'ions seront clairement établies.

Le protocole de réalisation de l'échantillon témoin est présenté en figure 3. Il doit être conduit en parallèle du protocole d'essai avec la résine sur un dispositif de compositions strictement identique.

Figure 2 : Synoptique de réalisation des essais selon la norme EN 12873-3 complétée par les étapes 10 et suivantes

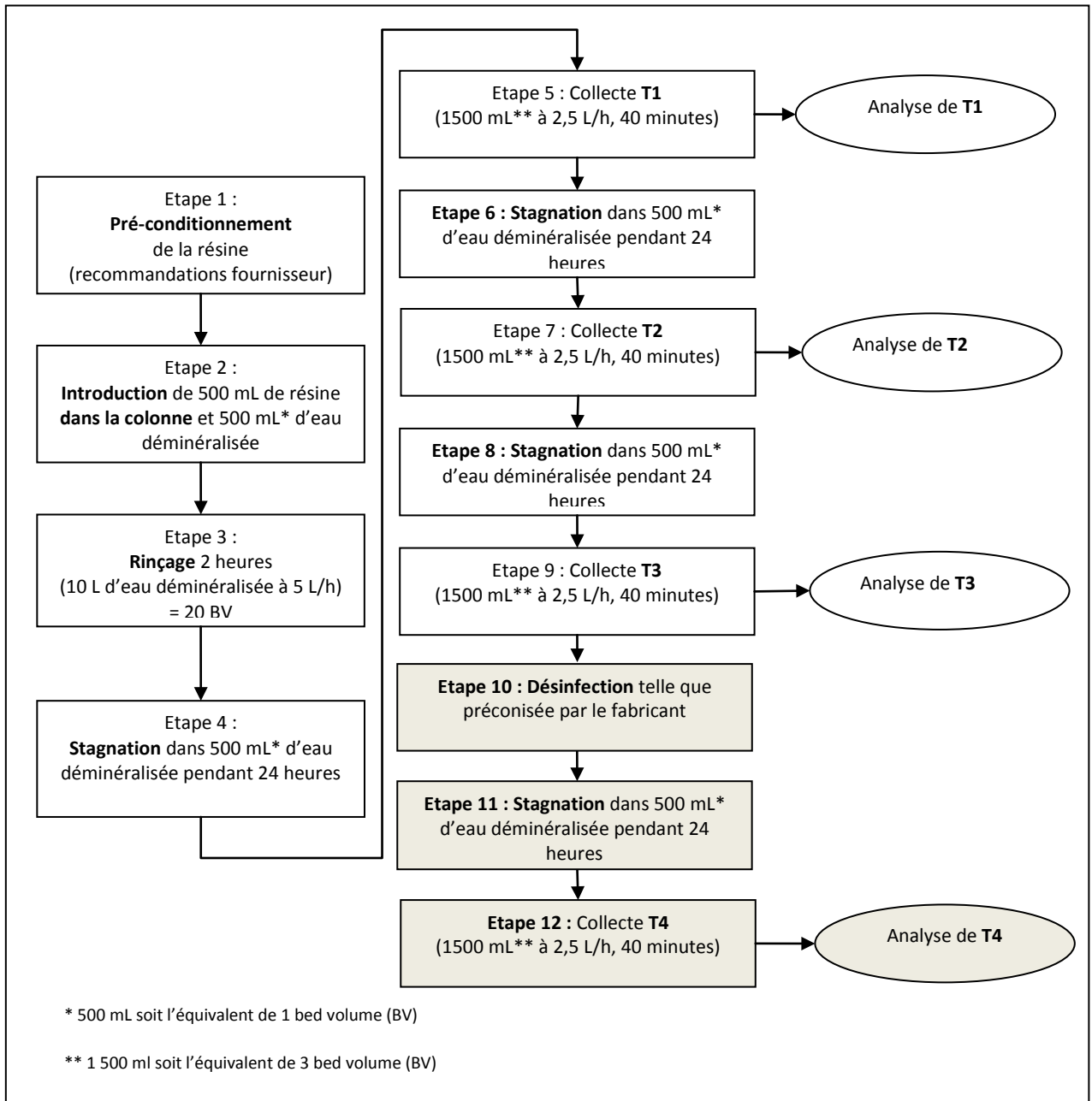
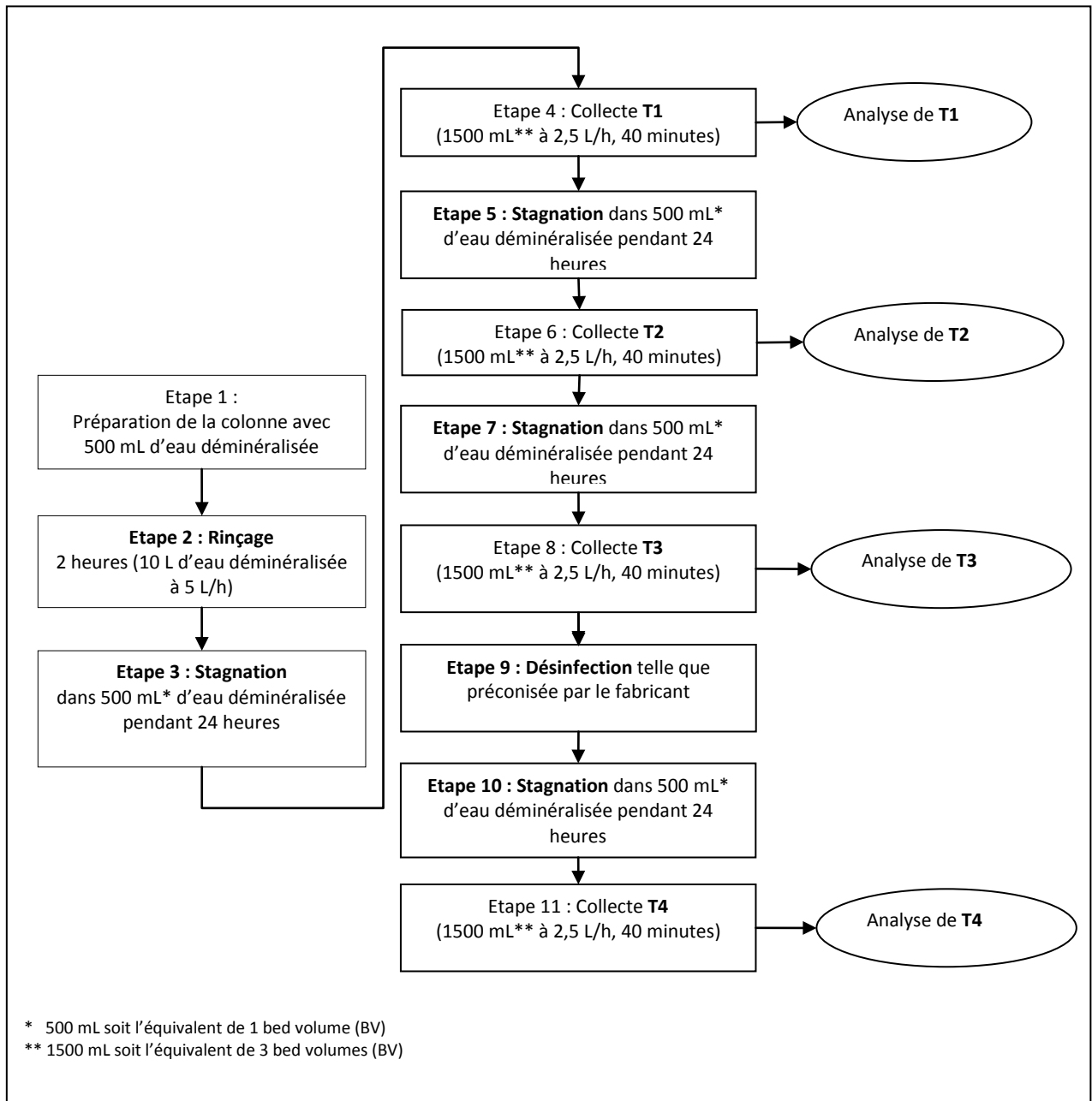


Figure 3 : Synoptique de réalisation de l'échantillon témoin



3.2.2.3 Paramètres et critères de qualité pour l'essai semi-dynamique

- **Choix des paramètres**

Le groupe de travail base ses propositions sur les paramètres suivis dans le protocole français appliqué depuis 1985. Il propose de conserver pour les quatre collectes T1, T2, T3 et T4 l'analyse des paramètres organoleptiques (odeur et saveur) ainsi que les paramètres physico-chimiques globaux (COT et demande en chlore de l'eau d'élution). Concernant les éléments minéraux, le groupe de travail estime que cette recherche est à réaliser au cas par cas uniquement pour les métaux qui entrent dans la composition chimique et/ou la fabrication de l'échangeur d'ions testé.

Pour ce qui est de la recherche des micropolluants organiques, le groupe de travail souhaite conserver l'analyse des solvants : composés organiques volatils organo-halogénés et non organo-halogénés (voir liste en annexe D) ainsi que la réalisation du profil CG/SM.

Il recommande par ailleurs d'ajouter la réalisation d'un profil CL/SM à titre prospectif et l'analyse des composés spécifiques utilisés dans la composition et/ou la fabrication de la résine (tels que : acides chloroacétiques, NDMA, etc.).

De plus, le laboratoire en charge de la réalisation du protocole devra éventuellement suivre le(s) composé(s) non présent(s) sur les listes positives et présentant des concentrations massiques comprises entre 0,1 et 1 % identifiés lors de l'examen de la formulation chimique de l'échangeur (produit fini).

- **Établissement des critères d'acceptabilité**

Dans le protocole appliqué depuis 1985, les critères d'acceptabilité correspondent à 20% des valeurs guide de l'OMS ou, à défaut, la valeur communément admise de 1µg/L exprimé en alcane le plus proche dans le cas de la réalisation de balayage (screening). Il faut noter que dans ce cas précis, hérité des essais réalisés sur les matériaux, le volume d'eau d'essai est de 1000 mL pour un volume de résine de 50 mL.

Pour le nouveau protocole, le groupe de travail propose de revoir le raisonnement en prenant en compte les points suivants :

- le rapport volume de résine/volume d'eau d'essai est plus important dans le protocole européen (1500 mL) que dans celui pratiqué depuis 1985 (1000 mL). Parallèlement, le volume de résine est de 500 mL contre 50 mL ;
- les analyses de migration sont réalisées après des phases de stagnation correspondant aux moments où les relargages sont les plus probables ;
- au fur et à mesure de son utilisation l'échangeur s'équilibre et les relargages de composés indésirables diminuent ;
- aucun essai de migration n'est réalisé après la mise en œuvre de l'échangeur pour suivre l'effet du vieillissement sur l'innocuité du support de traitement ;
- Il n'est pas concevable de conserver les critères appliqués aux matériaux au cas des échangeurs car :
 - la surface de contact du support de traitement avec l'eau est plus élevée que pour un matériau de canalisation,
 - le support de traitement a pour fonction de modifier certaines des caractéristiques de l'eau.

Le groupe de travail propose en conséquence d'appliquer un facteur de sécurité d'une valeur de 2 aux critères d'acceptabilité appliqués depuis 1985.

Ainsi, suivant le protocole européen, les critères équivalents à ceux utilisés depuis 1985 seraient de 6/5 des valeurs guide et **le groupe de travail propose de fixer les nouveaux critères à 3/5 des valeurs guide applicables aux paramètres retenus pour l'eau destinée à la consommation humaine. Ces nouveaux critères sont plus sécuritaires que ceux appliqués depuis 1985.**

Les critères proposés sont donc de 3/5 des valeurs limite pour les substances qui figurent dans l'arrêté du 11 janvier 2007.

Pour les substances qui ne figurent pas dans l'arrêté du 11 janvier 2007, le même raisonnement peut être tenu sur les valeurs guide préconisées par l'OMS (3/5).

Pour les substances qui ne figurent ni dans l'arrêté du 11 janvier 2007, ni dans les recommandations de l'OMS, le critère d'acceptabilité proposé est de 3 µg/L.

Le groupe de travail souligne qu'une concentration de 3 µg/L dans l'eau de migration correspondrait à une substance entrant à $7,5 \cdot 10^{-4}$ % en masse de l'échangeur d'ions (si on suppose que l'ensemble de la substance migre), ce qui est bien inférieur à la limite de 0,1 % proposée par le groupe dans l'examen de la formulation chimique.

Les critères d'acceptabilité basés sur les méthodes cumulatives constituent un bon outil de décision même si ces dernières ne permettent pas toujours d'identifier les molécules présentes. Étant donné d'une part que les bases de données des spectromètres de masse couplés à la chromatographie liquide ne sont pas standardisées et doivent être réalisées par chaque laboratoire et que, d'autre part, le protocole analytique modifie fortement la méthode d'acquisition et d'identification, la méthode d'analyse CL/SM n'est préconisée qu'à titre indicatif dans un premier temps. Compte tenu de ses avantages et de la vitesse des progrès accomplis dans ce domaine analytique, un retour d'expériences et une veille technologique sont à mener pour pouvoir appliquer des critères d'acceptabilité aux résultats d'analyses obtenus par CL/SM.

Tableau IV : Synthèse des paramètres et critères retenus

Paramètres	Critères
Paramètres organoleptiques	
Odeur et saveur	seuil 3
Paramètres physico-chimiques	
COT	3 mg/L
Demande en chlore de l'eau d'éluion	40 % Cette valeur intègre le bruit de fond estimé à 10% et la précision de la méthode correspondant à 3 fois le bruit de fond
Micropolluants minéraux	
À rechercher spécifiquement suivant la composition de l'échangeur (mercure, cadmium, sélénium, antimoine, chrome, arsenic, plomb, nickel, etc.)	3/5 des valeurs paramétriques de l'arrêté du 11 janvier 2007 <i>ou à défaut</i> 3/5 des valeurs guide de l'OMS <i>ou à défaut</i> 3 µg/L
Micropolluants organiques	
Composés organiques volatils (organo-halogénés ou non organo-halogénés)	3/5 des valeurs paramétriques de l'arrêté du 11 janvier 2007 <i>ou à défaut</i> 3/5 des valeurs guide de l'OMS <i>ou à défaut</i> 3 µg/L
Profils CG/SM	3/5 des valeurs paramétriques de l'arrêté du 11 janvier 2007 <i>ou à défaut</i> 3/5 des normes de l'OMS <i>ou à défaut</i> 3 µg/L par composé et 20 µg/L au total
Profils CL/SM	À titre d'information
Suivi spécifique (tels que : EVB, DVB, NDMA, Ac. chloroacétique, etc.)	3/5 des valeurs paramétriques de l'arrêté du 11 janvier 2007 <i>ou à défaut</i> 3/5 des normes de l'OMS <i>ou à défaut</i> 3 µg/L et Limite de migration spécifique (LMS)/20 si elle existe
Suivi spécifique des substances comprises entre 0,1 et 1 % de la masse sèche de l'échangeur	3 µg/L par composé et 20 µg/L au total

3.2.3 Évaluation de l'innocuité des échangeurs d'ions minéraux (zéolithes, etc.)

Les échangeurs d'ions minéraux entrent réglementairement dans la catégorie des procédés innovants ce qui signifie que les dossiers d'autorisation restent soumis au cas par cas à l'avis de l'Afssa.

Ces supports présentent naturellement une surface spécifique très élevée et contiennent de fortes concentrations de cations échangeables (cf. Annexe A § 1.3.) qui sont principalement Al^{3+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ .

Les zéolithes commerciales sont le plus souvent « dopées » avec des métaux soit pour améliorer les surfaces spécifiques et donc la capacité d'échange, soit pour augmenter la sélectivité vis-à-vis de certains cations. Par exemple, la clinoptilite préférentiellement utilisée à l'état naturel pour retenir les ions NH_4^+ par échange de Ca^{2+} , Na^+ , K^+ (Sprynskyy *et al.*, 2005^o) peut, lorsqu'elle est dopée au fer (Doula et Dimirkou, 2007^p), permettre d'extraire préférentiellement le cuivre (de 13,6 mg/g à 37,5 mg/g).

Les paramètres à contrôler pour ce type d'échangeurs d'ions doivent donc être directement liés aux caractéristiques chimiques de ces supports.

3.2.3.1 Protocole de mise en eau des échangeurs minéraux

Le protocole de mise en eau est le même que pour les échangeurs organiques. Un témoin est réalisé sur le montage d'essai, sans échantillon d'échangeur d'ions, suivant le protocole de mise en eau présenté sur la figure 3. Le montage d'essai avec l'échantillon d'échangeur d'ions est également réalisé suivant le protocole 2009 de mise en eau présenté sur la figure 2. Les analyses sont réalisées sur les 4 collectes T1 à T4.

3.2.3.2 Paramètres spécifiques à analyser et critères d'acceptabilité

Les paramètres à analyser sont présentés dans le tableau VI. Ce sont les mêmes que pour les échangeurs d'ions organiques auxquels sont ajoutés tous les éléments minéraux entrant dans la composition de l'échangeur, mesurables par les méthodes GF-AAS, ICP-AES ou ICP-MS. Les autres minéraux sont très solubles dans l'eau et sont donc considérés comme éliminés dès la procédure de rinçage.

Les critères sont basés sur les mêmes réflexions que pour les échangeurs d'ions organiques.

^o Sprynskyy, M., Lebedynets, M., Terzyk, A. P., Kowalczyk, P., *et al.* (2005) Ammonium sorption from aqueous solutions by the natural zeolite transcarpathian clinoptilite studied under dynamic conditions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 284, pp. 408-415.

^p Doula, M. K. and Dimirkou, A. (2007) Use of an iron-overexchanged clinoptilite for the removal of Cu^{2+} ions from heavily contaminated drinking waters. *Journal of Hazardous Materials*, 151, pp. 738-745.

Tableau V : Synthèse des paramètres et critères retenus pour les échangeurs d'ions minéraux

Paramètres	Critères
Paramètres organoleptiques	
Odeur et saveur	seuil 3
Paramètres chimiques	
COT	3 mg/L
Demande en chlore	40 %
Éléments minéraux	
Dosage des éléments minéraux AASF ou ICP-AES ou ICP/MS	3/5 des valeurs paramétriques de l'arrêté du 11 janvier 2007 <i>ou à défaut 3/5 des normes de l'OMS ou à défaut 3 µg/L</i>
Micropolluants organiques	
Composés organiques volatils (organo-halogénés ou non organo-halogénés)	3/5 des valeurs paramétriques de l'arrêté du 11 janvier 2007 <i>ou à défaut 3/5 des normes de l'OMS ou à défaut 3 µg/L</i>
Profils CG/SM	3/5 des valeurs paramétriques de l'arrêté du 11 janvier 2007 <i>ou à défaut 3/5 des normes de l'OMS ou à défaut 3 µg/L par composé et 20 µg/L au total</i>
Profils CL/SM	À titre d'information
Suivi spécifique des substances comprises entre 0,1 et 1 %	3 µg/L par composé et 20 µg/L au total

3.2.4 Évaluation de l'innocuité des autres échangeurs d'ions (membranes, etc.)

Ces demandes devront être transmises à l'Afssa et faire l'objet d'une évaluation au cas par cas.

Le protocole de mise en eau employé pour l'évaluation des systèmes à membranes est identique à celui classiquement employé pour les membranes utilisées en traitement des eaux.

Les éléments transmis dans les dossiers devront s'appuyer sur les lignes directrices établies dans le présent rapport pour les échangeurs d'ions.

3.2.5 Méthodes d'analyses

Les méthodes d'analyses préconisées sont présentées dans le tableau VII.

Tableau VI : Méthodes d'analyse préconisées

Paramètres	Méthode d'analyse
Paramètres organoleptiques	
Odeur et saveur	NF EN 1622
Paramètres physico-chimiques	
COT	NF EN 1484 ^q
Demande en chlore	Méthode détaillée en annexe E
Micropolluants minéraux	
À rechercher au cas par cas suivant la composition de l'échangeur (par exemple : mercure, cadmium, sélénium, antimoine, chrome, arsenic, plomb, nickel)	Référence aux caractéristiques de performances demandées dans l'annexe II de l'arrêté du 17 septembre 2003 ^r
Micropolluants organiques	
Composés organiques volatils (organo-halogénés et non organo-halogénés)	Voir liste indicative en annexe D Espace de tête statique et dosage par CG/SM XP P 41-250-2 Annexe D ^s EN ISO 10301 ^t NF ISO 11423-1 ^u NF EN ISO 15680 ^v
Profils CG/SM	Pr NF EN 15768 ^w En cas de mise en évidence d'un composé par cette technique, il est recommandé de le quantifier à l'aide d'un étalon alcane et si possible de l'identifier
Profils CL/SM	Méthode non normalisée En cas de mise en évidence d'un composé par cette technique, il est recommandé de le quantifier et si possible de l'identifier
Suivis spécifiques (EVB, DVB, NDMA, Acide chloroacétique, etc.)	Méthodes spécifiques

^q Norme NF EN 1484 Juillet 1997 : Analyse de l'eau - Lignes directrices pour le dosage du carbone organique total (COT) et carbone organique dissous (COD)

^r Arrêté du 17 septembre 2003 relatif aux méthodes d'analyse des échantillons d'eau et à leurs caractéristiques de performance

^s Norme XP P 41-250-2 décembre 2001 : Effet des matériaux sur la qualité des eaux destinées à la consommation humaine – matériaux organiques – Partie 2 : Méthode de mesure des micropolluants minéraux et organiques – annexe D : Technique d'espace de tête dynamique pour le dosage des composés organiques volatils

^t Norme EN ISO 10301 avril 1997 : Qualité de l'eau – Dosage des hydrocarbures halogénés hautement volatils – Méthodes par chromatographie en phase gazeuse

^u Norme NF ISO 11423-1 septembre 1997 : Qualité de l'eau – Détermination du benzène et de certains dérivés benzéniques – Partie 1 : Méthode par chromatographie en phase gazeuse de l'espace de tête

^v Norme NF EN ISO 15680 janvier 2004 : Qualité de l'eau – Dosage par chromatographie en phase gazeuse d'un certain nombre d'hydrocarbures aromatiques monocycliques, du naphthalène et de divers composés chlorés par dégazage, piégeage et désorption thermique

^w Pr NF EN 15768 : Identification GC-MS des composés organiques lixiviables à l'eau dans des matériaux en contact avec de l'eau destinée à la consommation humaine

3.2.6 Procédure de renouvellement d'agrément ou liée à un changement de formulation

Les échangeurs sont systématiquement réévalués suivant la procédure intégrale après la période de 5 ans.

Dans le cas où la formulation présentait des substances non inscrites sur les listes positives reconnues lors du précédent agrément, il est recommandé que le pétitionnaire indique s'il a engagé les procédures d'évaluation de ces substances ou s'il a remplacé la substance non inscrite par une autre ou encore s'il n'a rien changé.

Des précisions doivent néanmoins être apportées lorsque le pétitionnaire souhaite :

- utiliser un produit régénérant différent de ceux testés lors de l'agrément et, dans ce cas, l'ensemble des essais d'inertie devra être réalisé.
- utiliser un produit désinfectant différent de ceux testés lors de l'agrément et, dans ce cas, seule l'analyse sur la collecte T4 sera effectuée.

Dans le cas d'un changement dans la composition chimique ou dans la fabrication de l'échangeur, le pétitionnaire doit en informer la Direction générale de la santé et une réévaluation totale de l'innocuité de l'échangeur doit être effectuée. À l'issue de cette nouvelle évaluation et si l'ensemble des tests sont conformes, l'autorisation est à nouveau délivrée pour 5 ans.

Les changements peuvent concerner des produits rentrant dans la formulation de l'échangeur d'ions ou dans celle des composants rentrant dans le processus de fabrication (correcteurs de pH, anti-mousse, etc.).

Les pétitionnaires utilisent les termes de « changement mineur » et de « changement majeur » mais le laboratoire pratiquant les essais n'aura pas la possibilité de déterminer si les changements apportés par l'industriel sont mineurs ou majeurs. En conséquence et dans l'attente d'un retour d'expérience le groupe de travail a considéré qu'aucune distinction ne pouvait être admise au sein des modifications imposées sur les échangeurs et propose de reprendre ses travaux ultérieurement en analysant les différents changements déclarés par les producteurs.

4 Préconisations de mise en œuvre

4.1 Préconisations générales

Les durées de vie des résines échangeuses d'ions sont très variables car elles dépendent de paramètres difficiles à contrôler. Elles sont notamment sensibles à la température et aux oxydants car les métaux au contact d'oxydants peuvent catalyser des oxydations. En terme d'efficacité d'échange, les résines ont des durées de vie estimées à plusieurs années, pour des températures comprises entre 0° et 40°C. D'après les producteurs, certaines résines résistent à des chocs thermiques de 80°C de courte durée (1 à 2 heures) mais une utilisation permanente à 80°C peut provoquer une réduction importante de cette durée de vie.

En cas de désinfection des réseaux intérieurs, les concentrations très élevées en chlore utilisées peuvent conduire à la formation de sous-produits de chloration par interaction avec les matières organiques adsorbées sur la résine. Il est donc indispensable de by-passer les échangeurs ou de les retirer du circuit en cas de désinfection des réseaux intérieurs.

Sur toutes les résines échangeuses d'ions doivent être indiquées les conditions de stockage préconisées, à savoir température et délai de stockage avant utilisation. Une date limite de première utilisation doit être indiquée sur chaque lot de résine.

Le séchage et la réhydratation répétés conduisent à la rupture de la plupart des structures de résines de type gel. Elles doivent donc toujours être conservées à l'état humide.

Le fournisseur doit préciser d'une part les préconisations sur les fonctionnements discontinus de la résine (en particulier lors d'utilisation à domicile) et, d'autre part, le mode opératoire à respecter en cas d'arrêt prolongé de la résine (régénération, désinfection, etc.).

Enfin, les agréments sont délivrés pour un usage donné de la résine et pour la forme sous laquelle elle va être utilisée, dans le respect des conditions de régénération et de désinfection données par le fournisseur. **Le fournisseur et le vendeur de résine devront donc préciser le (ou les) régénérant(s) ainsi que le (ou les) désinfectant(s) ayant obtenu l'agrément avec la résine pour une utilisation donnée.**

4.2 Risques liés à l'emploi des résines et préconisations

4.2.1 Adoucissement

Les résines cationiques fortes sous forme sodique fournissent une eau riche en sodium et légèrement agressive. Après un tel traitement, une correction de son agressivité peut être utile. Les usagers soumis à un régime pauvre en sodium doivent en être avertis.

Les conditions de mise en œuvre peuvent varier en fonction de leur utilisation. La régénération peut se faire sur site mais les effluents de régénération sont particulièrement chargés en chlorure. Suivant les cas, l'efficacité du rinçage peut être contrôlée soit par vérification de la conductivité de l'eau, soit simplement en mesurant le volume d'eau utilisé.

Pour les utilisations en usine de traitement d'eau, des compteurs permettent de mesurer le volume d'eau de rinçage. En revanche, dans le cas des utilisations à domicile, bien souvent, ce volume est estimé par le temps de rinçage. Ce mode de mesure peut, si la pression de l'eau du réseau baisse, conduire à un sous-rinçage et à l'envoi dans le réseau d'une eau très chargée en chlorures et très corrosive.

4.2.2 Décarbonatation

Les échangeurs les plus utilisées sont des résines cationiques faibles sous forme H⁺. Lors de l'utilisation de résines avec des groupes fonctionnels carboxylique -COOH, il existe une faible production de CO₂ rendant l'eau agressive. Ce phénomène doit également être décrit dans les notices techniques.

4.2.3 Dénitratation

Les résines sont, la plupart du temps, anioniques sous forme chlorure. Les précautions à prendre et les préconisations que le fournisseur doit indiquer, sont :

- la modification de l'équilibre calco-carbonique ;
- le fait que dans la première phase du cycle d'échange les ions bicarbonates sont échangés ;
- le fait que les ions nitrates sont échangés par des ions chlorures dans les résines sélectives des ions monovalents.

Le fabricant doit préciser ces phénomènes sur les notices techniques.

Compte tenu du relargage de composés aminés lors de l'arrêt d'une installation, l'usage à domicile des résines échangeuses d'anions est interdit.

Pour l'usage industriel et après toute phase d'arrêt dépassant une durée de 12 heures, il est indispensable d'effectuer une régénération de la résine.

4.2.4 Déminéralisation

Les échangeurs sont des résines cationiques fortes sous forme H^+ puis des résines anioniques fortes sous forme OH^- . Pour les déminéralisations plus poussées, ces 2 échangeurs peuvent être complétés par un système de lit mélangé de résines anioniques fortes et cationiques fortes.

Les solutions régénérantes sont l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique et la soude.

Pour les résines mélangées, une séparation des résines doit précéder la régénération.

4.3 Produits pouvant perturber le fonctionnement des résines

Les métaux y compris le fer, les acides organiques dont les acides humiques ainsi que les matières en suspension, les huiles, les tensioactifs et les polyélectrolytes sont susceptibles de perturber le fonctionnement des résines échangeuses d'ions. Ces produits peuvent agir de différentes manières :

- Par blocage des sites d'échange (**empoisonnement**),
- par **oxydation**,
- par **accumulation**,
- par **création de pertes de charge**.

Il peut s'agir à la fois de perturbations chimiques et mécaniques. Ce genre de phénomène est parfois observé dans des industries alimentaires qui traitent l'eau du réseau de distribution publique alors que celle-ci a déjà été traitée à l'aide de résines échangeuses d'ions en usine de potabilisation.

De plus, un contact permanent avec des oxydants comme le chlore peut conduire à une dégradation de la résine par dé-réticulation en fonction des conditions d'utilisation.

Le fer peut agir comme catalyseur lorsque des oxydants comme les peroxydes sont présents.

Certains types de flocculants et de tensioactifs peuvent également endommager la résine.

D'après les producteurs, il existe peu de problèmes liés à des **développements biologiques** et à d'éventuels **biofilms** dans les résines échangeuses d'ions. Selon les argumentaires avancés, l'eau destinée à la consommation humaine est traitée avant d'arriver sur les résines échangeuses d'ions et donc peu contaminée. Ceci concerne des micro-organismes éliminés par les filières de traitement mais une flore naturelle existe dans les réseaux et va coloniser les supports. Ces développements peuvent se produire pendant de longues périodes d'arrêt. Sans que cela soit garanti, les phases de régénération doivent contribuer à limiter les phénomènes de colonisation bactérienne.

Les essais disponibles pour contrôler l'état de dégradation d'une résine échangeuse d'ions sont :

- le test d'humidité ;
- la mesure de l'efficacité de la résine qui exploite le fait que certaines dégradations bloquent les fonctions de la résine ;
- les tests d'empoisonnement avec différents molécules.

4.4 Renseignements et recommandations à fournir par les industriels dans les notices techniques pour les utilisateurs

Tous les renseignements permettant de garantir l'innocuité de l'échangeur en usage et sa durée de vie doivent être fournis dans les notices techniques et notamment:

1. les conditions de stockage :
 - durée maximum sans mesures particulières à prendre avant mise en œuvre ;
 - durée associée à des mesures particulières avant mise en œuvre ;
 - plage de température de stockage ;
 - etc.
2. les caractéristiques de la résine :
 - sélectivité ;
 - usage revendiqué en précisant :
 - o la forme ;
 - o les régénérant(s) à utiliser pour l'usage ;
 - o les désinfectant(s) à utiliser pour l'usage ;
3. les précautions d'usage pour éviter une dégradation prématurée de la résine :
 - plage de température d'utilisation ;
 - tolérance de la résine aux produits utilisés pour une désinfection ponctuelle du réseau ;
 - etc.
4. les précautions à prendre en cas de stagnation de l'eau dans la résine :
 - durée de stagnation après laquelle une régénération est nécessaire ;
 - durée de stagnation après laquelle une désinfection est nécessaire ;
 - durée de stagnation après laquelle le changement de la résine est nécessaire ;
5. l'impact de l'échangeur sur la qualité de l'eau (agressivité, corrosivité).

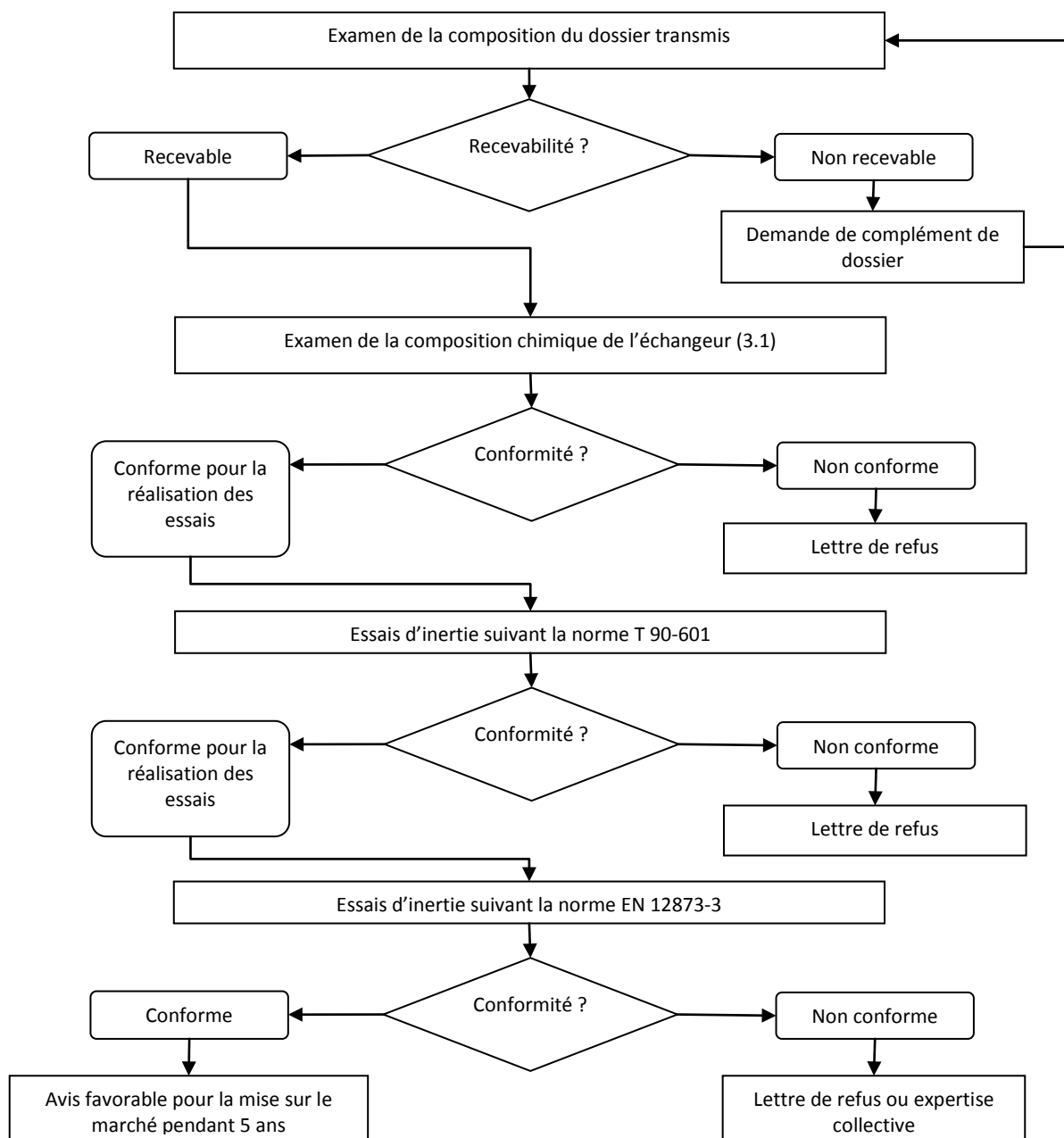
5 Lignes directrices pour l'examen d'une demande d'utilisation d'un échangeur d'ions

La figure 4 résume la procédure recommandée par le groupe de travail pour l'autorisation de mise sur le marché pour une durée de 5 ans d'un procédé mettant en œuvre un échangeur d'ions pour le traitement d'eau destinée à la consommation humaine.

Cette procédure basée sur des tests semi-dynamiques est représentative des conditions d'utilisation des échangeurs d'ions et les paramètres recherchés sont adaptés aux risques et/ou migrations éventuels induits par ces derniers.

Par ailleurs, cette nouvelle procédure devrait permettre de réduire les délais d'évaluation des échangeurs d'ions au regard de la procédure appliquée depuis 1985.

Figure 4 : Arbre décisionnel pour l'évaluation de l'innocuité des échangeurs d'ions



La vérification de la conformité sanitaire des échangeurs d'ions devra être réalisée par un laboratoire habilité par le ministère chargé de la santé à cet effet. Pour obtenir une telle habilitation, l'Afssa estime que le laboratoire :

- devra remplir les obligations définies dans l'arrêté du 18 août 2009 précité comprenant notamment l'accréditation pour les essais de relargage du carbone organique total selon la norme T 90-601 ;
- doit être accrédité pour la réalisation des essais et des analyses suivant le protocole adapté de la norme EN 12873-3 définis dans les présentes lignes directrices, par le Comité français d'accréditation (COFRAC) ou par tout autre organisme d'accréditation équivalent européen signataire de l'accord multilatéral pris dans le cadre de la coordination européenne des organismes d'accréditation.

Le laboratoire habilité pourra rendre un avis favorable suivant le modèle d'agrément type présenté en annexe F si toutes les étapes présentées dans l'arbre décisionnel sont conformes. En cas de difficulté d'interprétation, notamment si les résultats d'analyses sont proches des critères d'acceptabilité en prenant en compte l'incertitude de mesure, le dossier pourra être soumis pour avis à l'Afssa. Par ailleurs, l'évaluation des produits et procédés de traitement innovants reste confiée à l'Afssa (membranes échangeuses d'ions, échangeurs d'ions minéraux, produits et procédés de traitement contenant des nanoparticules, etc.).

L'Afssa rappelle que l'autorisation de mise sur le marché d'un échangeur d'ions:

- est délivrée pour une période de 5 ans,
- précise le/les produits régénérants et le/les produits de désinfection testés par le laboratoire habilité,
- n'est pas valable si d'autres produits sont utilisés en contact avec l'échangeur d'ions.

6 Recommandations

Pour évaluer la maîtrise de la nouvelle procédure, l'accès du public à l'information et afin de faire évoluer la procédure au regard des progrès analytiques, l'Afssa recommande la mise en place des cinq actions suivantes :

- La mise à disposition, sur le site internet de la Direction générale de la santé d'une liste régulièrement mise à jour des échangeurs ayant une autorisation de mise sur le marché en cours de validité.
- La transmission à l'Afssa d'un bilan annuel des dossiers refusés par les laboratoires habilités précisant notamment les conditions de ces refus afin d'améliorer la connaissance liée au protocole utilisé.
- La transmission à l'Afssa d'un bilan annuel des substances non inscrites sur les listes positives reconnues et figurant dans la formulation des échangeurs d'ions ayant obtenu un agrément.
- La réalisation d'un profil CL/SM lors de l'analyse des 4 collectes recueillies selon le nouveau protocole de mise en eau. Pour cette analyse, aucune valeur limite n'a été fixée car cette méthode n'est pas normalisée et n'est pas encore utilisée en routine par les laboratoires habilités. En outre, les résultats obtenus dépendent du protocole et de la bibliothèque disponible pour chaque système analytique. Le groupe de travail souhaite que dans quelques années, cette méthode soit utilisée en routine par les laboratoires habilités car cette évolution analytique permettra de détecter les composés polaires pouvant être facilement relargués par les résines. L'Afssa souhaite recevoir un bilan annuel des composés que les laboratoires habilités ont détectés avec cette technique afin d'envisager, le cas échéant, une révision du protocole et/ou des limites fixées.
- La rédaction de notices techniques pour les échangeurs d'ions intégrant impérativement l'ensemble des éléments figurant au chapitre 4.
- La réalisation d'études sur les relargages des échangeurs en fonction de leur vieillissement et de leur durée de stockage avant leur première utilisation.

D'une façon générale pour tous les matériaux, objets, produits et procédés de traitement utilisés en contact avec l'eau destinée à la consommation humaine, l'Afssa recommande :

- que chaque produit fasse l'objet d'un contrôle régulier de la production en usine (audits) par un organisme tiers,
- qu'un plan de prélèvement des échantillons pour essais soit réalisé, par un organisme tiers, par sondage de produits prélevés en usine.

Annexe A : Généralités sur l'échange d'ions et application au traitement d'eau

1. L'échange d'ions et les principaux types de résines échangeuses d'ions

1.1. Notions d'échange et d'échangeur d'ions

L'échange d'ions sur un matériau solide consiste à remplacer en nombre de charges équivalent, par permutation, des ions présents dans une solution par d'autres ions fixés sur la résine.

Un échangeur d'ions est un matériau organique ou minéral insoluble sur lequel peuvent être fixés des ions à échanger. De nombreux composés naturels ont montré des propriétés échangeuses d'ions: argiles, acides humiques, silico-aluminates, zéolithes, sols, complexes argilo-humiques, boues et sédiments. À l'échelle industrielle, les échangeurs d'ions les plus répandus sont des résines de synthèse.

Les réactions d'échange d'ions sont sélectives et réversibles. Elles peuvent donc être décrites à l'aide d'une loi d'action de masse et être caractérisées par une constante thermodynamique K : la constante d'échange ou de sélectivité.

Les réactions d'échanges d'ions se déroulent jusqu'à ce que les concentrations des divers ions atteignent un équilibre des concentrations, défini par la constante d'équilibre K. Cette constante dépend de la nature des ions échangés, de la température et de la concentration pour des ions de valences différentes pour une résine donnée.

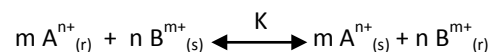
Soit :

$[A^{n+}]_{(r)}$ = la concentration de l'espèce ionique A sur la résine ;

$[B^{m+}]_{(s)}$ = la concentration de l'espèce ionique B en solution ;

n et m = les charges portées respectivement par l'espèce ionique A et par l'espèce B (n, m = 1, 2 ou 3) ;

La réaction (I) peut se mettre sous la forme :



et la constante d'équilibre K peut se mettre sous la forme:

$$K = \frac{[A^{n+}]_{(s)}^m \times [B^{m+}]_{(r)}^n}{[A^{n+}]_{(r)}^m \times [B^{m+}]_{(s)}^n}$$

1.2. Différents types et caractéristiques d'échangeurs d'ions organiques

1.2.1. Résines échangeuses d'ions

Les résines échangeuses d'ions synthétiques sont obtenues par polymérisation de divers monomères (styrène, acrylate, etc.) dont les chaînes peuvent être liées entre elles par un agent réticulant comme, par exemple, le divinylbenzène dans les résines polystyréniques et sur lesquels des groupes fonctionnels tels que les acides sulfoniques, carboxyliques et les ammoniums quaternaires peuvent être greffés.

La réticulation permet la formation du squelette de la résine et l'obtention d'un matériau présentant une variabilité de résistance mécanique selon le taux de réticulation. La réticulation modifie également la cinétique d'échange et la sélectivité. Elle doit être calculée de manière à obtenir une stabilité mécanique et chimique de la résine tout en lui assurant les propriétés attendues sur le plan de l'échange d'ions. Le matériau ainsi produit est encore inerte et se présente sous forme de particules sphériques. Selon sa structure, il sera classé en :

- résine de type gel (porosité moyenne de 4 nm) ;
- résine macroporeuse (porosité moyenne de 130 nm).

Tableau AI : Différents types de squelette et qualités des résines

Type de Squelette	Type de résine	Qualités particulières
Polystyrène	Gel (les plus anciennes et les plus courantes)	Capacité d'échange élevée.
	Macroporeuse	Capacité d'échange plus faible que les gels, Grande longévité, Capacité de fixation de grosses molécules, Cinétique d'échange plus élevée que les gels.
Polyacrylate	Gel	Très grande résistance à l'empoisonnement par des molécules organiques, Excellente stabilité mécanique.
	Macroporeuse	

Une résine est activée par le greffage de divers groupements fonctionnels et les ions pouvant être échangés sur la résine dépendent de la nature des groupements fonctionnels greffés. Ainsi, pour une même résine support, il sera possible d'obtenir des résines échangeuses de cations ou échangeuses d'anions.

Pour des **résines acides fortes** (sulfoniques), la fixation est purement électrostatique et les distances de liaison sont indéterminées. Les ions fixés peuvent donc occuper plusieurs charges (ex: l'ion calcium occupe 2 charges).

Par contre, pour des **résines acides faibles** pour lesquelles il s'agit de liaisons covalentes, la distance de la liaison est fixe, l'ion ne peut pas se fixer sur 2 charges à la fois pour des raisons d'encombrement stérique. Dans le cas du calcium, par exemple, la stœchiométrie est de 1:1. En réalité et pour une eau chargée en hydrogénocarbonate de calcium, $\text{Ca}(\text{CO}_3\text{H})^+$ est fixé. Il s'agit donc non seulement de décarbonatation mais également d'adoucissement.

Sur des résines échangeuses d'anions, des complexes métalliques anioniques (FeCl_6^{3-} ; Cd Cl_4^{2-}) peuvent se fixer avec des coefficients de partage qui peuvent être plus élevés que ceux obtenus avec des résines complexantes. Dans ce cas, les courbes de fixation ont des allures « en cloche », avec un maximum de fixation pour une concentration optimale en chlorure correspondant à la plus grande stabilité du complexe non chargé. En deçà ou au-delà de cette concentration optimale, il n'y a pas de fixation de complexes sur la résine. Par ailleurs, des séparations par élution graduée peuvent être réalisées en faisant varier la concentration d'acide chlorhydrique par exemple, pour extraire de la résine les cations les uns après les autres, en fonction de la stabilité de leurs complexes. En utilisant les réactions en solution, ce type de résine, est souvent plus performant pour la fixation des cations métalliques que les résines complexantes. L'utilisation des cyanures est spécifique de la galvanoplastie. On peut également éliminer les arsénates sur une résine complexante sous forme fer.

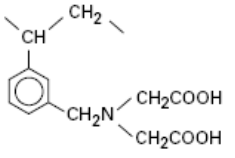
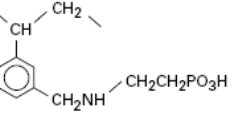
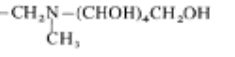
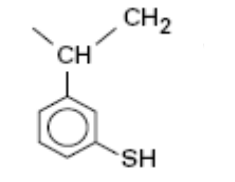
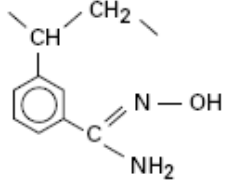
Tableau AII : Groupes fonctionnels des résines échangeuses d'ions

Type de résine	Groupe Fonctionnel (échangeur d'ions)	Utilisation (et domaine de pH indicatif de travail)	Capacité d'échange (ég.l ⁻¹ de résine)		Réactifs de régénération	Sélectivité
			Gel	Macro-poreux		
Fortement acide CF (cations forts) : $H^+ \ll M^{n+}$ Les ions H^+ sont moins bien fixés que tous les autres cations.	Sulfonique : $-SO_3^-(H)$	Adoucissement (1 – 13)	1,4 à 2,2	1,7 à 1,9	Acide fort : 2 à 3 fois la quantité stœchiométrique (HCl ou H_2SO_4) ou saumure de NaCl)	Tous les cations.
Faiblement acide CF (cations faibles) : $H^+ \gg M^{n+}$ Les ions H^+ sont mieux fixés que tous les autres cations.	Carboxylique : $-COO^-(H)$	Décarbonatation : Fixation de la dureté carbonatée Élimination de métaux lourds (4 – 13)	3,5 à 4,2	2,7 à 4,8	Acide faible : pas d'excès (HCl, H_2CO_3 ou H_2SO_4)	Préférence pour les cations polyvalents
Fortement basique AF (anions fort) : $OH^- \ll A^{m-}$ Les ions OH^- sont moins bien fixés que tous les autres anions.	Ammonium quaternaire Type 1: $-N(CH_3)_3^+$	Déminéralisation totale : fixation de tous les anions et du CO_2 quand la résine est utilisée en cycle hydroxyde (1 – 12) Désacidification, désanionisation, adsorption d'acides organiques, élimination d'anions spécifiques (nitrates, arséniate)	1,2 à 1,4	1,0 à 1,1	Base forte : 2 à 3 fois la quantité stœchiométrique (lessive de soude ou saumure de NaCl)	Tous les anions d'acides faibles et forts
	Ammonium quaternaire type 2 $(C_2H_4OH)-N^+(CH_3)_2$	Déminéralisation totale : (1 – 12) Meilleure capacité d'échange que le Type 1, mais résistance chimique plus faible.	1,3 à 1,5	1,1 à 1,2		
Faiblement basique AF (anions faibles) : $OH^- \gg A^{m-}$ Les ions OH^- sont mieux fixés que tous les autres anions.	$-N^+(CH_3)_2$ (OH)	Selon le groupe amine fixé, 3 types de résines : -primaire, -secondaire -ou tertiaire (1 – 4)	1,4 à 2	1,2 à 1,5	Base Faible : 1 à 1,5 fois la quantité stœchiométrique (lessive de soude, ammoniacale, carbonate, d'ammonium)	Préférence pour les anions d'acides forts

1.2.2. Résines complexantes / chélatantes

Ces résines possèdent des groupements fonctionnels spécifiques qui peuvent être présents naturellement, mais qui sont le plus souvent introduits par des méthodes chimiques et qui forment des complexes ou des chélates avec les ions métalliques. Les groupes fonctionnels qui sont des donneurs de doublets d'électrons sont associés aux atomes tels que N, S, O, P et agissent comme des agents complexants ou chélatants classiques.

Tableau AIII : Résines chélatantes les plus courantes

Type de résine	Groupe fonctionnel actif échangeur	Réactifs de régénération	Utilisation (Gamme pH)	Capacité d'échange (en eq/l ⁻¹ résine)	Sélectivité
Iminodiacétique Chélatante		HCl (2,5M), HNO ₃ (2,5 M), ou H ₂ SO ₄ (2M)	1,5 - 9	1,3 – 1,6	Haut degré de sélectivité pour métaux lourds (et radionucléides)
Aminophosphonique		HCl (1M – 2M)	1-10 (suivant métaux)	1 – 1,5	Haut degré de sélectivité pour métaux de transition et radionucléides
Polyosides (ex : N-méthylglucamine, bis-picolylamine)		Acide fort	0-7	0,8	Borate
Thiol (ou mercaptan)		HCl 1,5M (métaux divalents) à 11 M (mercure)	1 - 13	1 – 1,4	Métaux divalents dont mercure
Amidoxime		Acide Fort	0 - 13	0,8 – 1,9	Haut degré de sélectivité pour les métaux lourds

1.3. Différents types et caractéristiques d'échangeurs minéraux d'ions

Bien qu'utilisés depuis plus longtemps que les résines organiques échangeuses d'ions, les échangeurs minéraux d'ions demeurent actuellement, d'un point de vue réglementaire, dans le champ des procédés dits « innovants » et les dossiers correspondants resteront soumis, au cas par cas, à l'avis de l'Afssa. Les échangeurs minéraux d'ions actuellement utilisés pour le traitement de l'eau sont principalement des zéolithes.

1.3.1. Caractéristiques physico-chimiques des zéolithes

Les zéolithes sont des silico-aluminates cristallins hydratés qui sont largement utilisés depuis de nombreuses années dans l'industrie chimique :

- comme catalyseur dans la pétrochimie ;
- pour la purification des gaz par adsorption ;
- pour la purification d'eau contenant des éléments métalliques radioactifs par échange ionique spécifique ;
- pour l'adoucissement de l'eau ;
- pour l'élimination de cations métalliques et de molécules organiques,
- comme adsorbants.

Elles doivent leur utilisation à leurs propriétés physiques et chimiques spécifiques :

- cristallinité élevée ;
- grande stabilité thermique ;
- structure-cage (interconnexions de tunnels et de cages) liés à la présence de réseaux tridimensionnels de tétraèdres associant des complexes d'oxydes d'aluminium [AlO₄]⁵⁻ et d'oxydes de silicium [SiO₄]⁴⁻ et partageant les atomes d'oxygène (Figure 1), ce qui leur confère une grande sélectivité.

Les zéolithes sont des composés de formule générale : $M_{x/n}^{n+} [Al_x Si_y O_{2(x+y)}]^{x-}, z H_2O$ où M représente un cation échangeable (alcalin, alcalino-terreux ou métal de transition), ou un ion ammonium, ou un proton. Selon la valeur du rapport y/x, on peut classer les structures en plusieurs types.

Le cation M est responsable des propriétés acido-basiques et des propriétés d'échange cationique de la zéolithe. Les zéolithes possèdent une grande surface spécifique et contiennent de fortes concentrations de cations échangeables (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} principalement), ainsi que du lithium, du baryum, du strontium et du césium). La capacité d'échange peut atteindre 5 mEq/g.

On dénombre plus de 180 types de structure élémentaire de zéolithes naturelles (*International Zeolite Association (IZA)*). Les plus utilisées font partie des familles de la clinoptilite et de la chabazite (ou acadialite) [$Ca_2(Al_4Si_8)O_{24}, 12 H_2O$].

Tableau AIV : Composition chimique moyenne de deux zéolithes naturelles

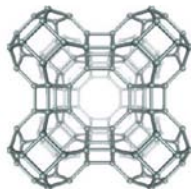
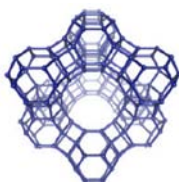
	Composition chimique (en % massique) des principales zéolithes naturelles	
	Clinoptilite	Chabazite
SiO ₂	63-72	50 - 62
Al ₂ O ₃	13	17
Fe ₂ O ₃	1,5	3,5
CaO	2,1	8,6
MgO	1,1	0,9
Na ₂ O	2,1	0,5 - 1,5
K ₂ O	2	1 - 5
MnO	0,01 - 0,1	< 0,01
P ₂ O ₅	0,05	0,1 - 0,3
S	0,03	< 0,01
Surface spécifique (m ² /g)	28-32	60 - 150
CEC (mEq/g)	1-4	2,7 – 3,9

1.3.2. Nomenclature des zéolithes

Les principales zéolithes utilisées dans le domaine de la séparation sont de types A, X et Y. Mais il existe aussi des zéolithes de type B, L, N, sans compter celles d'appellations commerciales de type ZSM, SSZ, appellations non-conformes aux recommandations définies par l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) et l'Association Internationale des Zéolithes (IZA). Cette dernière a codifié les 180 structures répertoriées à ce jour selon une codification à trois lettres majuscules (Framework Type Code), que l'on peut trouver sur leur site internet (<http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ft.xml>).

Les zéolithes sont classées par type suivant leur structure cristalline et le ratio Si/Al. La charge globale indique le nombre de cations compensateurs monovalents que la zéolithe peut accepter au sein de sa structure (ramenée à l'échelle d'une maille cristalline).

Tableau AV : Principaux types de zéolithes

Zéolithe	Structure cristalline	Charge globale	Si/Al
Type A	Cubo-octaédrique 	-12	1
Type X	Tétraédrique 	-6 à -12	1 à 1,5
Type Y	Tétraédrique	-6 à -12	1,5 à 3

Pour une zéolithe de type A, le rapport Si/Al est proche de 1. Ainsi, la charge globale du cube est de -12 et peut recevoir jusqu'à 12 cations compensateurs monovalents. La position de ces cations dépend de leur nature, mais les sites sont en général placés au voisinage des fenêtres d'accès, réduisant ainsi l'ouverture. D'une zéolithe de type A non compensée de diamètre 11,4 Å, on va passer à 4 Å si le cation compensateur est le sodium (on parlera de zéolithe 4A), à 3 Å si le cation compensateur est le potassium (zéolithe 3A) et à 5 Å si le cation compensateur est le calcium (zéolithe 5A).

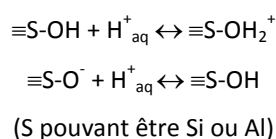
L'ouverture est plus grande dans le cas des zéolithes de type A offrant une possibilité d'adsorption de molécules plus larges.

La différence entre les types X et Y réside dans la valeur du rapport Si/Al. Ce rapport est de 1 à 1,5 pour les zéolithes de type X et de 1,5 à 3 pour le type Y. Ce rapport influençant directement la position et le nombre des cations compensateurs peut varier de 6 à 12 selon le type de cristal.

1.3.3. Mécanisme d'échange d'ions

Lors de l'utilisation de zéolithes, l'échange d'ions est le mécanisme prépondérant. Toutefois, l'élimination des cations peut également concerner des phénomènes d'adsorption dans les pores des systèmes de silico-aluminates et, en général, l'adsorption prend le pas sur l'échange d'ions lorsque les cations à éliminer sont en excès par rapport à la Capacité d'Echange Cationique du matériau. C'est l'équilibre de Donnan que l'on observe également avec les résines.

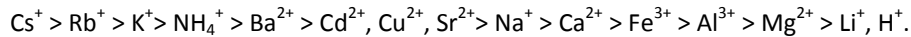
Le pH de l'eau à traiter est un facteur prépondérant dans les rendements d'élimination des ions. De façon générale, les zéolithes ont un caractère amphotère et ont tendance à neutraliser les eaux, en agissant soit comme accepteur de protons, soit comme donneur de protons. Durant l'adsorption de cations métalliques, les ions H⁺ participent à de nombreuses réactions tant en solution qu'en phase solide et sont échangés en fonction des cations retenus ou relargués. Il se produit une protonation ou une déprotonation de la surface suivant les équilibres ci-dessous :



La température de l'eau à traiter joue un rôle important dans le mécanisme d'échange d'ions, l'efficacité étant accrue à haute température (50°C), grâce à une cinétique plus rapide.

1.3.4. Utilisation pour le traitement de l'eau destinée à la consommation humaine

La clinoptilite est principalement utilisée pour l'élimination des ions NH_4^+ . La sélectivité de ce support vis-à-vis des principaux cations est la suivante :



Pour l'élimination des ions NH_4^+ , le pH doit être inférieur ou égal à 7. Le régénérant le plus utilisé pour ce type de zéolithe est le chlorure de sodium.

Les ions césium et rubidium sont fixés de manière irréversible et la régénération est alors impossible, ce qui pose de graves problèmes quand ces éléments sont radioactifs. Pour l'élimination de ces radioéléments on peut utiliser la clinoptilite.

Les zéolithes commerciales sont dans la majorité des cas des zéolithes naturelles modifiées ou plus rarement synthétiques, vendues sous une forme H^+ , NH_4^+ ou Na^+ . Il a été montré que la clinoptilite et la chabazite ont une efficacité accrue après traitement avec NaOH, notamment pour l'élimination de Pb^{2+} et Cd^{2+} et, dans un tel cas, la capacité d'échange peut atteindre 100mg/kg.

Pour la synthèse ou la modification des zéolithes on fait appel soit à des méthodes chimiques, soit à des méthodes physico-chimiques.

Les méthodes chimiques sont utilisées principalement pour « doper » des zéolithes naturelles afin d'améliorer leur sélectivité, leur surface spécifique et donc leurs capacités d'échange. Pour ce faire, le sel du métal de dopage est mélangé avec une solution basique (en général soude ou potasse à forte concentration (5 à 10 M)) et est mis en contact avec la zéolithe. La clinoptilite dopée au fer a été utilisée pour l'élimination du manganèse (Mn^{2+}), du cuivre (Cu^{2+}), du zinc (Zn^{2+}) et de l'arsenic.

Les méthodes physico-chimiques sont utilisées pour synthétiser des aluminosilicates à partir de solutions de sel de silicium et d'aluminium.

2. Propriétés des échangeurs d'ions

2.1. Sélectivité

Les échangeurs d'ions sont caractérisés par leur capacité et leurs constantes d'échange.

À titre d'exemple et dans le cas d'une résine cationique sous forme H^+ , mise en présence d'une solution de chlorure de sodium, il se produit un échange entre les ions H^+ de la résine et les ions Na^+ de la solution, suivant l'équilibre :



avec une constante d'échange entre les ions H^+ et Na^+ égale à :

$$K_{\text{H/Na}} = \frac{[\text{Na}^+]_r \cdot [\text{H}^+]_s}{[\text{Na}^+]_s \cdot [\text{H}^+]_r}$$

Pour un échangeur acide fort : $\text{Na}^+ > \text{H}^+ \Rightarrow K_{\text{H/Na}} > 1 \Rightarrow \log K_{\text{H/Na}} > 0$

Pour un échangeur acide faible : $\text{Na}^+ < \text{H}^+ \Rightarrow K_{\text{H/Na}} < 1 \Rightarrow \log K_{\text{H/Na}} < 0$

En considérant l'échange entre un ion H^+ et un ion monovalent M^+ on obtient :

$$K_{\text{H/M}} = \frac{[\text{M}^+]_r \cdot [\text{H}^+]_s}{[\text{M}^+]_s \cdot [\text{H}^+]_r}$$

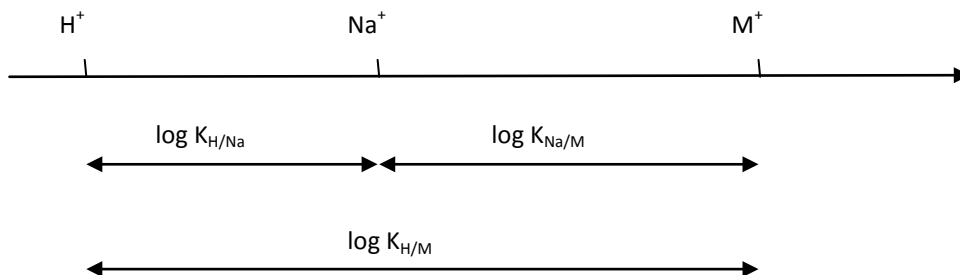
En considérant l'échange entre un ion Na^+ et un ion monovalent M^+ on obtient :

$$K_{\text{Na/M}} = \frac{[\text{M}^+]_r \cdot [\text{Na}^+]_s}{[\text{M}^+]_s \cdot [\text{Na}^+]_r} = K_{\text{H/M}} / K_{\text{H/Na}}$$

Ou encore : $\log K_{\text{Na/M}} = \log K_{\text{H/M}} - \log K_{\text{H/Na}}$

Les logarithmes des constantes d'échange étant additives, il est possible de les représenter sur une échelle linéaire et la distance entre le log des constantes de 2 ions donnés représente alors le log de la constante entre ces 2 ions.

Figure A2 : Échelles logarithmiques d'affinité

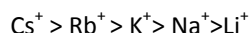


Il est ainsi possible d'établir, pour des ions de même valence, des échelles logarithmiques d'affinité telles que celle présentée en figure 2.

Remarque : pour des ions de valences différentes et sur des résines acides fortes (stœchiométries différentes de 1:1), les concentrations interviennent dans les équilibres.

Les forces qui s'exercent entre un groupement ionique d'une résine et l'ion à éliminer sont, généralement du type électrostatique. L'affinité de la résine vis-à-vis des différents ions définit sa sélectivité. De façon générale, les règles de sélectivité suivantes peuvent être définies :

- **un échangeur fort fixe préférentiellement les ions les plus chargés.** C'est un effet électrostatique : par exemple Fe^{3+} est mieux fixé que Cu^{2+} lui-même mieux fixé que NH_4^+
- **un échangeur fort fixe préférentiellement les ions qui possèdent, à concentration et charge égales, un volume, à l'état hydraté, relativement petit.** L'ordre des affinités est le suivant :

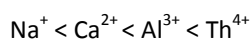


qui est l'ordre dans lequel le rayon de l'ion hydraté augmente ;

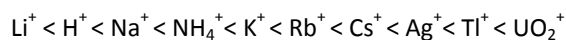
- **un échangeur faible fixe préférentiellement les ions formant les plus fortes liaisons avec le groupement ionique fixe.** Ainsi, une résine échangeuse de cations avec une fonction carboxylate ($-\text{COO}^-$) et une stœchiométrie 1:1 aura plus d'affinités pour le proton que pour un ion métallique. Une résine chélatante aura, elle aussi, une préférence pour les métaux formant, avec le groupement fixé, des complexes stables :



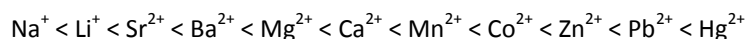
Pour une résine échangeuse de cations avec une fonction sulfonique et une stœchiométrie n:1, l'affinité augmente avec la charge :



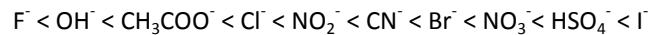
et pour une même charge, elle croît avec la masse atomique et/ou la masse molaire (ions ammonium et uranyl) :



Pour des résines complexantes avec des groupements aminodiacétiques (complexant type EDTA), l'ordre de sélectivité est le suivant :



Pour les résines échangeuses d'anions avec des groupements ammonium quaternaire, l'ordre de sélectivité est le suivant :



Pour les échangeurs d'anions avec des groupements amines secondaires ou tertiaires, l'ordre est sensiblement le même mais la faible basicité de ces groupements leur confère une très forte affinité pour les ions OH^- .

1.2. Coefficients de partage (ou de distribution)

La constante d'échange permet de définir les affinités relatives des ions pour un échangeur donné: c'est une propriété intrinsèque de l'échangeur. Le coefficient de partage permet de savoir si un ion donné est majoritairement dans l'échangeur ou dans la solution, ce qui est le plus important pour l'utilisateur, bien que ce coefficient dépende des conditions opératoires. Il peut être déduit des constantes d'échange et des concentrations en solution. Pour un ion donné, le coefficient de partage est égal au rapport des concentrations entre l'échangeur et la solution : $P = C_r / C_s$.

En considérant à nouveau l'équilibre H^+ / Na^+ il vient :

$$P_{Na} = \frac{[Na^+]_r}{[Na^+]_s} = K_{Na/H} \cdot \frac{[H^+]_r}{[H^+]_s}$$

$$\log P_{Na} = \log K_{Na/H} + \log [H^+]_r - \log [H^+]_s$$

Si l'échangeur est entièrement sous forme H^+ on a :

$$\log [H^+]_r = C_e \text{ (capacité d'échange)} ; \text{ par ailleurs : } -\log [H^+]_s = \text{pH}$$

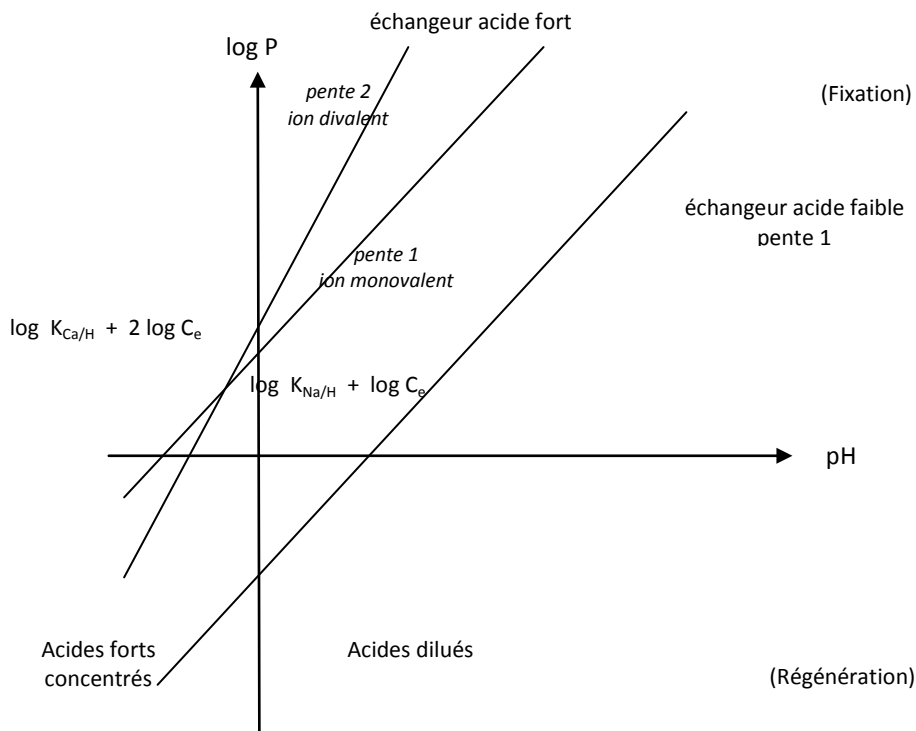
On obtient alors :

$$\log P_{Na} = \log K_{Na/H} + \log C_e + \text{pH}$$

Pour l'échange avec un ion divalent (par exemple H^+ et Ca^{2+}) on aurait :

$$\log P_{Ca} = \log K_{Ca/H} + 2 \log C_e + 2 \text{pH}$$

Figure A3 : Evolution du logarithme du coefficient de partage en fonction du pH



Évolution du log du coefficient de partage en fonction du pH (voir figure A3) :

- Résine acide forte ($\log K > 0$) ; pente de la droite égale à la charge de l'ion. Régénération difficile par les ions H^+ ;
- Résine acide faible ($\log K < 0$) ; pente toujours égale à 1. Pas de fixation en milieu acide. Régénération facile par H^+ .

1.3. Permutation d'ions

Pour permuter un ion par un autre, il faut obligatoirement que l'ion qui doit être fixé ait un coefficient de partage suffisamment élevé ($P \gg 1$ ou $\log P \gg 0$). Deux cas peuvent alors se présenter :

- l'ion régénérant (qui doit être fixé) présente plus d'affinité pour l'échangeur que l'ion initial : la permutation est quantitative et l'ion initial est élué à la concentration de l'ion entrant, c'est le phénomène de « **déplacement** » ;
- l'ion régénérant possède moins d'affinité, pour l'échangeur, que l'ion initial : la permutation nécessite alors un gros excès de l'ion entrant, c'est le phénomène d'« **élution** ».

1.4. Cinétique d'échange

1.4.1. Plateau théorique équivalent^a

Pour étudier la cinétique d'échange d'ions dans une colonne celle-ci est assimilée à une succession de plateaux théoriques équivalents. Une colonne se représente comme un empilement de plateaux, à chacun desquels correspond un équilibre d'échange. Il faut un certain temps pour qu'un équilibre s'établisse et pendant ce même temps, le front de la solution a parcouru une certaine distance dans la colonne qui est appelée hauteur d'un plateau théorique équivalent (h). Une colonne de longueur L comportera alors un nombre de plateaux : $N = L/h$. Ce nombre de plateaux est une fonction importante de l'efficacité d'une colonne.

Le temps de mise en équilibre dépend directement de la cinétique d'échange qui dépend de l'aire interfaciale, c'est-à-dire du rapport surface sur volume de l'échangeur qui est fonction de $1/r$ (rayon des grains). Le temps de mise à l'équilibre dépend de l'épaisseur de la couche de diffusion, c'est-à-dire de la distance maximale parcourue par un ion avant d'atteindre l'équilibre (rayon du grain). Il est inversement proportionnel à cette distance et donc également fonction de $1/r$.

Le temps global de mise à l'équilibre est donc fonction de $1/r^2$. La cinétique d'échange est alors fonction de l'inverse du carré du rayon des grains d'échangeur, d'où l'intérêt d'utiliser des échangeurs à faible granulométrie. La diminution du diamètre des grains n'est limitée qu'en raison de la perte de charge qu'elle occasionne.

1.4.2. Détermination des fronts de permutation.

L'étalement des fronts de permutation dépend à la fois des constantes et des cinétiques d'échange. Afin de pouvoir effectuer une représentation graphique de ces fronts il est plus simple de « normaliser » les courbes en posant (exemple de l'échange H^+/Na^+) :

$$y = [Na^+]_r / C_e \text{ et } x = [Na^+]_s / C_o$$

$$1-y = [H^+]_r / C_e \text{ et } 1-x = [H^+]_s / C_o$$

avec : C_e : capacité d'échange de la résine et C_o : concentration totale en solution.

On en déduit :

$$K = \frac{y \cdot (1-x)}{(1-y) \cdot x}$$

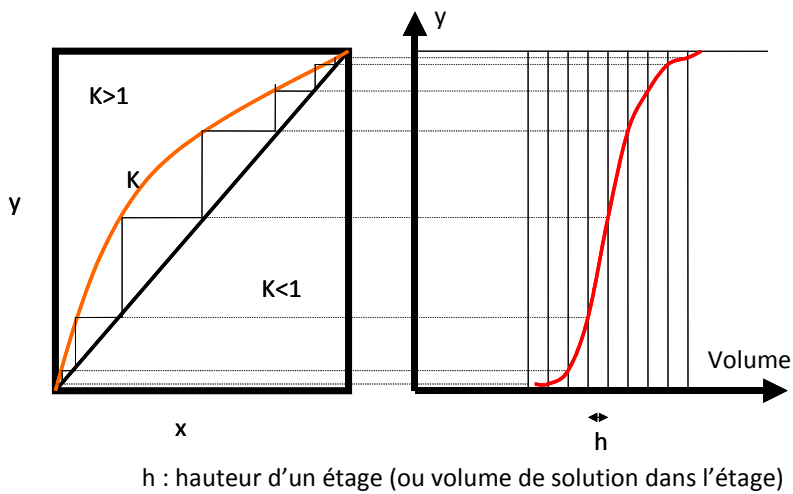
$$\text{Et : } y = \frac{Kx}{1+x(K-1)}$$

On peut alors établir un diagramme carré $y = f(x)$, x et y étant compris entre 0 et 1.

Sur ces diagrammes carrés (voir figure A5), on peut représenter le fonctionnement de la colonne d'échangeur en discontinu et symboliser les plateaux théoriques par des « marches d'escalier ».

^a Equivalant aux étages théoriques

Figure A5 : Exemple de diagramme carré



Un plateau théorique correspond au temps de mise à l'équilibre donc à une distance parcourue dans la colonne en fonction du débit.

La proportion d'ions entrants peut être déterminée, sur chaque plateau, à partir de ce diagramme et reproduite sur une courbe donnant le taux de saturation y en fonction du volume de solution percolante. On prend alors comme unité de volume, le volume d'un plateau théorique équivalent (hauteur x section de la colonne).

L'étalement du front de permutaion dépend donc des équilibres thermodynamiques (Constante d'échange K , qui donne le nombre n de plateaux nécessaires) et de la cinétique d'échange (hauteur d'un étage théorique). Sur une colonne comportant N plateaux théoriques le front de permutaion se fera sur n plateaux. Il faut donc que $N \gg n$.

Le point d'inflexion de la courbe V_0 ne dépend que de la capacité totale de la colonne et des concentrations en solution.

$$C_{\text{totale}} = m \cdot C_e = V_0 \cdot C_0$$

avec m : masse d'échangeur ; C_e : capacité d'échange de l'échangeur ; V_0 : volume de solution au point d'inflexion ; C_0 : concentration en solution.

$$V_0 = m \cdot C_e / C_0$$

Le front de permutaion s'étaie plus ou moins en fonction de la constante et de la cinétique d'échange. Si la vitesse de circulation dans la colonne est doublée, la hauteur des plateaux et donc l'étalement de la courbe sont également doublés.

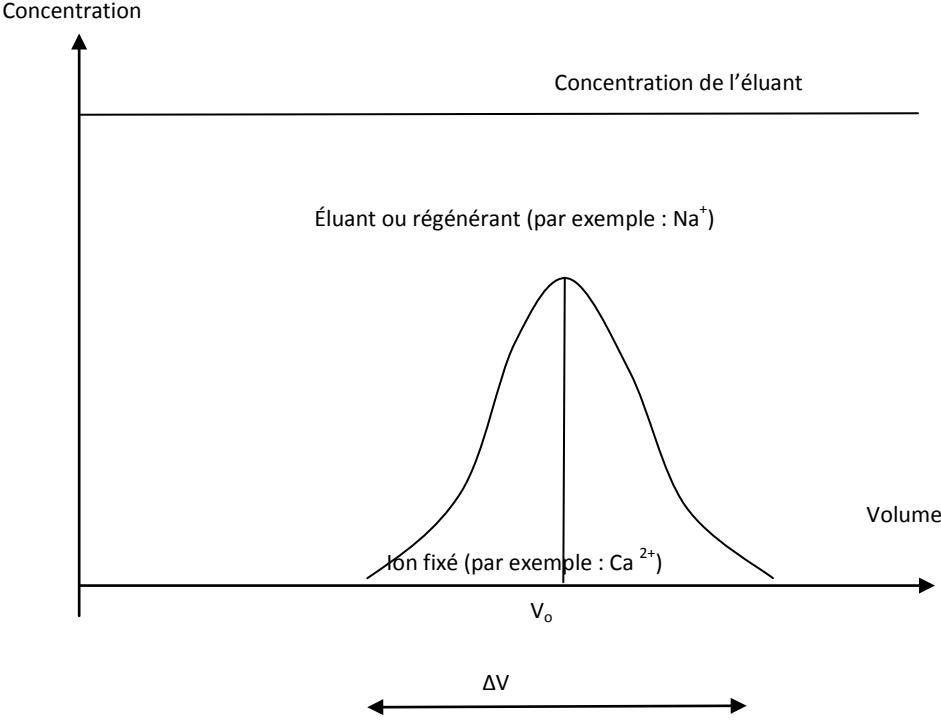
En résumé, l'étalement des fronts de permutaion dépend de la constante d'échange K , qui définit le nombre de plateaux nécessaire et de la hauteur de chaque plateau théorique équivalent, c'est-à-dire du nombre et de la hauteur des plateaux.

1.4.3. Allure des courbes d'élution

L'emplacement et l'étalement des courbes d'élution, dont l'allure est présentée sur la figure A6, dépendent du coefficient de partage (P) et du nombre de plateaux théoriques équivalents. Le volume V_0 (correspondant au pic d'élution) pour une colonne contenant une masse m d'échangeur est donné par : $V_0 = m \cdot P$ (P est exprimé en litre de solution par masse d'échangeur). L'étalement du pic d'élution est donné par $\Delta V = 8 V_0 / \sqrt{N}$.

L'étalement du pic augmente avec le coefficient de partage P et est d'autant plus resserré que le nombre N de plateaux théoriques que comporte la colonne est grand (hauteur h plus petite).

Figure A6 : Courbe d'élution



Annexe B :

Point réglementaire sur les conditions de mise sur le marché et d'utilisation de matériaux et objets entrant au contact d'eau destinée à la consommation humaine

Certains matériaux et objets utilisés pour le traitement et l'acheminement de l'eau, lorsqu'ils entrent au contact d'eau destinée à la consommation humaine, peuvent être à l'origine de dégradations de la qualité de cette dernière, d'ordre organoleptique, physico-chimique ou microbiologique et peuvent engendrer de ce fait un dépassement des limites et références de qualité réglementaires, voire des risques sanitaires pour les consommateurs. Leur mise sur le marché et leur usage sont donc soumis à des dispositions réglementaires.

1. Définitions

Par «matériaux et objets», on entend l'ensemble des articles utilisés dans les installations de production et de distribution d'eau destinée à la consommation humaine servant à acheminer l'eau sans en modifier sa composition physico-chimique ou microbiologique. C'est le cas notamment des tuyaux, des raccords, des revêtements, des joints, des accessoires (pompes, vannes, robinets, etc.), quelle que soit la matière constitutive (métallique, minérale, organique, etc.). Ils peuvent être fabriqués en usine ou mis en œuvre *in-situ*, notamment pour la fabrication, la réparation ou la réhabilitation. Ne sont donc pas considérés comme des «matériaux» les produits et objets utilisés pour le traitement de l'eau.

Un objet est destiné à être intégré dans une installation de production ou de distribution d'eau destinée à la consommation humaine, dans son état de livraison, sans qu'il soit nécessaire de lui adjoindre une autre pièce. Il peut être constitué d'un ou de plusieurs composants, pouvant eux-mêmes être constitués d'une ou de plusieurs pièces.

Un matériau est un composant d'un produit fini constitué d'une pièce élémentaire. Il est caractérisé par :

- son appellation commerciale et sa formulation pour les matériaux organiques (matières plastiques, élastomères à base de caoutchouc ou de silicones, etc.),
- son appellation commerciale, sa composition et sa désignation normative dans le cas des matériaux métalliques ou minéraux,
- son appellation commerciale et sa constitution pour les matériaux à base de liants hydrauliques (bétons, mortiers).

2. Mise sur le marché de matériaux et objets entrant au contact d'eau destinée à la consommation humaine

Conformément aux dispositions du code de la consommation, il appartient à tout responsable de la mise sur le marché de produits de s'assurer que ceux-ci sont propres à l'usage qui en sera fait, qu'ils respectent les prescriptions en vigueur et ne sont pas susceptibles de constituer un danger pour la santé des consommateurs. Ainsi, les articles L.121-1 et L.212-1 du code de la consommation stipulent que :

«est interdite toute publicité comportant, sous quelque forme que ce soit, des allégations, indications ou présentations fausses ou de nature à induire en erreur^a [...] ;

dès la première mise sur le marché, les produits doivent répondre aux prescriptions en vigueur relatives à la sécurité et à la santé des personnes, à la loyauté des transactions commerciales et à la protection des consommateurs. Le responsable de la première mise sur le marché d'un produit est donc tenu de vérifier que celui-ci est conforme aux prescriptions en vigueur^b [...]».

^a Article L.121-1 du code de la consommation

^b Article L.212-1 du code de la consommation

Conformément aux dispositions de l'article R.1321-48 du code de la santé publique, « *les matériaux et objets mis sur le marché et destinés aux installations de production, de distribution et de conditionnement qui entrent en contact avec l'eau destinée à la consommation humaine doivent être conformes à des dispositions spécifiques définies par arrêté du ministre chargé de la santé, visant à ce qu'ils ne soient pas susceptibles, dans les conditions normales ou prévisibles de leur emploi, de présenter un danger pour la santé humaine ou d'entraîner une altération de la composition de l'eau définie par référence à des valeurs fixées [...]* ».

3. Utilisation de matériaux et objets entrant en contact avec l'eau destinée à la consommation humaine

L'article R.1321-49 du code de la santé publique stipule que : « *la personne responsable de la production, de la distribution ou du conditionnement d'eau utilise, dans des installations nouvelles ou parties d'installations faisant l'objet d'une rénovation, depuis le point de prélèvement dans la ressource jusqu'aux points de conformité définis à l'article R.1321-5, des matériaux et objets entrant en contact avec l'eau destinée à la consommation humaine conformes aux dispositions de l'article R.1321-48* ».

Ainsi, tout responsable de la mise sur le marché d'un matériau ou d'un objet destiné à entrer en contact avec de l'eau destinée à la consommation humaine doit :

- proposer des matériaux et objets respectant les dispositions spécifiques fixées réglementairement pour le groupe de matériaux et d'objets auquel il appartient ;
- s'assurer, préalablement à la mise sur le marché, du respect des dispositions spécifiques le concernant ;
- tenir à disposition de l'administration et de ses clients les preuves de l'innocuité sanitaire du matériau ou de l'objet, attestant le respect des dispositions spécifiques.

Les dispositions du code de la santé publique s'appliquent donc, chacun pour ce qui le concerne :

- aux fabricants mettant sur le marché des matériaux ou objets destinés à entrer en contact avec l'eau destinée à la consommation humaine ainsi qu'aux opérateurs (revendeurs, assembleurs, etc.) ;
- aux personnes responsables de la production, de la distribution et du conditionnement d'eau.

4. Dispositions spécifiques relatives aux groupes de matériaux et objets

À ce jour, on distingue plusieurs groupes de matériaux et objets entrant en contact avec de l'eau destinée à la consommation humaine, en fonction de la nature de leur matière constitutive (métallique, minérale, organique ou à base de liants hydrauliques). Dans l'attente des arrêtés d'application de l'article R.1321-48 du code de la santé publique, les dispositions spécifiques à respecter sont fixées dans des arrêtés et circulaires mentionnés dans le tableau XIII.

L'attestation du respect des dispositions spécifiques, fixées par l'arrêté du 29 mai 1997 modifié relatif aux matériaux et objets utilisés dans les installations fixes de production, de traitement et de distribution d'eau destinée à la consommation humaine et ses circulaires d'application, est à la charge du responsable de la mise sur le marché du matériau ou de l'objet, quelle que soit la matière constitutive de celui-ci. La nature des preuves du respect des dispositions réglementaires à fournir pour les différents types de matériaux est également précisée dans le tableau suivant:

Dispositions spécifiques aux différents groupes de matériaux et objets

Groupes de matériaux et objets constitués de	Exemples	Dispositions spécifiques ^c	Preuves du respect des dispositions réglementaires
Matière métallique	revêtements, alliages, brasures	Arrêté du 29 mai 1997 modifié ^d Annexe 1	certificat de matière
Matière minérale	émaux, céramiques et verres	Arrêté du 29 mai 1997 modifié Annexe 2	
Liants hydrauliques	bétons, mortiers		
Matières organiques incluant les matériaux et objets « monomatériaux », multicouches ou composites	plastiques, élastomères	Arrêté du 29 mai 1997 modifié Annexe 3 et Circulaires ministérielles d'application du 12 avril 1999 ^e , du 27 avril 2000 ¹¹ du 21 août 2006 ^f	ACS ^g délivrée par l'un des laboratoires habilités par le ministère de la santé ou CLP ^h délivrée par l'un des laboratoires habilités par le ministère de la santé pour les joints de diamètre inférieur à 63 mm, les colles, graisses et lubrifiants.
Plusieurs composants dits également « produits assemblés » ou « accessoires »	vannes, raccords, etc.	Arrêté du 29 mai 1997 modifié Annexes 1, 2 et 3 et Circulaire ministérielle d'application du 25 novembre 2002 ⁱ	ACS délivrée par l'un des laboratoires habilités par le ministère de la santé (pour les accessoires comprenant au moins 1 composant organique au contact de l'eau)

^d 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 modifié par les arrêtés du 24 juin 1998, 13 janvier 2000, 22 août 2002 et 16 septembre 2004 (publiés respectivement aux Journaux Officiels des 1er juin 1997, 25 août 1998, 21 janvier 2000, 3 septembre 2002 et du 23 octobre 2004)

^e Circulaires ministérielles n°99/217 du 12 avril 1999 et n°2000/232 du 27 avril 2000 relatives aux matériaux utilisés dans les installations fixes de distribution d'eau destinée à la consommation humaine (respectivement publiées au Bulletin Officiel du ministère chargé de la santé n° 99/25 et 2000/18)

^f Circulaire DGS/SD7A/2006/370 du 21 août 2006 relative aux preuves de conformité sanitaire des matériaux et produits finis organiques renforcés par des fibres, entrant au contact d'eau destinée à la consommation humaine, à l'exclusion d'eau minérale naturelle

^g ACS : Attestation de Conformité Sanitaire. Elle permet d'évaluer l'aptitude d'un matériau ou d'un objet à entrer au contact d'une eau destinée à la consommation humaine, au regard des dispositions réglementaires. Les conditions de délivrance des ACS, pour les matériaux et objets à base de matière organique, sont précisées dans les circulaires du 12 avril 1999, du 27 avril 2000 et du 21 août 2006 précitées (Validité : 5 ans, mais peut être portée à 10 ans pour les tubes en polyéthylène extrudé).

^h CLP : preuve de conformité aux listes positives de référence (Validité : 5 ans).

ⁱ Circulaire ministérielle n°2002/571 du 25 novembre 2002 relative aux modalités de vérification de la conformité sanitaire des accessoires et des sous-ensembles d'accessoires, constitués d'au moins un composant organique entrant au contact d'eau destinée à la consommation humaine

Annexe C :

Contenu du dossier qu'un industriel doit fournir à l'appui de sa demande d'autorisation.

Le dossier de demande d'autorisation d'utilisation d'une résine auprès d'un organisme habilité doit comporter les informations suivantes :

- coordonnées du demandeur
- nom(s) commercial(ciaux) de la résine objet de la demande
- type de résine (squelette, groupe fonctionnel)
- indication des paramètres de qualité d'eau modifiés par la résine et de ses utilisations prévues (adoucissement, dénitration, décarbonatation, etc.)
- description du procédé de fabrication de la résine *
- composition chimique détaillée * : liste des substances ou préparations commerciales avec leur numéro CAS, leur pourcentage d'utilisation et les coordonnées des fournisseurs

Substances ou préparations commerciales	Numéro CAS	% massique	Coordonnées des différents fournisseurs
Monomères et autres substances de départ :			
Modificateurs chimiques :			
Adjuvants de polymérisation :			

- propriétés physiques * : densité, granulométrie
- modalités de conditionnement des résines avant utilisation *(utilisation sans préparation particulière, percolation de volumes d'eau, etc.)
- indication des régénérants et des conditions de régénération *(en terme de concentration, débit, temps de contact, rinçage, etc.)
- modalités éventuelles de désinfection *(produit utilisé, concentration, protocole, etc.)
- conditions particulières d'emploi (éviter les oxydants forts, le chlore, etc.)
- indication des agréments obtenus dans d'autres pays de l'Union Européenne
- en cas de renouvellement d'agrément, copie du dossier précédent
- en cas de renouvellement d'agrément et le cas échéant, le pétitionnaire indique s'il a engagé une démarche d'inscription de la (des) substance(s) non conforme(s) sur l'une des listes positives reconnues ou s'il l'a (les a) remplacée(s) par des substances figurant dans les listes positives ou s'il n'a rien changé.

* en cas de modification de l'une ou de plusieurs de ces informations, le demandeur doit informer par écrit l'organisme en charge de l'évaluation sanitaire

Annexe D :
**Liste des composés organiques volatils (organo-halogénés ou non
organo-halogénés) à analyser *a minima***

Paramètres	Normes d'essai
Benzène µg/L	NF EN ISO 11423-1
Toluène	NF EN ISO 11423-1
Ethylbenzène	NF EN ISO 11423-1
Xylènes (m+p)	NF EN ISO 11423-1
Xylène ortho	NF EN ISO 11423-1
1,2,3-triméthylbenzène	NF EN ISO 15680
1,2,4-triméthylbenzène	NF EN ISO 15680
1,3,5-triméthylbenzène	NF EN ISO 15680
Isopropylbenzène	NF EN ISO 15680
Trans 1,2-dichloroéthylène	NF EN ISO 10301
1,1,1-trichloroéthane	NF EN ISO 10301
1,1,2-trichloroéthane	NF EN ISO 15680
1,1-dichloroéthane	NF EN ISO 15680
1,1-dichloroéthylène	NF EN ISO 10301
1,2-dichloroéthane	NF EN ISO 10301
Cis 1,2-dichloroéthylène	NF EN ISO 10301
Bromochlorométhane	NF EN ISO 10301
Bromoforme	NF EN ISO 10301
Chloroforme	NF EN ISO 10301
Dibromochlorométhane	NF EN ISO 10301
Dichlorobromométhane	NF EN ISO 10301
Tétrachloroéthylène	NF EN ISO 10301
Tétrachlorure de carbone	NF EN ISO 15680
Trichloroéthylène	NF EN ISO 10301
Acétone	XP P 41-250-2
Butanone	XP P 41-250-2
Méthyl isobutyl cétone	XP P 41-250-2
Acétate d'éthyle	XP P 41-250-2

Annexe E : Méthode de mesure de la demande en chlore

La demande en chlore des eaux de migration obtenues selon le protocole adapté à la norme EN 12873-3 se réalise comme suit :

1. Prélever 100 ml de l'eau de migration à évaluer
2. Ajuster son pH à $7,4 \pm 0,1$ avec un tampon phosphate sodique, monopotassique ou dipotassique exempt de COT (exempt d'EDTA notamment)
3. Ajouter $1 \pm 0,1$ mg/L de chlore à l'aide d'une solution diluée d'hypochlorite de sodium
4. Mesurer immédiatement la concentration en chlore libre et en chlore total (NF EN 7393-1 ou -2)
= $C_{0 \text{ essai}}$
5. Attendre 1 heure
6. Renouveler la mesure de la concentration en chlore libre et en chlore total = $C_{1h \text{ essai}}$

Réaliser en parallèle la même opération sur l'eau de migration témoin.

On obtient les concentrations $C_{0 \text{ témoin}}$ et $C_{1h \text{ témoin}}$

La demande en Chlore de l'eau de migration à évaluer correspond, en %, à :

$$\left(\frac{(C_{1h \text{ essai}} - C_{1h \text{ témoin}}) - (C_{0 \text{ essai}} - C_{0 \text{ témoin}})}{C_{0 \text{ essai}} - C_{0 \text{ témoin}}} \right) \times 100$$

Pour que la mesure de la demande en Chlore de l'eau de migration soit validée, il est nécessaire que :

- $C_{0 \text{ essai}}$ et $C_{0 \text{ témoin}}$ soit comprises entre 0,9 et 1,1 mg/L de chlore
- la demande en chlore de l'eau témoin soit inférieure à 10% de la concentration de départ, soit :

$$\left(\frac{C_{0 \text{ témoin}} - C_{1h \text{ témoin}}}{C_{0 \text{ témoin}}} \right) \times 100 < 10\%$$

Sinon, procéder à une nouvelle évaluation.

Annexe F : Modèle d'agrément type

Nom du pétitionnaire :

Coordonnées du pétitionnaire :

Nom(s) commercial(ux) de l'échangeur :

Type d'échangeur :

Forme :

Utilisation(s) :

Capacité d'échange :

L'échangeur « NOM de l'ECHANGEUR » a fait l'objet d'une évaluation suivant les exigences de l'arrêté du « REFERENCE de l'ARRETE » pris par suite au rapport de l'Afssa « REFERENCE du RAPPORT de l'AFSSA » par un laboratoire habilité par le Ministère de la Santé : « NOM et ADRESSE du Laboratoire ».

Les essais ont notamment été menés selon les normes T90-601 et EN 12873-3.

L'échangeur « NOM de l'ECHANGEUR » a été testé pour les conditions d'usage suivantes :

Mise en oeuvre	
----------------	--

	Produit(s)	Concentration	Débit	Temps de contact	Procédure de rinçage
Désinfection					
Régénération					

Le Laboratoire « NOM du LABORATOIRE » constate que les preuves d'innocuité présentées par « NOM du PETITIONNAIRE » pour l'échangeur « NOM de l'ECHANGEUR » en vue de son utilisation pour le traitement d'eau destinée à la consommation humaine sont conformes / non conformes aux exigences réglementaires applicables, sous réserve qu'il soit utilisé avec les conditions d'usage définies ci-dessus.

En conclusion, le Laboratoire « NOM du LABORATOIRE » émet un avis favorable / défavorable à la mise sur le marché de l'échangeur « NOM de l'ECHANGEUR ».

Fait à « LIEU », le « DATE ».

Le Responsable des Essais "NOM et SIGNATURE"