

ACADÉMIE D'ORLÉANS-TOURS

UNIVERSITÉ DE TOURS

FACULTE DE PHARMACIE « Philippe-Maupas »

Année 2020

N° 61

THÈSE D'EXERCICE
pour le
DIPLOME D'ÉTAT DE DOCTEUR EN PHARMACIE

Par

VIROLLE Charlène, 15 Juin 1994, Bourges

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE PUBLIQUEMENT LE 27 OCTOBRE 2020

**Production des eaux à usage pharmaceutique : le champ électromagnétique,
une nouvelle application dans la lutte contre l'entartrage**

JURY

PRESIDENT :

M. ALLOUCHI Hassan, Pharmacien, Professeur des Universités, UFR des Sciences Pharmaceutiques - TOURS

MEMBRES :

Mme LE PAGE-MOSTEFA Marie, Maître de conférences, Ecole Nationale des Industries Chimiques - NANCY

M. MARCHAIS Hervé, Pharmacien, Maître de conférences, UFR des Sciences Pharmaceutiques - TOURS

M. MUHR Hervé, Directeur de recherche CNRS, Ecole Nationale des Industries Chimiques - NANCY

Mme REGALIN Amanda, Pharmacien, eCOA & Digital Global Study Manager, Excelya - BOULOGNE-BILLANCOURT

ANNEE : 2019 - 2020

Directrice : Pr Véronique MAUPOIL

Directeur Adjoint : M. Hervé MARCHAIS

Assesseurs : Pr Daniel ANTIER, M. Matthieu JUSTE, Pr Karine MAHEO, Mme Audrey OUDIN

ENSEIGNANTS

17 PROFESSEURS

ALLOUCHI	Hassan	CHIMIE PHYSIQUE
ANTIER	Daniel	PHARMACIE CLINIQUE
BARIN	Francis	MICROBIOLOGIE-IMMUNOLOGIE-BIOEPIDEMIOLOGIE
BRAND	Denys	MICROBIOLOGIE-IMMUNOLOGIE-BIOEPIDEMIOLOGIE
CHEVALIER	Stéphane	BIOCHIMIE GENERALE & BIOTHERAPIE
CHOURPA	Igor	CHIMIE ANALYTIQUE & HYDROLOGIE
CLASTRE	Marc	BIOLOGIE CELLULAIRE & BIOCHIMIE VEGETALE
DIMIER-POISSON	Isabelle	IMMUNOLOGIE PARASITAIRE
EMOND	Patrick	BIOPHYSIQUE & MATHEMATIQUES
ENGUEHARD-GUEIFFIER	Cécile	PHARMACOGNOSIE
GIRAudeau	Bruno	BIOPHYSIQUE & MATHEMATIQUES
LANOTTE	Philippe	MICROBIOLOGIE-IMMUNOLOGIE-BIOEPIDEMIOLOGIE
MAHEO	Karine	PHYSIOLOGIE
MAUPOIL-DAVID	Veronique	PHARMACOLOGIE
POUPLARD	Claire	HEMATOLOGIE
THIBAUT	Gilles	MICROBIOLOGIE-IMMUNOLOGIE-BIOEPIDEMIOLOGIE
VIAUD-MASSUARD	Marie-Claude	CHIMIE ORGANIQUE

2 PROFESSEURS EMERITES

AGAFONOV	Viatcheslav	CHIMIE PHYSIQUE
GUILLOTEAU	Denis	BIOPHYSIQUE & MATHEMATIQUES

38 MAITRES DE CONFERENCES

ALLARD-VANNIER	Emilie	PHARMACIE GALENIQUE
ARLICOT	Nicolas	BIOPHYSIQUE & MATHEMATIQUES
AUBREY	Nicolas	BIOCHIMIE GENERALE & BIOTHERAPIE
BAKRI	Françoise	HYGIENE SANTE PUBLIQUE & TOXICOLOGIE
BESSON	Pierre	PHYSIOLOGIE
BONNIER	Franck	CHIMIE ANALYTIQUE & HYDROLOGIE
BOUDESOCQUE-DELAYE	Leslie	PHARMACOGNOSIE
BOUVIN-PLEY	Mélanie	MICROBIOLOGIE-IMMUNOLOGIE-BIOEPIDEMIOLOGIE
BRAIBANT	Martine	MICROBIOLOGIE-IMMUNOLOGIE-BIOEPIDEMIOLOGIE
BREDELOUX	Pierre	PHARMACOLOGIE
DAVID	Stéphanie	PHARMACIE GALENIQUE
DEBIERRE-GROCKIEGO	Françoise	IMMUNOLOGIE PARASITAIRE

DELAYE
DENEVAULT
DOUZIECH-EYROLLES
DUMAS
GERMON
GLEVAREC
HERVE-AUBERT
JUSTE
LAJOIE
LANOUE
MARC
MARCHAIS
MAVEL
MUNNIER
OMBETTA-GOKA
ODIN
PASQUALIN
PRIE
RESPAUD
SOUCE
TAUBER
VELGE-ROUSSEL
VERCOUILLIE
VERGOTE
VIERRON
ZHANG

Pierre-Olivier
Caroline
Laurence
Jean-François
Stéphanie
Gaëlle
Katel
Matthieu
Laurie
Arnaud
Jillian
Hervé
Sylvie
Emilie
Jean-Edouard
Audrey
Côme
Gildas
Renaud
Martin
Clovis
Florence
Johnny
Jackie
Emilie
Bei-Li

CHIMIE THERAPEUTIQUE
 CHIMIE THERAPEUTIQUE
 AFFAIRE REGLEMENTAIRE ET MANAGEMENT DE LA QUALITE
 BIOCHIMIE GENERALE ET BIOTHERAPIE
 IMMUNOLOGIE PARASITAIRE
 BIOLOGIE CELLULAIRE & BIOCHIMIE VEGETALE
 CHIMIE ANALYTIQUE & HYDROLOGIE
 IMMUNOLOGIE PARASITAIRE
 MICROBIOLOGIE-IMMUNOLOGIE-BIOEPIDEMIOLOGIE
 BIOLOGIE CELLULAIRE & BIOCHIMIE VEGETALE
 BIOMOLECULES ET BIOTECHNOLOGIES VEGETALES
 PHARMACIE GALENIQUE
 CHIMIE THERAPEUTIQUE
 PHARMACIE GALENIQUE
 CHIMIE ORGANIQUE
 BIOLOGIE CELLULAIRE & BIOCHIMIE VEGETALE
 PHARMACOLOGIE
 CHIMIE ORGANIQUE
 CHIMIE ANALYTIQUE & HYDROLOGIE
 CHIMIE ANALYTIQUE & HYDROLOGIE
 BIOPHYSIQUE & MATHEMATIQUES
 IMMUNOLOGIE PARASITAIRE
 BIOPHYSIQUE & MATHEMATIQUES
 AFFAIRE REGLEMENTAIRE ET MANAGEMENT DE LA QUALITE
 BIOPHYSIQUE & MATHEMATIQUES
 PHARMACOLOGIE

1 DIRECTEUR DE RECHERCHE

CHALON **Sylvie** INSERM

2 CHARGES DE RECHERCHE

MEVELEC **Marie-Noëlle** INRA
MOIRE **Nathalie** INRA

1 PRAG

WALTERS-GALOPIN **Susan** ANGLAIS

3 AHU

FOUCAULT **Amélie** HEMATOLOGIE
FOUCAULT-FRUCHARD **Laura** PHARMACIE CLINIQUE
MARLET **Julien** MICROBIOLOGIE-IMMUNOLOGIE-BIOEPIDEMIOLOGIE

4 ATER

BILLET **Kevin** BIOLOGIE CELLULAIRE & BIOCHIMIE VEGETALE
DRIOUCH **Abderrazzak** BIOPHYSIQUE & MATHEMATIQUES
LAKHRIF **Zineb** FORMATIONS BIO3 INSTITUTE
VERGES **Valentin** BIOLOGIE CELLULAIRE & BIOCHIMIE VEGETALE



SERMENT DE GALIEN

En présence des Maîtres de la Faculté, je fais le serment :

D'honorer ceux qui m'ont instruit(e) dans les préceptes de mon art et de leur témoigner ma reconnaissance en restant fidèle aux principes qui m'ont été enseignés et d'actualiser mes connaissances ;

D'exercer, dans l'intérêt de la santé publique, ma profession avec conscience et de respecter non seulement la législation en vigueur, mais aussi les règles de Déontologie, de l'honneur, de la probité et du désintéressement ;

De ne jamais oublier ma responsabilité et mes devoirs envers la personne humaine et sa dignité ;

En aucun cas, je ne consentirai à utiliser mes connaissances et mon état pour corrompre les mœurs et favoriser des actes criminels ;

De ne dévoiler à personne les secrets qui m'auraient été confiés ou dont j'aurais eu connaissance dans l'exercice de ma profession ;

De faire preuve de loyauté et de solidarité envers mes collègues pharmaciens ;

De coopérer avec les autres professionnels de santé ;

Que les Hommes m'accordent leur estime si je suis fidèle à mes promesses. Que je sois couvert(e) d'opprobre et méprisé(e) de mes confrères si j'y manque.

Date : 27 octobre

L'étudiant

Mme VIROLLE Charlène



Le Doyen de la Faculté

Mme Véronique Maupoil

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué au succès de mes études et qui m'ont aidé lors de la rédaction de cette thèse.

Aux membres du jury,

A mes encadrants universitaires de l'ENSIC, Madame LE PAGE-MOSTEFA et Monsieur MUHR, pour m'avoir accompagné dans la réalisation de cette thèse avec votre sympathie, votre disponibilité et vos précieux conseils scientifiques.

A mes encadrants universitaires de la faculté de pharmacie, Monsieur ALLOUCHI et Monsieur MARCHAIS pour avoir apporté une dimension et un point de vue pharmaceutique sur ce travail et votre disponibilité.

A ma binôme et complice de mes années d'étude pharmaceutique, Amanda pour me faire l'honneur de faire partie de ce jury.

A ma famille,

A mes parents et mon frère pour votre amour et votre soutien inconditionnel dans tous mes choix. Merci à vous d'avoir rendu les moments difficiles beaucoup moins pénibles et d'avoir toujours cru en moi. Je suis fière d'en être arrivée à la personne que je suis aujourd'hui et heureuse de pouvoir enfin vous libérer de ces longues années d'études.

A Thomas qui par ta présence, ton soutien moral indéfectible et ta joie de vivre m'a permis de m'épanouir et de remettre toutes choses à leur juste valeur.

A l'ensemble des membres de ma famille pour votre entourage et vos encouragements tout au long de mon parcours.

A mes amis de la petite école jusqu'au lycée (Aurélie, Charline, Charlotte, Fanny, Léa, Margaux, Gaétan, Thomas, Valentin, Victor, Yohan) de PACES (Amélie, Laura), de la Pharma (Amanda, Clémence, Laurine, Louis, Maxime, Youssef) de l'ENSIC (Ma Promo PP 2019, Estelle), et de Novo Nordisk,

Pour toutes ces belles rencontres et tous ces bons moments partagés ensemble avec les rires et parfois les difficultés, ce fut de très bonnes années passées à vos côtés enrichissant mes souvenirs, et c'est loin d'être terminé !

A mes collègues des Utilités à Novo Nordisk Chartres,

Pour votre enthousiasme et votre énergie, mais aussi pour tous nos échanges et vos retours d'expériences que vous me partagez au quotidien et qui me donnent toujours envie d'apprendre.

« Le mental est à la réussite ce que l'eau est à la vie. »
- Patrick Louis Richard, 1958

ABREVIATIONS

<i>a</i>	: Activité de l'espèce	EPPI	: Eau pour préparations injectables
ANC	: Apports Nutritionnels Conseillés	γ	: Coefficient d'activité de l'espèce
ARS	: Agence Régionale de Santé	G	: Vitesse de la croissance cristalline (m.s ⁻¹)
β	: Degré de sursaturation	ICP-AES	: Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy
BCF	: Burton Cabrera et Franck	JP	: Japanese Pharmacopeia (Pharmacopée Japonaise)
BPF	: Bonnes Pratiques de Fabrication	k	: Constante de Boltzmann (1.38.10 ⁻²³ J.K ⁻¹)
C	: Concentration (mol.L ⁻¹)	Ks	: Constante du produit de solubilité
C_{eq}	: Solubilité	L	: Taille caractéristique du cristal (m)
CCA	: Carbonate de Calcium Amorphe	MEB	: Microscopique électronique à balayage
CEM	: Champs Electromagnétiques	MED	: Multiple Effect Distiller (Distillateur à multiples effets)
COT	: Carbone Organique Total	NTA	: Acide Nitritotriacétique
CSP	: Code de la Santé Publique	OMS	: Organisation Mondiale de la Santé
$\Delta\kappa$: Ecart de conductivité	<i>r_N</i>	: Vitesse de nucléation
ΔG	: Enthalpie libre d'activation de germination	RO	: Reverse Osmosis (Osmose inverse)
ΔpH	: Ecart de pH	s	: Sursaturation absolue (Kg.m ⁻³ ou mol.m ⁻³)
Δt	: Temps de retard	SCF	: Scientific Committee on Food
DLVO	: Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek	SED	: Single Effect Distillation (Distillateur à simple effet)
DRX	: Diffraction des Rayons X	σ	: Sursaturation relative
<i>E_{DLVO}</i>	: Energie d'interaction totale (J)	t	: Temps (s, min ou h)
<i>E_{rep}</i>	: Forces électrostatiques de répulsion (J)	T	: Température (°C ou K)
<i>E_{vdW}</i>	: Forces de Van der Waals (J)	TAC	: Titre Alcalimétrique Complet
EDI	: Electrodéionisation	TC	: Thermocompression
EDTA	: Acide Ethylènediaminetétracétique	TH	: Titre Hydrotimétrique
EDX	: Energie Dispersive de rayons X	TIC	: Total Inorganic Carbon
EHP	: Eau Hautement purifiée	UF	: Ultrafiltration
EFSA	: European food safety authority	USP	: United States Pharmacopeia (Pharmacopée Américaine)
EM	: Electromagnétique	UV	: Ultraviolet
EMN	: Eau Minérale Naturelle	VP	: Vapeur pure
EP	: Eau purifiée		

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I - Comparaison des caractéristiques des eaux de consommation humaine (12)	20
Tableau II - Classification de la qualité des eaux brutes (13).....	21
Tableau III - Classification de minéralisation des eaux. (28).....	26
Tableau IV - Utilisation des eaux pharmaceutiques selon le produit pharmaceutique ou l'étape de fabrication (30)	27
Tableau V - Classification des membranes en fonction de leur pouvoir de coupure (33)	34
Tableau VI - Efficacité des principales méthodes de purification de l'eau (38).....	38
Tableau VII - Groupements acides ou basiques utilisés sur les résines.....	39
Tableau VIII - Formules utilisées pour la sursaturation (43).....	48
Tableau IX - Eléments minéraux dissous dans l'eau	59
Tableau X - Classification de la dureté de l'eau.....	59
Tableau XI - Concentration de CO ₂ dissous dans l'eau en fonction de la température (42).....	65
Tableau XII - Apport nutritionnel conseillé (ANC) en calcium selon l'âge (81).	67
Tableau XIII - Résultats de différentes études sur le champ électromagnétique et son influence sur la cristallisation (94).....	75
Tableau XIV - Récapitulatif des analyses effectuées	82
Tableau XV - Comparaison des degrés de sursaturation maximal (en fin de phase 1 et début de croissance).....	103
Tableau XVI - Comparaison de la durée (h) de la phase 2	104
Tableau XVII - Comparaison de la phase 1 (vitesse de nucléation) via le coefficient α de conductivité ($\mu\text{S}/\text{cm}/\text{s}$)	104
Tableau XVIII - Comparaison de la phase 2 (vitesse de nucléation et croissance) via le coefficient α de conductivité ($\mu\text{S}/\text{cm}/\text{s}$).....	105
Tableau XIX - Comparaison pour la phase 2 (vitesse de nucléation et croissance) via $\Delta\text{conductivité}/\Delta t$ ($\mu\text{S}/\text{cm}/\text{h}$)	105
Tableau XX - Comparaison de la phase 3 (vitesse de croissance) via le coefficient α de conductivité ($\mu\text{S}/\text{cm}/\text{s}$) ..	105
Tableau XXI - Comparaison pour la phase 2 (vitesse de nucléation et croissance) via $\Delta\text{pH}/\Delta t$ (unité de pH/h)	106
Tableau XXII - Comparaison du polymorphisme et de la taille des cristaux.....	106

LISTE DES FIGURES

Figure 1 - Schéma du cycle de l'eau (4).....	18
Figure 2 - La part d'eau douce sur Terre (6).....	18
Figure 3 - Classification des eaux à usage pharmaceutique selon leur exigence de pureté.....	21
Figure 4 - Etapes de traitement de l'eau pour obtenir de l'eau à usage pharmaceutique (31).....	28
Figure 5 - Etapes d'une filière classique de traitement d'eau potable.....	29
Figure 6 - Schéma de traitement d'eau potable (32).....	30
Figure 7 - Procédés utilisés dans la désinfection (13).....	34
Figure 8 - Procédés mis en œuvre en prétraitement et leurs objectifs (36).....	37
Figure 9 - Schéma principe des résines à cations et anions.....	39
Figure 10 - Schéma de la bipermutation sur lit mélangé (5).....	40
Figure 11 - Principe de l'osmose (a) et de l'osmose inverse (b).....	40
Figure 12 - Principe de l'ultrafiltration.....	42
Figure 13 - Principe de l'électrodéionisation (39).....	42
Figure 14 - Schéma du principe de la distillation à multi-effets (MED).....	44
Figure 15 - Filière d'obtention d'EPV, d'EPPI et de VP autorisée par les pharmacopées européenne, américaine, japonaise (40).....	45
Figure 16 - Filière d'obtention d'EPV, d'EPPI et de VP autorisée par les pharmacopées européenne et américaine (2 nd solution) (40).....	45
Figure 17 - Filière d'obtention d'EPV, d'EPPI et de VP autorisée par : la pharmacopée japonaise (a) et la pharmacopée américaine (b) (40).....	46
Figure 18 - Energie libre d'activation du germe en fonction de son rayon (r) (48).....	50
Figure 19 - Description des différents mécanismes de nucléation.....	50
Figure 20 - Zones des différents mécanismes de nucléation prépondérants en fonction de l'équilibre thermodynamique dans un diagramme concentration-température (48).....	51
Figure 21 - Représentation des différents types de face d'un cristal (49).....	52
Figure 22 - Description des différents mécanismes de croissance cristalline.....	53
Figure 23 - Croissance par nucléation bidimensionnelle selon le modèle B+S (49).....	53
Figure 24 - Evolution d'une dislocation vis en spirale de croissance (53).....	54
Figure 25 - Mécanisme de formation d'un agglomérat (54).....	54
Figure 26 - Présentation des différentes composantes de la force de Van der Waals (60).....	56
Figure 27 - Modèle de la double couche électrique pour particule solide chargée négativement en surface (56).....	57
Figure 28 - Illustration de la théorie DLVO (56).....	58
Figure 29 - Polymorphisme carbonate de calcium selon la stabilité.....	60
Figure 30 - (a) Photo de la vaterite au MEB (b) Schéma sur le plan de base de la structure cristallographique de la vaterite (66).....	61
Figure 31 - (a) Photo de l'aragonite au MEB (b) Schéma sur le plan de base de la structure cristallographique de l'aragonite (66).....	61
Figure 32 - (a) Photo de la calcite au MEB et (b) Schéma sur le plan de base de la structure cristallographique de la calcite (66).....	62
Figure 33 - Répartition des espèces carbonées selon le pH de la solution [--- 25°C et --- 85°] (75).....	64
Figure 34 - Solubilité apparente du carbonate de calcium en fonction de pH (42).....	65
Figure 35 - Principe de l'adoucissement.....	71
Figure 36 - Spectre électromagnétique et émissions de quelques équipements électriques (85).....	74
Figure 37 - Aqua 4D Serie 60 Générateur et unité de traitement (112).....	78
Figure 38 - Composition d'une unité de traitement (112).....	79
Figure 39 - Schéma du procédé.....	80
Figure 40 - Photo du dispositif expérimental.....	80
Figure 41 - Détermination du régime permanent par méthode graphique (température en fonction du temps), exemple avec l'expérience n°1.....	84
Figure 42 - Evolution du pH (bleu) et de la conductivité (orange) en fonction du temps pour l'expérience n°1.....	87
Figure 43 - Evolution du pH (bleu) et de la conductivité (orange) en fonction du temps pour l'expérience n°2.....	87

Figure 44 - Images au MEB représentatives des échantillons des expériences 1 et 2 en absence du champ magnétique : (a) x100 Amas de cristaux calcite, (b) x1000 Amas de cristaux de calcite, (c) x1000 Amas de cristaux de calcite, (d) x3500 Cristal de calcite.....	88
Figure 45 - Evolution du pH (bleu) et de la conductivité (orange) en fonction du temps pour l'expérience n°3.....	91
Figure 46 - Evolution du pH (bleu) et de la conductivité (orange) en fonction du temps pour l'expérience n°4.....	91
Figure 47 - Images au MEB représentatives des échantillons des expériences 3 et 4 en présence du champ magnétique : (a) x100 Amas de cristaux calcite, (b) x500 Amas de cristaux de calcite, (c) x1000 Amas de cristaux de calcite, (d) x5000 Cristaux d'aragonite	92
Figure 48 - Evolution du pH (bleu) et de la conductivité (orange) en fonction du temps pour l'expérience n°5.....	94
Figure 49 - Evolution du pH (bleu) et de la conductivité (orange) en fonction du temps pour l'expérience n°6.....	96
Figure 50 - Images au MEB représentatives des échantillons de l'expérience 6 en présence du champ magnétique : (a) x100 Forme amorphe non définissable supposée carbonate de calcium amorphe, (b) x500 Cristaux de calcite, (c) x1000 Amas de cristaux de calcite, (d) x1000 Forme amorphe non définissable supposée carbonate de calcium amorphe	97
Figure 51 - Images au MEB représentatives des échantillons de l'expérience 9 en présence du champ magnétique : (a) x100 Forme amorphe non définissable supposée carbonate de calcium amorphe, (b) x1000 Amas de cristaux d'aragonite, (c) x5000 Amas de cristaux d'aragonite	98
Figure 52 - Evolution du pH (bleu) et de la conductivité (orange) en fonction du temps pour l'expérience n°7.....	99
Figure 53 - Images au MEB représentatives des échantillons de l'expérience 7 en absence du champ magnétique : (a) x1000 Forme amorphe non définissable supposée être du carbonate de calcium amorphe, (b) x5000 Forme amorphe non définissable supposée être du carbonate de calcium amorphe	100
Figure 54 - Evolution du pH (bleu) et de la conductivité (orange) en fonction du temps pour l'expérience n°8....	102
Figure 55 - Images au MEB représentatives des échantillons de l'expérience 8 en absence du champ magnétique : (a) x1000 Amas de cristaux de calcite, (b) x5000 Cristaux de calcite avec forme amorphe non définissable supposée du carbonate de calcium amorphe	102

SOMMAIRE

<i>LISTE DES ENSEIGNANTS</i>	2
<i>SERMENT DE GALIEN</i>	4
<i>REMERCIEMENTS</i>	5
<i>ABREVIATIONS</i>	7
<i>LISTE DES TABLEAUX</i>	8
<i>LISTE DES FIGURES</i>	9
<i>SOMMAIRE</i>	11
<i>INTRODUCTION</i>	15
<i>CHAPITRE 1 : Les eaux destinées à l'industrie pharmaceutique</i>	17
1. <i>Définitions réglementaires et paramètres de qualité</i>	17
1.1. Les eaux naturelles brutes	17
1.1.1. Les eaux superficielles (de surface)	18
1.1.2. Les eaux souterraines	19
1.1.3. Les conséquences d'une eau non potable : les maladies hydriques.....	19
1.2. Les eaux potables.....	19
1.3. Classification des eaux utilisées en industrie pharmaceutique	21
1.3.1. Eaux inscrites à la pharmacopée	22
1.3.1.1. Eau purifiée.....	22
1.3.1.2. Eau pour préparations injectables	23
1.3.1.3. Eau pour hémodialyse.....	24
1.3.1.4. Vapeur pure	24
1.3.2. Eau thermale	25
1.3.3. Les différents usages des eaux pharmaceutiques.....	27
2. <i>Procédés de fabrication des eaux pharmaceutiques à usage industriel</i>	28
2.1. Circuit général d'obtention en fonction de la qualité d'eau souhaitée	28
2.2. Méthode de production d'une eau potable.....	29
2.2.1. Prétraitements physiques et chimiques	30
2.2.1.1. Le dégrillage	30
2.2.1.2. Le débouage	30
2.2.1.3. Le dessablage.....	31
2.2.1.4. Le tamisage	31
2.2.1.5. Les traitements chimiques	31
2.2.2. Clarification.....	31
2.2.2.1. La coagulation-floculation.....	31
2.2.2.2. La décantation ou flottation.....	32
2.2.2.3. La filtration	32
2.2.3. Traitement de finition (ou affinage)	32
2.2.3.1. Adsorption sur charbon actif.....	32
2.2.3.2. Filtration sur membrane	33
2.2.3.3. L'ozonation et autres méthodes d'affinage	34
2.2.4. La désinfection	34
2.2.4.1. Désinfection par les procédés chimiques.....	35
2.2.4.1.1. La chloration	35

2.2.4.1.2.	L'ozonation	35
2.2.4.2.	Désinfection par les procédés physiques	36
2.2.4.2.1.	Le rayonnement Ultraviolet	36
2.2.4.2.2.	La filtration sur membrane	36
2.2.5.	Traitement final	36
2.3.	Méthode de production des eaux pharmaceutiques	37
2.3.1.	Le Prétraitement.....	37
2.3.2.	Le Traitement	38
2.3.2.1.	Echange d'ions/ Permutation.....	38
2.3.2.2.	Osmose inverse (RO).....	40
2.3.2.3.	Ultrafiltration (UF).....	41
2.3.2.4.	Electrodéionisation (EDI).....	42
2.3.2.5.	La Distillation.....	43
2.3.3.	Filières recommandées par les pharmacopées	44
2.4.	Cas particulier des eaux thermales	46
CHAPITRE 2 : Impact de l'entartrage et procédés actuels utilisés pour sa limitation		47
1.	<i>Origine de l'entartrage</i>	47
2.	<i>Mécanismes de cristallisation : aspects théoriques</i>	47
2.1.	Solubilité	48
2.2.	Sursaturation	48
2.3.	La cristallisation	49
2.3.1.	Nucléation	49
2.3.2.	Croissance cristalline	51
2.3.2.1.	Morphologie du cristal	52
2.3.2.2.	Mécanismes de croissance cristalline	53
2.4.	Agglomération	54
2.4.1.	L'approche des particules.....	55
2.4.2.	La collision	55
2.4.3.	La formation de ponts cristallins.....	55
2.4.4.	Théorie des colloïdes dans le phénomène d'agrégation	55
2.4.4.1.	Forces d'attraction	55
2.4.4.2.	Forces de répulsion	56
2.4.4.3.	Théorie de DLVO	57
2.5.	Autres évolutions des systèmes.....	58
3.	<i>Physico-Chimie de l'entartrage</i>	58
3.1.	Classification de la dureté des eaux	59
3.2.	Différents polymorphes	60
3.2.1.	La vaterite.....	61
3.2.2.	L'aragonite.....	61
3.2.3.	La calcite.....	62
3.2.4.	Le carbonate de calcium amorphe (CCA).....	62
3.3.	Equilibre calco-carbonique.....	62
3.4.	Facteurs influençant la cristallisation	63
3.4.1.	Influence de la concentration en calcium.....	63
3.4.2.	Influence de la température.....	63
3.4.3.	Influence du pH	64
3.4.4.	Influence du gaz carbonique.....	65
3.4.5.	Présence d'impuretés.....	66

4.	<i>Impact du carbonate de calcium</i>	66
4.1.	Sur la santé.....	67
4.1.1.	Actions favorables	67
4.1.1.1.	Déficit calcique.....	67
4.1.1.2.	Actions anti-acidités.....	68
4.1.2.	Actions défavorables	68
4.1.2.1.	Excès calcique	68
4.1.2.2.	Les pathologies dermatologiques	68
4.2.	En industrie	69
4.2.1.	Conséquences hydrauliques	69
4.2.2.	Conséquences bactériologiques	69
4.2.3.	Conséquences technologiques	69
4.2.4.	Conséquences thermiques	69
4.2.5.	Conséquences énergétiques et économiques	70
5.	<i>Procédés d'élimination utilisés</i>	70
5.1.	Traitements chimiques	70
5.1.1.	Vaccination acide.....	70
5.1.2.	Décarbonation à la chaux	70
5.1.3.	Adoucissant	71
5.1.4.	Séquestrant / Complexant	72
5.2.	Traitements physiques	72
	<i>CHAPITRE 3 : Etude d'une nouvelle alternative sur l'élimination du tartre : l'action du champ électromagnétique sur l'eau</i>	73
1.	<i>Principe du champ électromagnétique</i>	73
2.	<i>Etudes bibliographiques des effets observés en présence du champ électromagnétique sur l'entartrage</i>	74
2.1.	Influence sur le carbonate de calcium.....	74
2.1.1.	Effet sur la cristallisation.....	74
2.1.2.	Effet sur le polymorphisme	75
2.1.3.	Effet sur la cinétique de l'entartrage	76
2.1.4.	Influence des impuretés	76
2.1.5.	Influence de la température	77
2.1.6.	Influence du pH	77
2.1.7.	Influence du temps d'exposition	77
3.	<i>Etudes expérimentales : précipitation contrôlée du carbonate de calcium soumis à un champ électromagnétique</i>	77
3.1.	Objectif de l'étude	77
3.2.	Matériel et méthode	78
3.2.1.	Analyse du dispositif électromagnétique.....	78
3.2.2.	Description de l'installation expérimentale	79
3.2.3.	Présentation des protocoles opératoires	81
3.2.3.1.	Description de l'eau utilisée au cours de l'expérience	81
3.2.3.2.	Protocole des expériences sur le réacteur en circuit fermé	82
3.2.3.3.	Protocole pour la préparation d'échantillon d'eau avec silice	82
3.2.3.4.	Protocole pour la préparation d'échantillons d'eau pour la chromatographie ionique	83
3.2.3.5.	Protocole pour la préparation d'échantillons d'eau pour l'ICP-AES	83
3.2.3.6.	Protocole de nettoyage du réacteur	83
3.3.	Résultats et discussion.....	84

3.3.1.	Expériences n°1 et n°2 : Sans champ électromagnétique.....	85
3.3.2.	Expériences n°3 et n°4 : Avec champ électromagnétique	89
3.3.3.	Expérience n°5 : Avec silice et sans champ électromagnétique	93
3.3.4.	Expérience n°6 : Avec silice et avec champ électromagnétique	94
3.3.5.	Expérience n°7 : Avec silice et sans champ électromagnétique	98
3.3.6.	Expérience n°8 : Avec silice et sans champ électromagnétique	100
3.3.7.	Comparaison des expériences	103
3.3.7.1.	Comparaison au niveau de la composition moyenne de l'eau avant et après expérience .	103
3.3.7.2.	Comparaison de la durée globale des phases	104
3.3.7.3.	Comparaison des cinétiques observées au niveau de la conductivité.....	104
3.3.7.4.	Comparaison des cinétiques observées au niveau du pH	105
3.3.7.5.	Comparaison des polymorphismes observés	106
3.3.8.	Discussion et perspectives	106
<i>CONCLUSION</i>		<i>108</i>
<i>ANNEXE 1</i>		<i>110</i>
<i>ANNEXE 2</i>		<i>111</i>
<i>ANNEXE 3</i>		<i>113</i>
<i>ANNEXE 4</i>		<i>115</i>
<i>ANNEXE 5</i>		<i>116</i>
<i>ANNEXE 6</i>		<i>117</i>
<i>ANNEXE 7</i>		<i>118</i>
<i>ANNEXE 8</i>		<i>118</i>
<i>ANNEXE 9</i>		<i>119</i>
<i>ANNEXE 10</i>		<i>119</i>
<i>ANNEXE 11</i>		<i>120</i>
<i>ANNEXE 12</i>		<i>120</i>
<i>ANNEXE 13</i>		<i>121</i>
<i>ANNEXE 14</i>		<i>122</i>
<i>ANNEXE 15</i>		<i>122</i>
<i>ANNEXE 16</i>		<i>123</i>
<i>ANNEXE 17</i>		<i>124</i>
<i>ANNEXE 18</i>		<i>131</i>
<i>BIBLIOGRAPHIE</i>		<i>132</i>
<i>ENGAGEMENT DE NON-PLAGIAT</i>		<i>142</i>
<i>SIGNATURES DU DIRECTEUR DE THESE ET DU DOYEN</i>		<i>143</i>

INTRODUCTION

L'eau est une ressource limitée, indispensable à la vie mais vulnérable car sensible à tous types de pollution (physico-chimique, microbiologique) qui peuvent affecter la santé (3,2 millions de morts par an par maladie d'origine hydrique (1)) et/ou nuire à sa qualité organoleptique. Au cours du siècle dernier, la consommation d'eau s'est multipliée par six, soit deux fois plus vite que le taux de croissance démographique. Cependant, cette consommation varie fortement d'un pays à l'autre. En France, la consommation moyenne d'eau est estimée à 137 L/habitant/jour mais peut atteindre comme aux USA, 600L/habitant/jour (2).

En 2012, le volume total d'eau douce prélevé au niveau mondial a été de 3890 km³ (où 1 km³ = 1 milliard de m³) dont près de 70% destinés à l'agriculture, 20% au secteur industriel et 10% à l'usage domestique (3).

En industrie pharmaceutique, l'eau est l'utilité la plus consommée lors de la fabrication des médicaments. Elle peut intervenir en tant qu'excipient, pour reconstituer un médicament, lors des étapes de synthèse du principe actif, pour la formulation du produit fini mais aussi dans le nettoyage des cuves, des équipements et des articles de conditionnements primaires. Elle peut donc se retrouver en contact direct et/ou indirect avec le produit.

Les pharmacopées sont des références juridiques et scientifiques en matière de normes microbiologiques et physico-chimiques attendues pour les eaux à usage pharmaceutique. Celles-ci décrivent les différents types d'eau retrouvés en industrie tels que l'eau purifiée, l'eau pour hémodialyse, l'eau pour préparations injectables ou encore la vapeur pure. Une réglementation particulière décrite par le Code de la Santé Publique concerne les eaux thermales car les traitements physiques et chimiques restent limités afin de ne pas dénaturer leurs propriétés thérapeutiques.

A partir de l'eau destinée à la consommation humaine, différents procédés de traitements physiques et/ou chimiques sont ainsi mis en jeu pour obtenir la qualité d'eau souhaitée.

Cependant, les divers ions contenus dans l'eau sont responsables de la formation de dépôt de calcaire dans les canalisations qu'elles soient en industrie ou dans les réseaux domestiques. Le tartre, constitué principalement de carbonate de calcium, a pour conséquence : une baisse d'efficacité des installations ou encore du transfert thermique, une hausse des coûts de maintenance et favorise l'adhésion de biofilm et la contamination microbienne.

Actuellement, il existe des moyens de lutte contre ce phénomène d'entartrage, tels que des méthodes chimiques (usage d'adoucisseurs, de polyphosphates, d'acides) ou encore des méthodes physiques. Néanmoins, ces différentes méthodes restent peu efficaces, coûteuses voire nocives pour l'environnement et la santé.

En 1945, a été commercialisée une toute nouvelle technologie antitartre faisant appel à un champ électromagnétique. Ces dispositifs électromagnétiques semblent empêcher la formation de dépôt de tartre, sans altérer la composition de l'eau et seraient une alternative aux traitements chimiques très prometteuse.

Des travaux ont été tentés pour expliciter ce phénomène « mystérieux ». Cependant, pour l'ensemble des recherches, le sujet reste encore confus et très controversé.

Le premier chapitre présente les définitions réglementaires, les paramètres de qualité attendus pour les eaux à usage pharmaceutique, en commençant par l'eau potable jusqu'aux eaux de haute pureté microbiologique. Il est décrit les procédés physiques et chimiques permettant leur obtention. Cette partie mentionne également les eaux thermales pour lesquelles la réglementation et les traitements sont limités.

Le chapitre suivant décrit le phénomène de l'entartrage en abordant les principaux mécanismes intervenant dans le processus de cristallisation. Il détaille la physico-chimie de l'entartrage en développant les caractéristiques du principal élément responsable, le carbonate de calcium et les facteurs influençant sa précipitation. L'impact du carbonate de calcium dans le milieu de la santé et de l'industrie est détaillé dans la suite ainsi que les procédés existant pour l'éliminer.

Le dernier chapitre porte sur l'étude alternative d'un procédé physique pour éliminer le tartre, le champ électromagnétique. Dans cette partie, le principe de l'électromagnétisme et les recherches bibliographiques étudiant son influence sur l'entartrage et plus précisément sur la cristallisation du carbonate de calcium, sont décrits. Une étude expérimentale est présentée dans ce chapitre afin de tester l'influence du champ électromagnétique sur la cristallisation du carbonate de calcium. Différents paramètres d'étude (pH, conductivité, vitesse de cristallisation, polymorphisme) sont analysés afin d'essayer de mieux comprendre l'effet du champ et de juger l'efficacité du dispositif dans la prévention des dépôts de calcaire.

CHAPITRE 1 : Les eaux destinées à l'industrie pharmaceutique

L'eau est largement utilisée comme matière première, ingrédient inactif, véhicule médical et solvant dans le traitement, la formulation et la fabrication de produits pharmaceutiques (formes posologiques), de principes actifs, d'intermédiaires de principes actifs, articles de synthèse et réactifs analytiques ainsi que dans les activités de nettoyage. Il existe de nombreuses qualités d'eau utilisées à des fins pharmaceutiques.

Ce chapitre fournit des informations sur les attributs de la qualité de l'eau (inclues ou non dans une monographie) et les techniques de traitement pouvant être utilisées pour améliorer cette qualité.

1. Définitions réglementaires et paramètres de qualité

1.1. Les eaux naturelles brutes

La Terre possède différents types de réservoirs d'eau liquide, solide ou vapeur comme les océans, les glaciers, les eaux continentales (superficielles et souterraines) ou encore l'atmosphère et la biosphère, qui échangent en permanence grâce à l'énergie thermique des rayons solaires.

Ces échanges naturels sont représentés par le mécanisme du cycle de l'eau constitué de 2 phases :

- **une phase atmosphérique** : où l'eau circule essentiellement sous forme de vapeur dans l'atmosphère,
- **une phase terrestre** : où l'eau s'écoule en surface ou souterrainement dans les continents.

C'est ainsi que le cycle hydrologique présente 4 grandes étapes (figure 1)(4) :

- **la précipitation** : résulte de la condensation des nuages qui se refroidissent au-dessus des continents, formant des gouttelettes de plus en plus lourdes qui tombent alors sous forme de pluie, neige ou encore grêle,
- **le ruissellement** : résulte de l'imperméabilité des sols à l'eau de pluie, créant des ruisseaux, rivières, fleuves qui se jettent à la mer,
- **l'infiltration** (et percolation) : résulte de la pénétration de l'eau des précipitations dans le sol pour alimenter les nappes d'eau souterraines,
- **l'évaporation** : résulte de l'évacuation sous forme de vapeur d'eau, présente dans l'hydrosphère chauffée par le rayonnement solaire ou émise par les plantes (par le phénomène de transpiration).

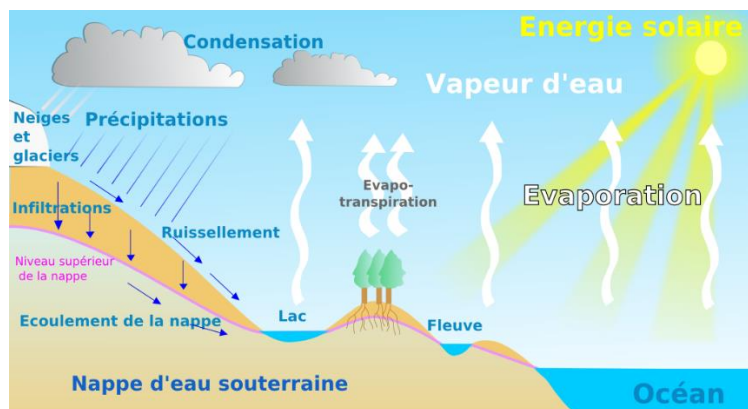


Figure 1 - Schéma du cycle de l'eau (4)

L'hydrosphère est composée de la totalité de l'eau présente sur la Terre et son volume total est estimé à 1400 millions de km³. L'eau douce représente moins de 3% du volume total de l'eau sur Terre, le reste de la planète étant constitué à plus de 97% d'eau salée (figure 2) (5). Les eaux douces naturelles disponibles peuvent être issues d'eaux souterraines (infiltration, nappes) ou encore d'eaux superficielles dites stagnantes (lacs) ou en écoulement (rivières, fleuves) (annexe 1).

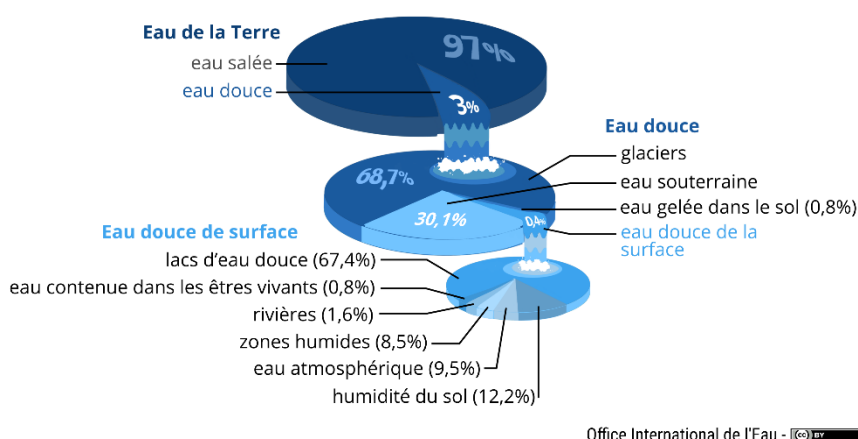


Figure 2 - La part d'eau douce sur Terre (6)

1.1.1. Les eaux superficielles (de surface)

Les eaux superficielles (ou de surface), représentent les eaux circulantes ou stockées à la surface des sols, qui sont en contact direct avec l'atmosphère. Elles proviennent des cours d'eau, des océans, des mers, des lacs et des eaux de ruissellement (5)(annexe 1).

L'eau de surface est alimentée principalement par les précipitations et est consommée par l'évaporation ou l'infiltration dans le sol.

La composition chimique des eaux de surface est variable selon la nature des terrains rencontrés. Elles sont moins protégées et nécessitent plus de traitement pour devenir potable, car elles sont soumises aux conditions climatiques et aux divers rejets d'origine industrielle, humaine et animale.

1.1.2. Les eaux souterraines

Les eaux souterraines proviennent de l'infiltration des eaux de pluies dans le sol, par gravitation ou par dissolution, allant de plus en plus profond jusqu'à atteindre les couches imperméables (annexe 11.1.2). Ces eaux s'accumulent en nappes plus ou moins importantes et profondes, formant ainsi un réservoir d'eau souterraine, appelé aquifère. La circulation de l'eau y est généralement lente et dépend de la porosité du sous-sol. L'eau souterraine est considérée comme une source fiable d'eau potable puisque ces faibles vitesses permettent d'obtenir des eaux riches en minéraux, exemptes de micro-organismes (5).

1.1.3. Les conséquences d'une eau non potable : les maladies hydriques

Toutes les sources d'eau ne sont pas propres à la consommation et risquent de nuire à la santé humaine.

En effet, une mauvaise qualité et/ou accessibilité à l'eau potable peut provoquer des maladies hydriques (ou maladies à transmission hydrique) (annexe 2). Ces dernières restent majoritaires dans le monde et sont celles qui tuent le plus avec près de 2,6 millions de mort chaque année. Il existe 4 catégories (annexe 2)(7) :

- **les maladies liées à une toxicité** : l'eau est polluée par des métaux, produits chimiques ou encore éléments radioactifs ;
- **les maladies infectieuses** : l'eau contient des microorganismes pathogènes (bactéries, virus) pour l'Homme ;
- **les maladies parasitaires (parasitoses)** : l'eau contient des parasites de l'Homme ;
- **les maladies véhiculées par des vecteurs se développant dans l'eau** : l'eau présente peut être la source de développement de vecteurs de maladie (moustiques, mouches) qui entraînent des maladies infectieuses ou parasitaires chez l'Homme.

1.2. Les eaux potables

Selon l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), l'eau potable est une eau qui ne présente aucun risque notable pour la santé (8).

Pour répondre à cette définition, l'OMS a instauré des lignes directrices (1993)(8) qui sont devenues les références internationales pour garantir les normes attendues. Ainsi, cette eau saine ne doit pas contenir d'agents pathogènes ou chimiques, à des concentrations pouvant nuire à la santé. Quant aux concentrations en minéraux, les recommandations varient entre les pays, avec toutefois une concentration maximale, afin de garantir l'équilibre de l'eau.

Par la suite, le conseil de l'Union Européenne a élaboré une directive 98/83/EC (9) sur la qualité de l'eau requise pour la consommation humaine, qui est plus complète et plus stricte que celle émise par l'OMS (annexe 3). En France, une sécurité quantitative mais aussi qualitative est assurée au niveau de la distribution d'eau potable par des obligations juridiques.

Selon l'article L.1321-1 du Code de la Santé Publique (CSP) Français (10), « *toute personne qui offre au public de l'eau en vue de l'alimentation humaine, à titre onéreux ou à titre gratuit et*

sous quelque forme que ce soit, y compris la glace alimentaire, est tenue de s'assurer que cette eau est propre à la consommation ».

En France, il existe deux sources d'eau potable (tableau I)(11) :

- **62% représentés par les eaux souterraines** : eaux récoltées par captage d'une source ou forage d'une nappe phréatique profonde,
- **38% représentés par les eaux de surface** : eaux issues de fleuve, lac et rivière.

Tableau I - Comparaison des caractéristiques des eaux de consommation humaine (12)

CARACTERISTIQUES	EAU DU ROBINET	EAU DE SOURCE	EAU MINERALE NATURELLE
Origine	Surface (lacs, rivières, nappes phréatiques) Souterraine	Souterraine	Souterraine
Protection naturelle	Non requise	Obligatoire	Obligatoire
Traitement	Traitements de potabilisation : - Physiques - Chimiques Traitements de désinfection	Aucun traitement de désinfection (Listes de traitements autorisés)	Aucun traitement de désinfection (Listes de traitements autorisés)
Goût	Variable	Stable	Stable
Composition minérale	Inconnue (au moment de la consommation) Variable	Connue Faible variabilité dans le temps	Connue Stable dans le temps
Effet reconnu sur la santé	-	-	Effet favorable reconnu par l'Académie de Médecine : Eaux Thermales

Avec l'évolution scientifique et socio-économique, la qualité de l'eau doit répondre aux critères suivants (13) :

- **exigence sanitaire** : l'eau doit présenter une qualité microbiologique et chimique suffisante pour éviter tout risque réel ou potentiel à court, moyen et long terme, sur la santé des individus consommant cette eau ;
- **exigence physique et gustative** : l'eau doit être limpide, inodore, plaisante à la consommation, équilibrée dans sa composition minérale et ne présenter ni saveur ni odeur désagréable.

Selon l'annexe III de l'arrêté du 11 janvier 2007 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et eaux destinées à la consommation humaine, il existe 3 classes de qualité des eaux dites brutes (tableau II) (14).

Pour cette classification, 6 groupes de paramètres sont pris en compte :

- les organoleptiques, les physico-chimiques,
- les indésirables tels que les nitrates, fer...,
- les toxiques tels que le plomb, l'arsenic...,
- les pesticides,
- les microbiologiques.

Tableau II - Classification de la qualité des eaux brutes (13)

CLASSE	QUALITE	TRAITEMENTS IMPOSES
A1	Bonne	Traitement physique Désinfection
A2	Moyenne	Traitement physique « normal » Traitement chimique « normal » Désinfection
A3	Médiocre	Traitement physique « poussé » Traitement chimique « poussé » Traitement d'affinage Désinfection

1.3. Classification des eaux utilisées en industrie pharmaceutique

En pharmacie, la principale matière première consommée est l'eau. En effet, celle-ci est utilisée aux différentes étapes de la fabrication de médicaments (synthèse des principes actifs, formulation du produit fini, ...), dans la stérilisation et désinfection mais aussi dans les procédures de nettoyage du matériel utilisé. Du fait de sa présence quasi-inévitable dans les médicaments, l'eau a un impact direct ou indirect sur la santé du patient. C'est pourquoi, différentes législations ont établi une réglementation concernant l'usage de l'eau dans le milieu pharmaceutique, tels que le CSP (Code de la Santé Publique), les BPF (Bonnes Pratiques de fabrication) ou encore les pharmacopées (figure 3).

Une catégorie à part décrite par le CSP, concerne les eaux thermales, qui sont utilisées directement pour leurs vertus thérapeutiques.

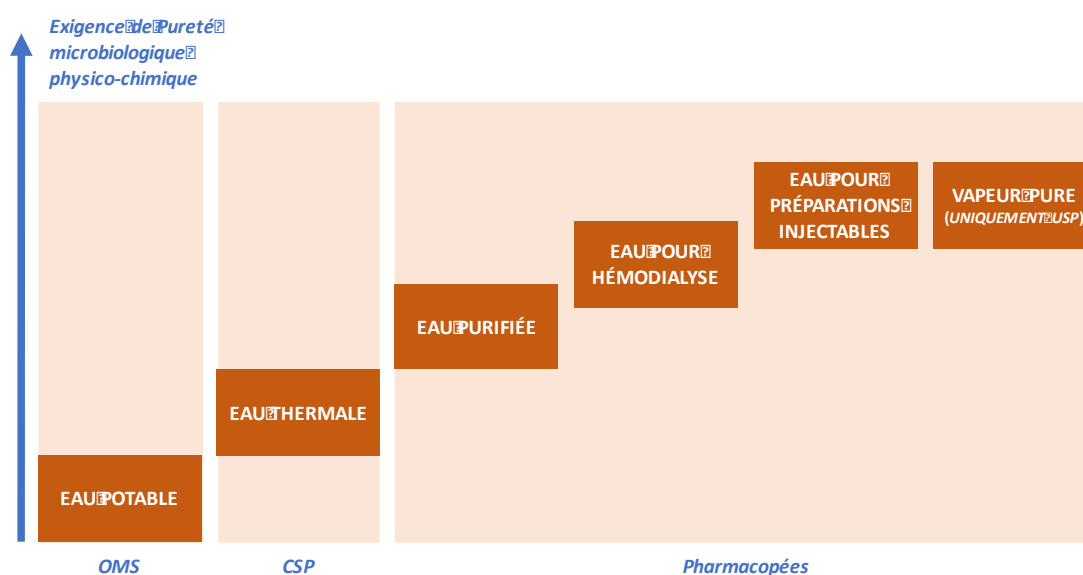


Figure 3 - Classification des eaux à usage pharmaceutique selon leur exigence de pureté

1.3.1. Eaux inscrites à la pharmacopée

La pharmacopée est un recueil de monographies permettant d'uniformiser la composition qualitative et quantitative des matières premières des médicaments. Trois principales pharmacopées régissent la production d'eaux à usage pharmaceutique dans le monde : l'américaine (USP), l'européenne et la japonaise (JP). Les pharmacopées décrivent les qualités physico-chimiques et microbiologiques requises pour chacune des eaux « monographiées », les méthodes d'analyse pour accepter leur conformité et leur(s) mode(s) de génération.

Il existe de nombreuses qualités d'eau utilisées à des fins pharmaceutiques.

Ces eaux peuvent être divisées en deux types généraux : les eaux en vrac, qui sont généralement produites sur le site où elles sont utilisées et les eaux stériles, qui sont produites, emballées et stérilisées pour préserver la qualité microbienne tout au long de leur durée de conservation. Il y a plusieurs types spécialisés d'eaux stériles qui diffèrent par leurs applications, leurs limites d'emballage et leurs autres attributs de qualité. Les eaux monographiées doivent respecter les attributs de qualité spécifiés dans les monographies correspondantes et toute note figurant dans ces monographies doit être examinée et prise en compte.

Il y a plusieurs eaux à usage pharmaceutique identifiées et décrites par une monographie dans les pharmacopées, mais seules deux d'entre elles sont utilisées de manière industrielle : l'eau purifiée (EP) et l'eau pour préparations injectables (EPPI).

Depuis le 1^{er} avril 2019, la commission européenne de Pharmacopée (160^e Session, mars 2018), a décidé de supprimer la monographie de l'eau hautement purifiée (EHP)(15).

En effet, avec l'évolution des procédés de purification, des exigences de qualité et méthodes, la monographie de l'eau hautement purifiée est similaire et redondante à la monographie de l'eau pour préparations injectables. La pharmacopée américaine décrit également la vapeur pure utilisée dans les procédés industriels.

1.3.1.1. Eau purifiée

L'eau purifiée (*Aqua purificata*) est définie selon la pharmacopée européenne comme une « eau destinée à la préparation de médicaments autres que ceux qui doivent être stériles et exempts de pyrogènes, sauf exception justifiée et autorisée » (annexe 4)(16,17).

Elle représente le premier niveau de pureté d'eau exigée pour être utilisée dans tous les procédés pharmaceutiques courants, à l'exception des préparations stériles où une qualité supérieure est attendue en termes de stérilité et d'apyrogénéité. En effet, le niveau exigé de flore aérobie doit être inférieur à 100 UFC/ml et pour les endotoxines 0,25 UI/ml.

Il existe 2 types de production : l'eau purifiée en vrac (EPv) et l'eau purifiée conditionnée en récipients (EPc).

L'eau purifiée en vrac (EPv) est préparée à partir d'une eau destinée à la consommation humaine dont les attributs sont prescrits par la pharmacopée Européenne, l'USP, la JP ou encore l'OMS (18). Cette eau peut être purifiée à l'aide d'opérations unitaires pouvant être : la distillation, la déionisation ou encore l'osmose inverse. Une eau purifiée obtenue par distillation est généralement appelée eau distillée.

Si l'EPv est destinée aux préparations pour la dialyse, d'autres analyses sont nécessaires telles que la présence de contaminants toxiques (Al^{3+} , Cl^- , Cu^{2+} , F^- , ...), de contaminants autorisés (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+) et d'endotoxines (19–21).

Quant à **l'eau purifiée conditionnée en récipients** (EPc), celle-ci est une « *eau purifiée en vrac répartie en récipients et conservée dans des conditions visant à assurer la qualité microbiologique requise* ». La production de cette eau doit se faire sans adjonction d'additifs (16).

1.3.1.2. Eau pour préparations injectables

L'eau pour préparations injectables, ou EPPI (*Aqua ad iniectionem*), est définie selon la pharmacopée européenne comme, une « *eau destinée soit à la préparation de médicaments pour administration parentérale à véhicule aqueux (eau pour préparations injectables en vrac), soit à la dissolution ou la dilution de substances ou préparations pour administration parentérale (eau stérilisée pour préparations injectables)* » (annexe 5)(22,23).

Elle représente le dernier niveau de pureté d'eau exigée pour être utilisée dans les procédés pharmaceutiques à haute valeur de qualité telles que les préparations parentérales ou ophtalmiques, où une qualité supérieure est attendue en termes de stérilité et d'apyrogénicité.

Il existe 2 types de production : l'eau pour préparations injectables en vrac (EPPIv) destinée à la préparation de médicaments pour administration parentérale à véhicules aqueux et l'eau stérilisée pour préparations injectables destinée à la dissolution ou la dilution de substances.

L'EPPI en vrac est préparée à partir d'une eau destinée à la consommation humaine, dont les attributs sont prescrits par la pharmacopée Européenne, l'USP, la JP ou encore l'OMS (18). Cette eau peut être purifiée à l'aide d'opérations unitaires comme la déionisation ou encore l'osmose inverse, avec une étape de purification finale comme la distillation. Si l'EPPIv est destinée aux préparations pour la dialyse, d'autres analyses sont nécessaires telles que la présence de contaminants toxiques (Al^{3+} , Cl^- , Cu^{2+} , F^- , ...), de contaminants autorisés (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+) et d'endotoxines (19–21).

Quant à **l'eau stérilisée pour préparations injectables**, c'est une EPPI en vrac conditionnée dans des contenants appropriés, fermés, qui sont stérilisés à la chaleur. La production de cette eau doit être conforme aux limites des endotoxines bactériennes et sans adjonction d'additifs (22).

1.3.1.3. Eau pour hémodialyse

L'eau pour hémodialyse est utilisée principalement pour la dilution de solutions concentrées d'hémodialyse (19,21,20).

Cette eau est préparée à partir d'une eau destinée à la consommation humaine dont les attributs sont prescrits par la pharmacopée Européenne, l'USP, la JP ou encore l'OMS (18). Cette eau peut être purifiée à l'aide d'opérations unitaires comme l'osmose inverse, les échangeurs d'ions ou la distillation. L'EPv ou encore l'EPPIv peuvent être utilisées pour produire de cette eau, mais elles doivent satisfaire toutes les exigences chimiques spécifiées dans la monographie, ainsi qu'une spécification supplémentaire sur les endotoxines bactériennes.

L'eau destinée à l'hémodialyse a encore été purifiée afin de réduire les composants chimiques et microbiologiques ; elle est produite et utilisée sur place. Cette eau ne contient aucun agent antimicrobien ajouté et n'est pas destinée à l'injection.

1.3.1.4. Vapeur pure

La **vapeur pure**, également appelée parfois « vapeur propre » n'est décrite que dans la pharmacopée américaine (USP) (18,24).

Elle est utilisée dans le cas où la vapeur ou son condensat entrerait directement en contact avec les articles ou les surfaces en contact avec les articles pendant leur préparation, leur stérilisation ou leur nettoyage. La vapeur pure s'applique lorsqu'aucune étape de traitement ultérieure n'est utilisée pour les éliminer des résidus d'impuretés.

L'objectif premier de l'utilisation de cette qualité de vapeur est de garantir que les articles ou les surfaces en contact avec les articles qui y sont exposés, ne soient pas contaminés par des résidus dans la vapeur.

La qualité minimale de l'eau de source pour la production de vapeur pure est une eau destinée à la consommation humaine dont les attributs sont prescrits par la pharmacopée Européenne, l'USP, la JP ou encore l'OMS (18).

L'eau est ensuite vaporisée avec une élimination appropriée du brouillard et distribuée sous pression. Ces attributs de pureté sont mesurés dans le condensat de l'article, plutôt que dans l'article lui-même.

La vapeur pure est destinée à un usage parentéral ou à d'autres applications dans lesquelles, le contenu pyrogène doit être contrôlé.

La vapeur doit en outre satisfaire à la spécification relative au test d'endotoxines bactériennes.

1.3.2. Eau thermale

La France se classe troisième pays d'Europe le plus riche en stations thermales, avec plus de 105 à son actif. Existantes depuis l'antiquité, les stations thermales proposent des soins à base d'eaux thermales utilisées sous différentes formes : telles quelles, gaz ou encore boues thermales. Les soins à base d'eaux thermales, appelés encore hydrothérapie, peuvent être prodigués sous deux formes :

- **hydrothérapie externe** correspondant aux soins externes tels que les bains, les douches, les jets d'eau,

- **hydrothérapie interne** où l'eau thermale est utilisée sous forme d'aérosols, d'inhalations, de gargarismes, ou encore, en la buvant directement.

De même, il est possible de se procurer de l'eau thermale en bouteille, afin de profiter de ses bienfaits, sans forcément se rendre en station thermale, à travers certaines marques d'eau retrouvées dans le commerce. En effet, les industries de l'embouteillage des eaux telles que Contrexéville, Evian, Vichy, Vittel gardent encore ce lien privilégié avec le thermalisme et participent à ces deux types d'activité.

Selon le ministère de la Santé, les eaux thermales sont définies comme « *eaux minérales utilisées à des fins thérapeutiques dans un établissement thermal* » (25). Ainsi dans les établissements thermaux, l'eau qui est utilisée à des fins thérapeutiques, est une eau minérale naturelle (EMN).

Selon le Code de la Santé publique (CSP)(26), une EMN est issue d'une nappe phréatique ou d'un gisement souterrain que l'on exploite à partir d'une ou plusieurs émergences naturelles ou forées. Ainsi, la source est exempte de tout risque de pollution, ce qui lui confère une propriété naturellement pure et saine. La localisation de la source caractérise la nature de l'eau. Par ailleurs, elle possède une composition chimique (teneur en minéraux, oligoéléments et autres constituants), un débit et une température obligatoirement stables dans la durée.

En France, 75 EMN sont reconnues et figurent sur la liste officielle européenne (27).

La dénomination « eau thermale » ne correspond pas à une définition précise. Ce terme est généralement employé pour les eaux chaudes dont la température excède 35 °C.

Pour être généralement considérée comme une eau thermale, l'EMN se caractérise par une remontée plus rapide et chaude en surface. De plus, elle doit avoir des propriétés bénéfiques pour la santé et reconnues par l'académie nationale de médecine.

En raison de leur température et composition minérale, beaucoup d'eaux thermales ne sont pas potables. Cependant, certaines sont tout à fait propres à la consommation. Au même titre que les EMN, ces eaux thermales peuvent être alors conditionnées ou distribuées en buvette publique. Elles suivent alors la même réglementation que les EMN.

L'EMN se distingue nettement des autres types d'eau de boisson ordinaires, telles que l'eau du robinet, par son origine stable et pure, exempte de traitement de désinfection (tableau I).

Malgré de forte similitude avec l'eau de source, elle se distingue également de celle-ci par sa constance dans le temps, témoignant de fluctuations mineures ainsi que sa possibilité d'effet thérapeutique au travers des eaux thermales.

Toutes les EMN/thermales ne sont pas équivalentes dans leur composition. En effet, les situations géographiques et géologiques des sources confèrent des compositions chimiques et propriétés différentes. Ainsi, différentes classifications existent.

Les EMN peuvent tout d'abord être classées selon leur minéralisation totale (28). Cette minéralisation correspond à la teneur totale en sels minéraux dissous. Elle se calcule à partir de la teneur résiduelle fixe à 180°C. Pour les EMN, cette quantité totale de sels minéraux doit être constante dans le temps et est généralement de l'ordre du milligramme à quelques grammes par litre. On peut retrouver 5 catégories de minéralisation (tableau III).

Tableau III - Classification de minéralisation des eaux. (28)

DENOMINATION	TENEUR EN SELS MINERAUX
« Très faiblement minéralisée »	Inférieure à 50 mg/L
« Faiblement minéralisée » ou « oligo-minérale »	Entre 50 à 500 mg/L
« Moyennement minéralisée »	Entre 500 à 1000 mg/L
« Minéralisée »	Entre 1000 et 1500 mg/L
« Riche en sels minéraux » ou « Fortement minéralisée »	Supérieure à 1500 mg/L

Chaque EMN présente des profils physico-chimiques et des dérivés (ex : les gaz) différents qui permettent encore une fois de les distinguer entre elles. En fonction des paramètres prédominants, on pourra distinguer différentes catégories d'eaux.

Les paramètres généralement pris en compte sont les suivants : la température, le pH, les minéraux présents sous forme d'ions, les gaz dissous et les éléments en suspension.

En ce qui concerne les eaux thermales, au travers des différentes catégories spécifiques auxquelles elles appartiennent, il peut être également déterminé leurs indications thérapeutiques (annexe 6).

Le conditionnement ou la distribution en buvette des eaux thermales potables suivent la même réglementation que pour celle des EMN. Des paramètres sont recherchés : microbiologiques, physicochimiques, minéraux, organiques, etc. Le choix des paramètres dépend du type d'eau, de sa qualité à la source, et de la mise en place ou non de traitements appropriés et autorisés.

Pour assurer les critères de qualité des EMN conditionnées, l'étiquetage de ces eaux est obligatoire (29) et 13 mentions différentes pour qualifier l'eau existent (annexe 7). Une EMN peut bien sur posséder plusieurs mentions.

Concernant, les critères microbiologiques, les EMN doivent être exemptes de germes, témoins de contaminations fécales, parasitaires ou encore micro-organismes pathogènes, aux niveaux de l'émergence et de l'embouteillage (annexe 8).

Il existe une réglementation concernant les éléments minéraux comme l'arsenic, l'antimoine, le nickel, le fluor... En effet, il a été défini des limites de teneurs pour ces constituants dans les EMN (annexe 9).

La mise en œuvre de l'ozone dans les traitements d'élimination de composé comme le fer ou manganèse peut être à l'origine de la formation de composés secondaires issus de la réaction. Il existe une limitation pour les résidus de traitement des EMN à l'aide d'air enrichi en ozone. Par ailleurs, des concentrations supérieures à celles indiquées témoigneraient d'une utilisation de l'ozone, à des fins de désinfection, ce qui est interdit pour des EMN.

1.3.3. Les différents usages des eaux pharmaceutiques

Les eaux pharmaceutiques seront utilisées différemment selon la voie d'administration du produit fabriqué (tableau IV). Les eaux de nettoyage en contact avec le produit nécessitent également une certaine qualité d'eau.

Tableau IV - Utilisation des eaux pharmaceutiques selon le produit pharmaceutique ou l'étape de fabrication (30)

PRODUITS PHARMACEUTIQUES STERILES	
Solutions parentérales	EPPI
Solutions d'hémofiltration	EPPI
Solutions de dialyse péritonéale	EPPI
Solutions pour irrigation	EPPI
Solutions ophtalmiques	Eau purifiée
Préparations nasales et optiques	Eau purifiée
Préparations dermatologiques	Eau purifiée
PRODUITS PHARMACEUTIQUES NON STERILES	
Préparations orales	Eau purifiée
Solutions pour nébulisation	Eau purifiée ou EPPI
Préparations dermatologiques	Eau purifiée ou EMN
Préparations nasales et optiques	Eau purifiée
Préparations rectales et vaginales	Eau purifiée
EAU DURANT LA FABRICATION DU MEDICAMENT	
Granulation	Eau purifiée
Enrobage des comprimés	Eau purifiée
Formulation préalable à la lyophilisation non stérile	Eau purifiée
Formulation préalable à la lyophilisation stérile	EPPI
EAU DURANT LA FABRICATION DES PRINCIPES ACTIFS	
Forme finale non stérile	Eau potable
Forme finale stérile (mais non parentérale)	Eau purifiée
Forme finale stérile et parentérale	EPPI
EAU DURANT LES CYCLES DE NETTOYAGE ET RINÇAGE	
Forme finale non stérile et stérile (sauf parentérales)	Eau purifiée
Forme finale stérile et parentérale	EPPI

2. Procédés de fabrication des eaux pharmaceutiques à usage industriel

Pour atteindre les attributs de qualité des eaux pharmaceutiques, des opérations à plusieurs unités sont nécessaires. La conception de système de purification de l'eau doit prendre en considération différents aspects tels que la qualité de la source de l'eau, la désinfection, les attributs de qualité pharmaceutique de l'eau, les utilisations de l'eau et la maintenance. Chaque opération unitaire apporte des attributions de purification spécifiques associées aux paramètres chimiques et microbiologiques. Cette partie est une brève description des opérations unitaires sélectionnées, afin d'obtenir en aval la qualité d'eau souhaitée.

2.1.Circuit général d'obtention en fonction de la qualité d'eau souhaitée

Pour atteindre les exigences souhaitées par les monographies, plusieurs étapes seront nécessaires (figure 4). La première étape est la potabilisation de l'eau de surface ou souterraine utilisée, afin de la rendre apte à la consommation humaine. En industrie pharmaceutique, l'eau potable subit un prétraitement composé de plusieurs opérations unitaires pour atteindre les qualités microbiologiques et chimiques requises. Le traitement est l'opération unitaire finale garantissant la qualité de l'eau souhaitée.

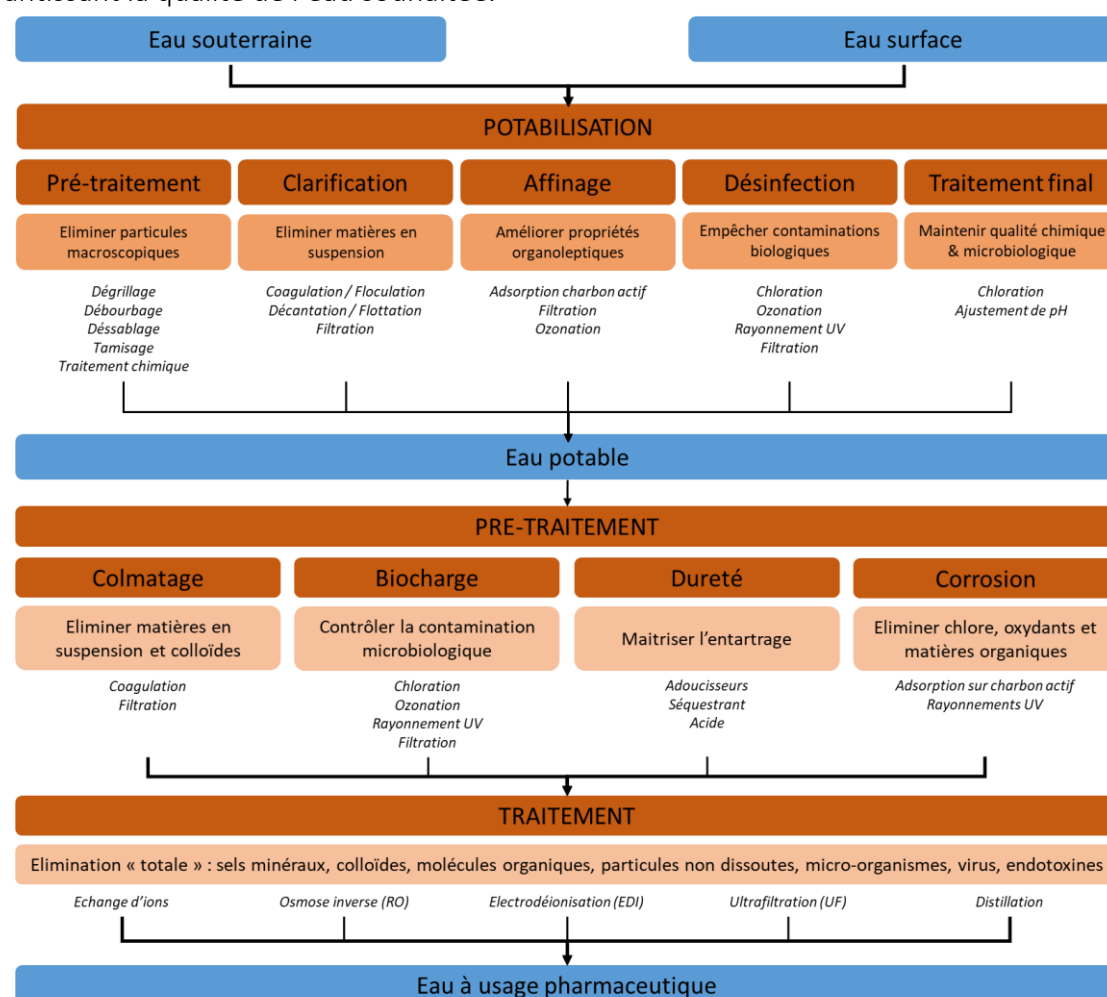


Figure 4 - Etapes de traitement de l'eau pour obtenir de l'eau à usage pharmaceutique (31)

2.2.Méthode de production d'une eau potable

En vue de sa potabilisation, l'eau peut être récoltée à partir d'une source d'eau douce de surface (tels que les lacs, fleuves, rivières, barrages, canaux), d'un captage de nappe souterraine ou encore de l'eau de mer.

Pour être apte à la consommation humaine, la production d'eau potable doit établir une chaîne de traitement (ou encore appelée filière). Cela consiste à associer des opérations unitaires de traitement d'eau dans un ordre précis.

L'objectif final sera de produire une eau de qualité suffisante pour répondre aux exigences réglementaires, tout en limitant le risque de formation de sous-produits associés au traitement. De plus en plus, le consommateur devient lui aussi exigeant sur la qualité de l'eau arrivant à son robinet. Il est donc nécessaire de maintenir la qualité au cours du captage, du traitement, du stockage et dans le système de distribution du réseau.

Les choix de procédés sont définis selon plusieurs critères :

- **le débit d'eau souhaité,**
- **les caractéristiques de l'eau** : l'eau souterraine étant privilégiée aux eaux superficielles car elle est moins instable, de meilleure qualité microbiologique et moins polluée par des particules toxiques, des impuretés chimiques et organiques,
- **les normes de qualité à obtenir,**
- **les conditions techniques** : coût du fonctionnement, taille et autonomie du procédé.

Une chaîne de potabilisation d'eau doit inclure 4 étapes de traitement pour être propice à la consommation (figures 5 et 6) : **le prétraitement physiques et chimiques, la clarification, le traitement de finition, la désinfection.**



Figure 5 - Etapes d'une filière classique de traitement d'eau potable

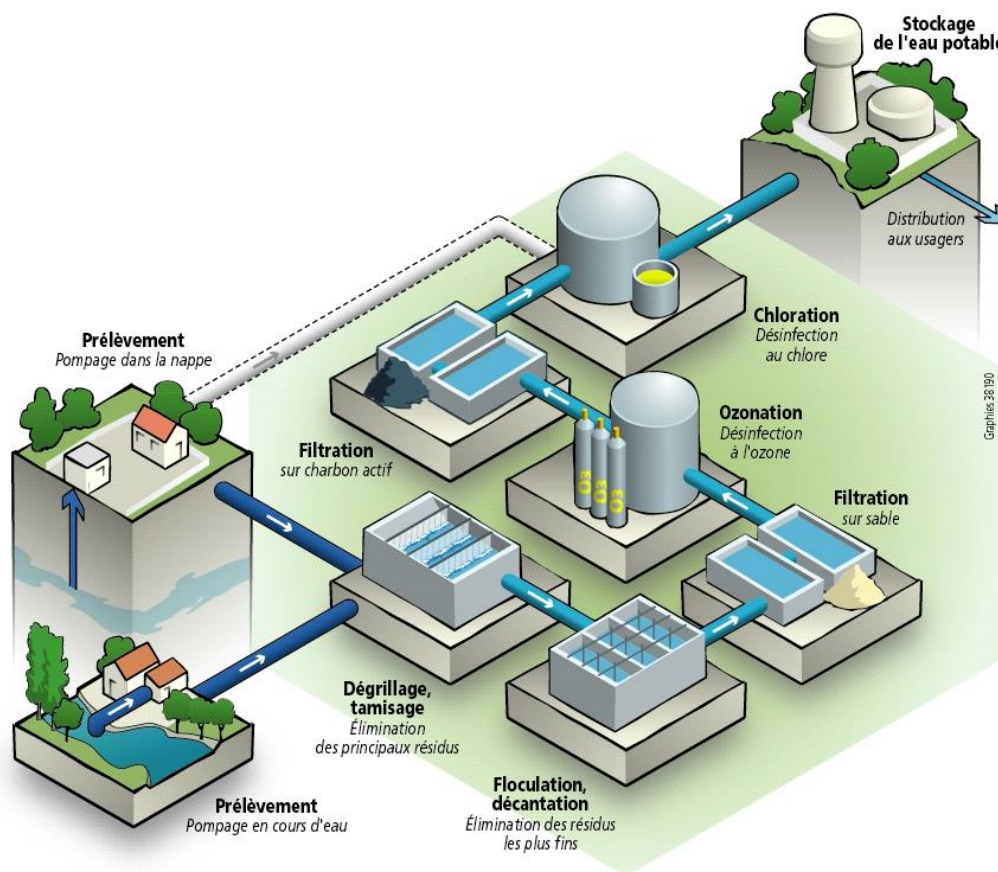


Figure 6 - Schéma de traitement d'eau potable (32)

2.2.1. Prétraitements physiques et chimiques

Les étapes de prétraitements physiques concernent généralement les eaux de surfaces qui sont moins propres à la consommation que les eaux souterraines. Ce sont des procédés visant à éliminer les particules macroscopiques.

Il y aura des étapes telles que : le dégrillage, le débouage, le dessablage, le tamisage...

2.2.1.1. Le dégrillage

Cette étape correspond au premier poste du procédé de traitement. Il est indispensable car il permet l'élimination de gros résidus solides (corps solides, déchets) pouvant obstruer l'installation à l'aide d'une simple grille. Sa dimension est déterminée par son écartement de grille. Il est utilisé principalement pour les eaux de surface.

2.2.1.2. Le débouage

Ce traitement est utilisé en cas de nécessité et permet d'éliminer les dépôts s'accumulant dans les eaux stagnantes.

2.2.1.3. Le dessablage

Ce procédé est utilisé en cas de nécessité et permet d'éliminer le sable.

2.2.1.4. Le tamisage

Cette étape est indispensable car elle permet l'élimination de particules fines à l'aide de tamis à mailles (en acier inoxydable ou en tissu synthétique). Pour le macro-tamisage, les mailles peuvent être de l'ordre du millimètre (0.15 à 2 mm) et pour le micro-tamisage, elles seront de l'ordre du micromètre (50 à 150 μm).

2.2.1.5. Les traitements chimiques

Les étapes de prétraitement chimique concernent les eaux superficielles mais aussi selon les caractéristiques de l'eau, les eaux souterraines. Ce sont des procédés visant à éliminer le fer et le manganèse (cas des eaux souterraines), la couleur et les algues (cas des eaux superficielles) et favoriser la coagulation ainsi que la protection contre la croissance de micro-organismes, au moyen d'une oxydation. Cette étape de pré-oxydation peut être effectuée à l'aide du chlore, de l'ozone ou encore du permanganate de potassium.

2.2.2. Clarification

La clarification est l'étape visant à éliminer les matières suspension et donc par définition, la turbidité, en vue d'obtenir une eau limpide.

Cette étape combine plusieurs procédés tels que : la coagulation-floculation, la décantation ou flottation, ou encore la filtration. Après ces étapes, environ 90% des matières en suspension sont éliminées.

2.2.2.1. La coagulation-floculation

Cette méthode physico-chimique consiste à provoquer l'agglomération des matières colloïdales en suspension, principal acteur dans la turbidité et la couleur (particules de diamètre 0.1 à 0.001 μm) par l'ajout d'un coagulant (tels que le chlorure de fer ou le sulfate d'aluminium). La déstabilisation de ces agrégats de colloïdes permet de former un floc qui remonte à la surface grâce à de l'air sous pression.

On privilégie cette méthode notamment dans le cas des eaux avec peu de matières en suspension.

2.2.2.2. La décantation ou flottation

Ce sont des méthodes physiques qui interviennent après l'étape de coagulation-floculation. Naturelle ou provoquée, la décantation permet de laisser se déposer les floccs au fond de l'eau sous l'effet de la gravité et de récupérer l'eau propre à la surface. Dans le cas contraire, la flottation permet d'obtenir une eau clarifiée, en récupérant les floccs à la surface grâce à la génération de bulle d'air.

2.2.2.3. La filtration

Cette méthode physique intervient généralement après la décantation ou flottation, dans le cas des eaux de surface ou après la pré-oxydation dans le cas des eaux souterraines. Cela consiste à retenir les éléments qui se sont formés ou qui n'ont pas été éliminés, au cours des étapes précédentes comme les particules en suspension, mais aussi les micro-organismes, la couleur et la turbidité. Cette étape permet d'éliminer les 10% de matières en suspension restantes.

Il existe 3 types de procédés utilisés pour la filtration : le filtre à sable, les matériaux absorbants et les membranes.

La filtration sur lit de sable reste encore la technique la plus utilisée car elle est peu coûteuse et permet de traiter des gros volumes. Le filtre est constitué d'une couche de sable dans laquelle l'eau circule librement et retient les particules encore visibles à l'œil nu.

En plus de retenir les matières en suspension, elle possède une action biologique en permettant à la flore bactérienne qui se développe sur le sable, d'éliminer des matières organiques, de l'ammoniac, ou encore du fer.

La filtration sur membrane est un dispositif physique, de faible épaisseur, comportant des pores de dimensions calibrées, permettant de retenir des particules organiques ou minérales.

2.2.3. Traitement de finition (ou affinage)

L'affinage est l'étape visant à améliorer les propriétés organoleptiques de l'eau, en oxydant ou biodégradant les matières organiques et en éliminant des micropolluants (pesticides).

Cette étape met en œuvre plusieurs procédés tels que : l'adsorption sur charbon actif, la filtration sur membrane (ultrafiltration ou nanofiltration), ou encore l'ozonation.

2.2.3.1. Adsorption sur charbon actif

Du fait de sa porosité, le charbon actif possède une grande surface spécifique qui lui permet d'adsorber et biodégrader des molécules organiques (celles à l'origine du goût et de l'odeur) et des micropolluants (pesticides).

Deux types de formes de filtration peuvent être utilisés :

- **le charbon actif en poudre** : est utilisé en suspension généralement après la coagulation et avant la floculation. Il est facile d'utilisation mais n'est pas régénérable,
- **le charbon actif en grain** : est généralement utilisé pour les eaux de surface. Il est régénérable mais entraîne la croissance bactérienne qui implique d'utiliser un système de désinfection en amont.

Cependant, cette filtration au charbon actif peut s'effectuer en aval de la désinfection car elle permet aussi d'éliminer des sous-produits issus du traitement.

2.2.3.2. Filtration sur membrane

La filtration sur membrane est une méthode classique de séparation des particules physiques, par passage sur un support dont le seuil de rétention est défini. Cela permet de distinguer par ordre croissant d'efficacité : la microfiltration, l'ultrafiltration et la nanofiltration (tableau V).

Deux principes de filtration sont utilisés :

- **la filtration en profondeur** : correspondant au piégeage sur toute la longueur du filtre au sein de médias filtrants, de type fibreux. Les pores ont des diamètres irréguliers et supérieurs à ceux des particules à retenir. Ce système utilise à la fois des principes électriques et physiques de rétention,
- **la filtration de surface** : correspondant à la rétention par tamisage à la surface d'un média de type polymérique. Les pores sont parfaitement calibrés. Ce système utilise le principe physique de rétention. Dans le cas d'un flux de filtration perpendiculaire au filtre, les pores ont un diamètre inférieur aux particules à retenir et le diamètre des pores est supérieur dans le cas d'un flux tangentiel, puisque s'ajoutent les forces de cisaillement.

Ces filtres peuvent être à usage unique ou réutilisables un certain nombre de fois tant que les tests d'intégrité comme le point bulle ou le test de diffusion sont conformes aux réglementations.

Les principaux inconvénients de ces dispositifs sont la perte de charge parfois importante lors du colmatage du filtre et également des relargages microbiologiques accidentels.

L'utilisation de membranes en traitement d'affinage est une méthode physique récente avec un coût supérieur aux techniques conventionnelles qui permettent de séparer le milieu en deux phases (perméat et concentrat). Les fines pellicules constituant ces barrières semi-perméables sont classées selon leur seuil de coupure, c'est-à-dire selon la masse de la plus petite particule retenue. Plus le seuil de coupure sera faible, plus la pression à exercer devra être importante. Dans le cas d'un traitement d'affinage, l'ultrafiltration peut s'appliquer pour des particules de taille importante et l'ultrafiltration couplé à du charbon actif ou à la nanofiltration dans le cas des particules de taille plus faible.

Tableau V - Classification des membranes en fonction de leur pouvoir de coupure (33)

PROCEDE DE FILTRATION	TAILLE DES PARTICULES
Filtre à sable	100-10 μm
Microfiltration	10-0,1 μm
Ultrafiltration	0,1-0.001 μm
Nanofiltration	0,005-0,00005 μm
Osmose inverse	0.001-0,00001 μm

2.2.3.3. L'ozonation et autres méthodes d'affinage

L'ozonation est une méthode physique qui permet, en plus de son pouvoir de désinfection, la biodégradation de certains micropolluants et matières organiques par oxydation (13).

D'autres méthodes spécifiques selon les caractéristiques de l'eau peuvent être ajoutées comme l'ajustement de pH, la déferrisation, la démanganisation...(13)

2.2.4. La désinfection

La désinfection constitue une étape majeure et préventive pour toutes les eaux brutes, afin d'empêcher tous les risques de contamination biologique par infiltration, qui pourraient s'opérer dans la source ou les canalisations. Elle vise à neutraliser tous les micro-organismes pathogènes comme par exemple les virus, les bactéries ou encore les parasites. Même si certains types d'eau comme les eaux souterraines sont généralement exemptes de virus et bactéries pathogènes, une désinfection à titre préventif est instaurée pour limiter le risque de contamination par infiltration.

Cette étape peut être réalisée soit par des traitements chimiques d'oxydation ou par des traitements physiques (figure 7).

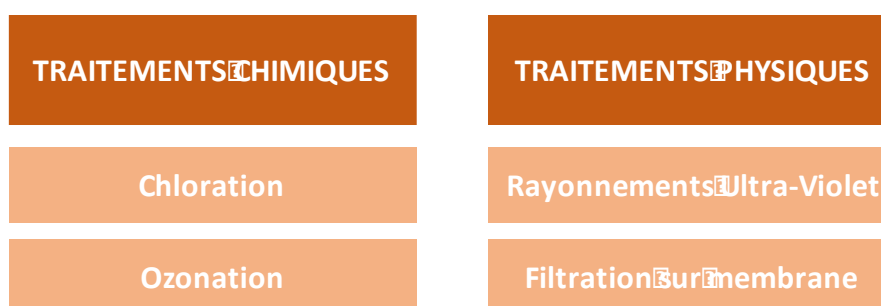


Figure 7 - Procédés utilisés dans la désinfection (13)

2.2.4.1. Désinfection par les procédés chimiques

Les traitements chimiques sont destinés à détruire ou stopper la croissance des microorganismes par dosage de produit désinfectant. Le principal avantage de ces traitements est leur action rémanente, c'est-à-dire que l'eau traitée conserve dans le temps ses propriétés désinfectantes et peut donc éviter une contamination ultérieure.

Les produits utilisés sont classés en deux grandes familles (annexe 10)(34) :

- **Les produits oxydants** : tels que le chlore, l'ozone, le brome, le permanganate de potassium, l'iode et l'eau oxygénée,
- **Les produits non oxydants** : ce sont des produits issus de la chimie organique qui bloquent les mécanismes de reproduction ou détruisent les membranes des micro-organismes.

2.2.4.1.1. La chloration

Par son faible coût de revient et sa simplicité d'utilisation, la chloration représente le traitement chimique de désinfection le plus fréquemment utilisé. Ce procédé par oxydation chimique permet d'éviter le développement de microorganismes.

Il existe 3 types d'agents chlorés : le chlore libre, les hypochlorites ou encore le dioxyde de chlore. L'objectif de la chloration est d'injecter une teneur résiduelle, pendant un temps de contact suffisant pour favoriser l'oxydation, tout en limitant l'apparition de sous-produits organochlorés toxiques pour la santé. Un autre désavantage de la chloration est le goût qu'il donne à l'eau, de plus en plus pris en compte dans les traitements (annexe 10).

Le chlore libre est très souvent utilisé mais lorsque l'eau est insuffisamment traitée, il réagit avec les matières organiques et conduit à la formation de trihalométhanes toxiques, faisant l'objet d'une réglementation. Le dioxyde de chlore, sous forme liquide, est moins utilisé car il est plus onéreux et difficile à mettre en œuvre. Il permet d'éviter la formation des composés organochlorés mais génère dans les eaux désinfectées des ions chlorites (et parfois chlorates), qui sont soumis à une référence de qualité du décret 2001-1220 (35).

2.2.4.1.2. L'ozonation

L'eau désinfectée par les procédés chimiques d'ozone est généralement envisagée dans les usines de production d'eau potable. L'ozone possède un grand pouvoir oxydant qui permet une action bactéricide et antivirale. Utilisé en traitement d'affinage, il permet également l'élimination de matières organiques. Cependant, l'ozone représente un traitement coûteux et sa mise en œuvre est complexe car il est instable dans l'eau. De plus, la production d'ions

bromates à partir de l’ozone et des ions bromures naturellement présents dans l’eau est à contrôler, du fait d’une limitation par le décret n°2001-1220 (35) (annexe 10).

2.2.4.2. Désinfection par les procédés physiques

Les traitements physiques ont pour principal avantage de n'apporter aucun additif à l'eau traitée. Parmi eux, il y a les rayonnements UV et les procédés membranaires. Ainsi, ils sont particulièrement adaptés à la désinfection des eaux ultra pures. Cependant, contrairement aux traitements chimiques, ils n’ont pas d’effet rémanent. L’eau traitée n’est pas protégée contre des pollutions ultérieures.

2.2.4.2.1. Le rayonnement Ultraviolet

Le rayonnement Ultraviolet (UV) dit UV-C, est un procédé physique qui représente l’alternative aux traitements par oxydation. Les rayons ultraviolets sont une onde électromagnétique et regroupent des fréquences oscillantes entre 10 nm (limite des rayons X) et 400 nm (limite des radiations visibles). Pour des longueurs d’onde comprises entre 200 et 285 nm, ces rayons possèdent un pouvoir germicide élevé car ils entraînent la photolyse de l’ADN (34).

Ainsi, selon la quantité d’énergie UV adsorbée, la cellule est soit stérilisée (effet bactériostatique) soit détruite (effet bactéricide). L’action abiotique des UV est très efficace sur les bactéries, virus mais nécessite des doses supérieures pour les algues, moisissures et spores. Il a été également démontré une action dans la neutralisation des parasites (protozoaires) dans les eaux entraînant une progression de leur utilisation dans les usines de traitement.

Les lampes UV ont une durée de vie variant de 3000 à 8000 heures et ont la capacité de traiter tout type de dimension d’installation (de quelques litres à plus de 1000 m³)(5). Cependant, son utilisation dans les installations ne peut être envisagée qu’après une étude des caractéristiques de l’eau à traiter (annexe 10).

2.2.4.2.2. La filtration sur membrane

La filtration sur membrane est un traitement physique ayant une action de rétention contre les germes pathogènes qui peut être utilisé comme moyen de désinfection.

2.2.5. Traitement final

Comme la qualité de l’eau peut se dégrader dans le réseau de distribution, le traitement final permet d’assurer un maintien de la qualité de l’eau au niveau chimique et microbiologique. Pour maintenir une teneur de désinfectant résiduel jusqu’au robinet du consommateur et obtenir une action rémanente, il est nécessaire d’injecter une légère quantité d’agents chlorés

pour les désinfections réalisées par ozonation, par rayonnement UV ou encore par filtration sur membrane. Cette concentration doit être en accord avec les exigences sanitaires et gustatives. Afin d'améliorer le caractère agressif ou entartrant d'une eau, un réajustement de pH peut être envisagé pour empêcher la détérioration des canalisations.

2.3.Méthode de production des eaux pharmaceutiques

Les eaux à usage pharmaceutique sont obtenues à partir du réseau d'eau potable mais sa qualité est insuffisante pour être utilisée telle quelle dans les activités industrielles.

En effet, les normes de potabilité n'atteignent pas les exigences décrites par les pharmacopées. Le système de production d'eau à usage pharmaceutique est défini par une séquence de plusieurs procédés destinée à obtenir les caractéristiques physico-chimiques et microbiologiques souhaitées par les pharmacopées.

La production est décomposée en 2 grandes opérations à savoir :

- **le prétraitement**, visant à protéger les équipements en aval utilisés pour le traitement,
- **le traitement**, visant à obtenir la qualité d'eau souhaitée (EPv, EPPIv).

Des systèmes de stockage et de distribution sont conçus pour maintenir la qualité de l'eau produite dans le temps et jusqu'aux points de distribution. La qualité et rugosité des matériaux doivent obéir aux exigences physico-chimiques et bactériologiques définies par la pharmacopée.

2.3.1. Le Prétraitement

Le Prétraitement est l'opération visant à assurer une protection en aval des équipements.

L'objectif des procédés mis en œuvre lors du prétraitement est de prévenir (figure 8) :

- **le colmatage** en éliminant les matières en suspension, les colloïdes, par des procédés de filtration,
- **la contamination** en réduisant la biocharge par des procédés de désinfection,
- **l'entartrage** en inhibant la dureté par des adoucisseurs,
- **les risques de corrosion** et d'endommagement des équipements en éliminant le chlore libre, les oxydants et les matières organiques par des procédés d'adsorption ou d'irradiation UV.

MATIÈRES EN SUSPENSION ET COLLOÏDES (TURBIDITÉ)	BIOCHARGE	DURETÉ (TITRE HYDROTIMÉTRIQUE)	CHLORE LIBRE OXYDANTS MATIÈRES ORGANIQUES
Coagulation/Filtration sur sable Microfiltration sur cartouche Ultrafiltration ...	Irradiation UV Injection d'hypochlorite de sodium Désinfection thermique Désinfection chimique ...	Adoucissement par échange d'ions Injection de séquestrant ...	Adsorption sur charbon actif Injection de métabisulfite de sodium Irradiation UV ...
Prévention du colmatage	Contrôle de la contamination	Maîtrise de l'entartrage	Prévention du risque de corrosion Prévention du risque d'endommagement des membres d'osmose inverse

Figure 8 - Procédés mis en œuvre en prétraitement et leurs objectifs (36)

2.3.2. Le Traitement

Les principales méthodes de traitement de purification de l'eau sont : l'échange d'ions, l'osmose inverse, l'ultrafiltration ou encore la distillation (tableau VI).

L'efficacité de ces méthodes dépend des procédés réalisés au cours du prétraitement, nécessaires afin d'assurer leur bon fonctionnement.

Dans la pratique, ces méthodes ne sont pas utilisées seules et sont toujours associées entre elles, afin d'obtenir la qualité d'eau la plus adaptée à l'usage prévu, tout en ayant un bon rendement et un prix de revient acceptable.

Pour obtenir une eau purifiée, l'ensemble de ces techniques est approprié. L'eau purifiée est généralement produite par échange d'ions, osmose inverse, ultrafiltration et/ou électrodéionisation et distillation (37). Cependant, pour obtenir le statut d'eau pour préparations injectables, la distillation est la technique de référence la plus robuste.

Tableau VI - Efficacité des principales méthodes de purification de l'eau (38)

ELEMENTS	ECHANGE D'IONS	OSMOSE INVERSE	ULTRAFILTRATION	DISTILLATION
Sels minéraux	+++	++ 80 à 98% selon les ions	0	+++
Molécules organiques	+	++ Totale à partir de 300 daltons	++ Totale à partir de 10000 daltons	+++
Colloïdes**	0 Substances organiques ionisées peuvent être retenues	+++	+++ Totale à partir de 10000 daltons	+++
Particules non dissoutes	0	+++	+++	+++
Micro-organismes et virus	0	+++	+++	+++
Endotoxines bactériennes	0	+++	+++	+++

(0) : pas d'élimination, (+) : élimination faible, (++) : élimination importante, (+++) : élimination totale ou presque totale.

* Pyrogènes : signifie qui « élève la température », « donne de la fièvre », accompagnant un processus inflammatoire (produites par les microorganismes).

** Colloïdes : est la suspension d'une ou plusieurs substances, dispersées régulièrement dans une autre substance, formant un système à deux phases séparées.

2.3.2.1. Echange d'ions/ Permutation

L'échange d'ions a pour principal objectif de déminéraliser l'eau mais il peut également permettre d'adoucir, faire de la décarbonatation ou encore adsorber sélectivement des métaux dissous. L'eau à purifier passe successivement par l'échangeur à cations puis à anions, ce qui constitue la bipermutation.

Ces résines échangeuses d'ions sont constituées par un substrat en polymère obtenu soit par condensation de formol et de phénol ou de formol et d'urée, soit par copolymérisation du divinylbenzène avec l'acide méthacrylique ou le vinylbenzène (38).

Pour obtenir différents types d'échangeurs, des groupements acides ou basiques ayant la capacité d'adsorber des cations et anions d'une solution sont rajoutés à la structure macromoléculaire obtenue (tableau VII) (figure 9).

Tableau VII - Groupements acides ou basiques utilisés sur les résines

GROUPEMENT	TYPE D'ÉCHANGEUR
Sulfoné	Cation fort
Carboxylique	Cation faible
Ammonium quaternaire	Anion Fort
Aminé	Anion faible

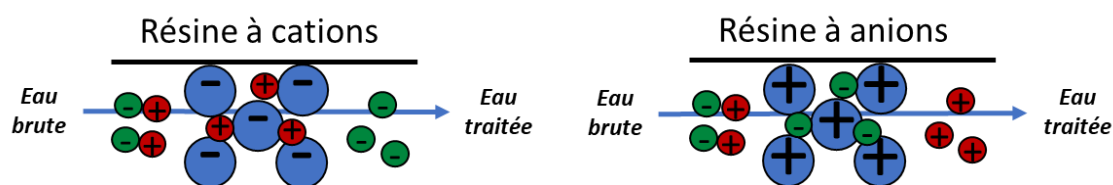
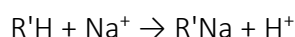
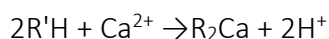
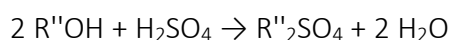
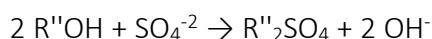
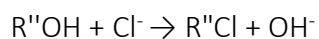


Figure 9 - Schéma principe des résines à cations et anions

Pour les échangeurs à cations, la réaction se déroule comme suit (5) :



Pour les échangeurs à anions, la réaction se déroule comme suit :



Lors du passage d'un fluide, les groupements sont remplacés par d'autres cations et anions en quantité et charge équivalentes jusqu'à ce que la capacité d'échange des résines soit épuisée. La régénération des résines se fait par une solution acide (H_2SO_4 ou HCl dilué) pour les échangeurs à cations et par une solution basique (Na_2CO_3 , $NaOH$, NH_4OH) pour les échangeurs à anions.

Il existe des échangeurs à lits mélangés dans lesquels les deux types de résines sont mélangés mais leur régénération est plus complexe.

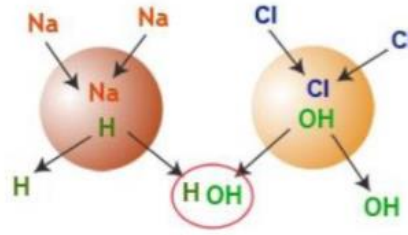


Figure 10 - Schéma de la bipermutation sur lit mélangé (5)

Cette technique de bipermutation offre comme avantage une eau très pure, à grand débit et bon marché malgré le fait que les résines ne peuvent être régénérées à l'infini. Il est également à noter qu'il peut y avoir des relargages imprévisibles de substances pyrogènes qui empêchent cette méthode d'être utilisée en dernière étape de purification pour les préparations injectables.

2.3.2.2. Osmose inverse (RO)

Le phénomène d'osmose est un phénomène naturel de diffusion qui peut être observé entre deux solutions de concentrations différentes, séparées par une membrane semi-perméable (figure 11 (a)). A travers cette cloison, un transfert d'eau se produit de la solution la moins concentrée vers la plus concentrée.

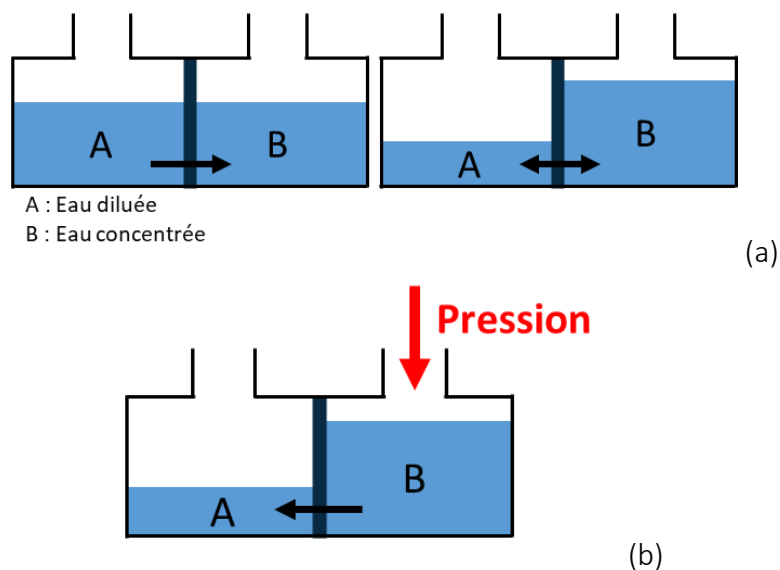


Figure 11 - Principe de l'osmose (a) et de l'osmose inverse (b)

Le principe de l'osmose inverse consiste à appliquer dans le compartiment de la solution à traiter (riche en molécules dissoutes) une pression suffisamment forte pour forcer le passage de l'eau à travers la membrane, du milieu concentré vers le milieu dilué, où est obtenu l'eau purifiée (figure 11 (b)).

L'osmose inverse est un procédé membranaire à gradient de pression, qui permet de déminéraliser l'eau en retenant les molécules dissoutes de petites tailles, les sels dissous ou les ions métalliques.

Ce système comprend généralement plusieurs modules montés en série ou en parallèle sur les eaux de rejet ou les eaux purifiées. Ces modules contiennent plusieurs millions de fibres creuses en nylon, disposées en gerbes. Elles sont soudées entre elles à leurs deux extrémités par une résine qui maintient l'étanchéité entre les deux compartiments (5). L'eau sous pression passe de l'extérieur à l'intérieur de ces fibres pour se purifier.

L'osmose inverse est un traitement physico-chimique et antimicrobien. Cette technique offre comme avantage d'obtenir une eau faiblement minéralisée, bon marché et en principe stérile, apyrogène et exempt de particules en sortie du module. L'utilisation d'eau osmosée est généralement réalisée comme dernière étape d'une filière de traitement d'eau purifiée, d'eau pour dilution des solutions concentrées de dialyse rénale...

L'eau d'alimentation doit subir en amont un prétraitement qui dépend de la nature de la membrane utilisée, des caractéristiques de l'eau et de la qualité de l'eau à obtenir. Afin d'éviter la détérioration des fibres, l'eau doit être déchlorée par passage sur charbon actif.

L'eau doit également être adoucie puis convenablement filtrée afin d'éviter l'entartrage et le colmatage rapide du module.

Malgré une grande efficacité de filtration, les traitements par membranes d'osmose inverse ne doivent pas être considérés comme des traitements stérilisants car des fuites peuvent subvenir. Pour la fabrication d'EPPI, il nécessite d'être associé à d'autres technologies.

2.3.2.3. Ultrafiltration (UF)

L'ultrafiltration (UF) est un procédé membranaire à gradient de pression. À l'aide de membrane de perméabilité très sélective, les molécules dissoutes dans l'eau sont séparées en fonction de leur taille (figure 12). L'UF permet l'élimination totale des matières en suspension jusqu'à un seuil de coupure de $0,01\mu\text{m}$. Cette méthode n'élimine pas les sels minéraux dissous mais permet de retenir les molécules organiques (endotoxines bactériennes), les particules non dissoutes, les micro-organismes et les virus.

L'objectif de l'UF à ce stade de la filière de production d'eau est de réaliser une filtration terminale stérilisante.

Afin d'éviter le colmatage rapide des pores, cette méthode nécessite en amont une préfiltration convenable lors de l'étape de prétraitement.

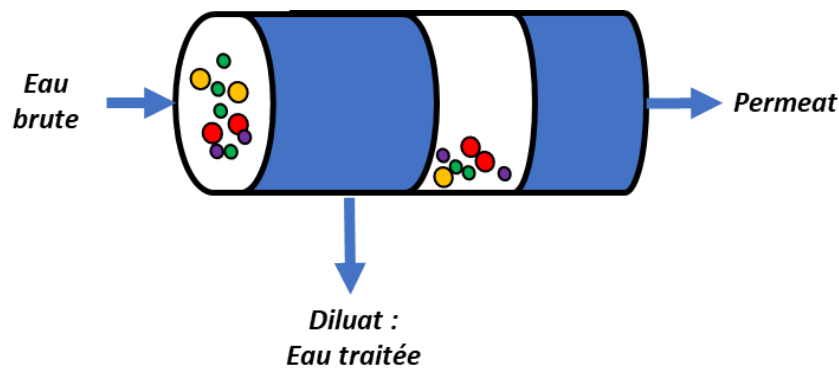


Figure 12 - Principe de l'ultrafiltration

2.3.2.4. Electrodéionisation (EDI)

L'électrodéionisation (EDI) est un procédé associant la technologie de l'osmose inverse et de l'échange d'ions en vue de produire une eau de très haute qualité (figure 13).

L'EDI présente des modules qui sont constitués d'un mélange de résines cationiques et anioniques placé entre deux membranes d'osmose inverse sélectives, l'une à caractère cationique et l'autre anionique. Les résines des échangeurs captent et transfèrent les ions à éliminer jusqu'aux membranes sélectives à l'aide d'un courant électrique généré par des électrodes (5).

Les procédés d'échange ionique ne doivent être mis en œuvre qu'après un prétraitement adapté selon la qualité d'eau brute (élimination des matières en suspension, des matières organiques, du chlore résiduel, des chloramines...).

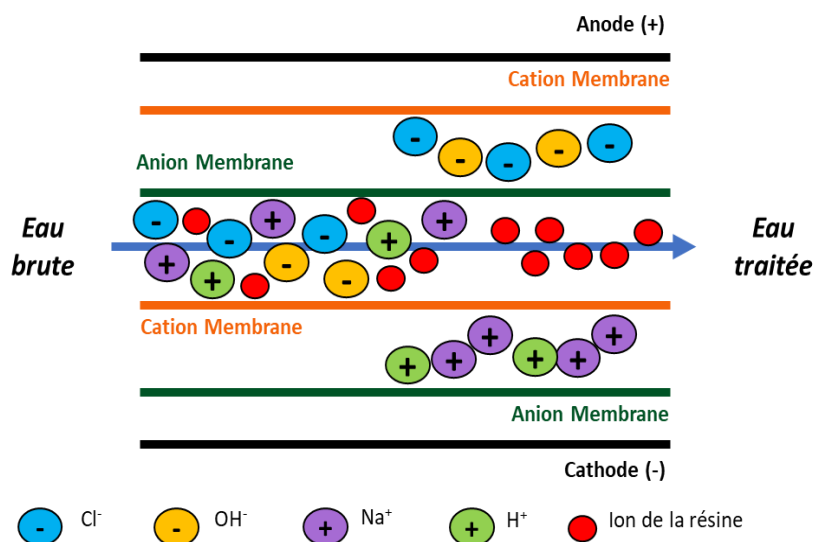


Figure 13 - Principe de l'électrodéionisation (39)

2.3.2.5. La Distillation

La distillation est la méthode de purification la plus ancienne et constitue le plus souvent l'ultime traitement d'une filière de production d'eau purifiée ou d'eau pour préparation injectable. L'eau obtenue possède une très grande pureté physico-chimique et microbiologique, une conductivité extrêmement faible (jusqu'à 0,06 $\mu\text{S}/\text{cm}$) et une corrosivité importante.

Ce procédé sépare les constituants en fonction de leur volatilité, c'est-à-dire leur capacité à s'évaporer selon la température. Ainsi plus le composé est volatil, plus celui-ci s'évapore facilement et se retrouve dans la tête de la colonne à distiller avec la phase gazeuse qui a donc une composition différente du mélange initial. Ces vapeurs sont ensuite condensées, formant un liquide enrichi en composé le plus volatil appelé le distillat.

De nos jours, les distillateurs utilisés en industrie fonctionnent en continu avec des débits suffisamment élevés pour être productif et possèdent des systèmes de recyclage de l'eau de refroidissement afin de gagner de l'énergie.

L'eau distillée produite est généralement réservée aux préparations injectables. Une fois purifiée, l'eau est maintenue en circulation dans des réservoirs calorifugés à haute température (80-90°C) correspondant à la température de sortie des distillateurs afin d'éviter tout risque de contamination microbiologique. Au moment de son utilisation, l'eau est refroidie à la température souhaitée par un échangeur de chaleur.

Pour ce procédé, des précautions sont à prendre en compte à savoir que les impuretés volatiles telles que le CO_2 et NH_3 sont néfastes pour l'équipement et qu'il faut les éliminer.

Il existe 3 types de distillateurs utilisés au niveau industriel (5,38) :

- o **Distillateur à simple effet (SED)** : Il est constitué de 2 parties en acier inoxydable : l'évaporateur et le condenseur. L'eau est portée à ébullition jusqu'à évaporation à une basse pression (la température d'ébullition de l'eau diminue avec la pression). Puis la vapeur d'eau récupérée se condense en se refroidissant dans le condenseur. Les gouttelettes d'eau purifiée sont alors recueillies.

Ce type d'appareil est simple et permet d'atteindre un gros débit (plusieurs centaines de litres par heure).

- o **Distillateur à multiples effets (MED) (figure 14)** : La technique de distillation à multiple effets est la plus couramment utilisée pour produire de l'EPPI. Ce type de technologie est plus complexe que la précédente mais permet une récupération importante des calories.

Cet appareil est composé de plusieurs évaporateurs montés en séries nommés effets. Les évaporateurs ont un rôle de condenseurs pour les vapeurs résultantes des effets précédents. L'eau entrant dans l'effet s'évapore et la vapeur formée se condense au niveau de l'effet suivant. L'énergie qui se libère lors de la condensation permet d'évaporer l'eau présente dans l'effet. La vapeur du dernier effet sert à réchauffer l'eau d'alimentation du premier effet.

o **La thermocompression (TC) :** La technique de distillation par thermocompression est un procédé alternatif pour produire de l'EPPI et est généralement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer. Cette technologie est la plus performante aussi bien aux niveaux qualités que financières. Elle permet de réduire la consommation d'énergie et d'éviter le recours à un condenseur, qui est consommateur d'eau, puisque la compression permet de condenser la vapeur et récupérer sa chaleur latente.

L'EPPI déjà produite permet de préchauffer l'eau d'alimentation qui va être injectée dans la colonne à distiller. L'eau d'alimentation se vaporise en tête de la colonne à la suite d'un apport d'énergie. Un condenseur est associé à la colonne à distiller afin de condenser en sortie de colonne la vapeur pure produite. De l'énergie sous forme de chaleur est libérée par la compression de la vapeur qui se transforme en eau liquide, EPPI. Dans la colonne du distillateur, l'EPPI surchauffée est réintroduite via un échangeur afin de vaporiser l'eau d'alimentation.

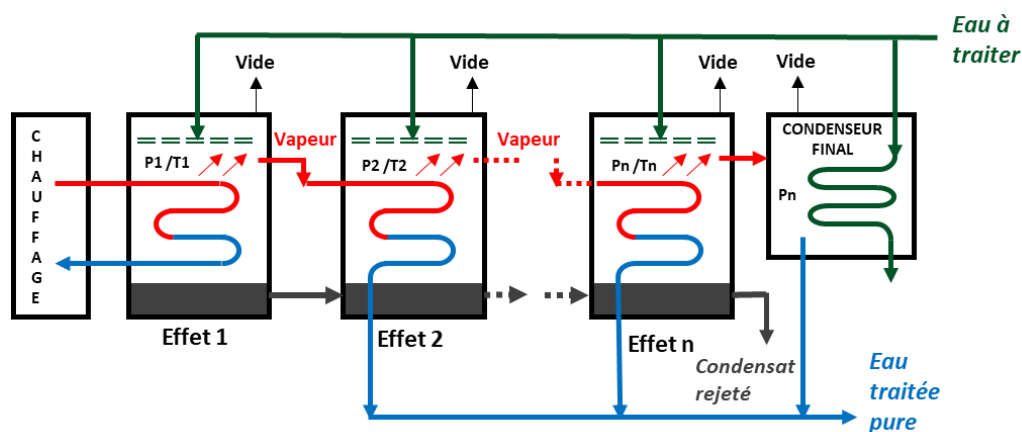


Figure 14 - Schéma du principe de la distillation à multi-effets (MED)

2.3.3. Filières recommandées par les pharmacopées

Les pharmacopées recommandent des filières de traitement dans le but d'obtenir l'eau purifiée en vrac (EPv), l'eau pour préparations injectables en vrac (EPPIv) ou encore la vapeur pure (VP). Pour l'obtention de l'EPv, il peut être utilisé les méthodes de distillation, RO/RO (Osmoseurs inverses en série) ou RO/EDI (Osmoseur inverse suivi par l'électrodéionisation) (annexe 11). Dans le cas de la production d'EPPIv, ce sont les méthodes de distillation qui restent privilégiées (annexe 12)(40).

En Europe, il est généralement conseillé de suivre le schéma de traitement ci-dessous qui est tout aussi valable aux USA ou au Japon. A la suite d'un prétraitement, l'EPv peut être produite par la méthode RO/RO ou RO/EDI (figure 15).

L'EPv permet de fabriquer l'EPPIv à l'aide de la distillation ou de la VP à l'aide du générateur de vapeur pure.

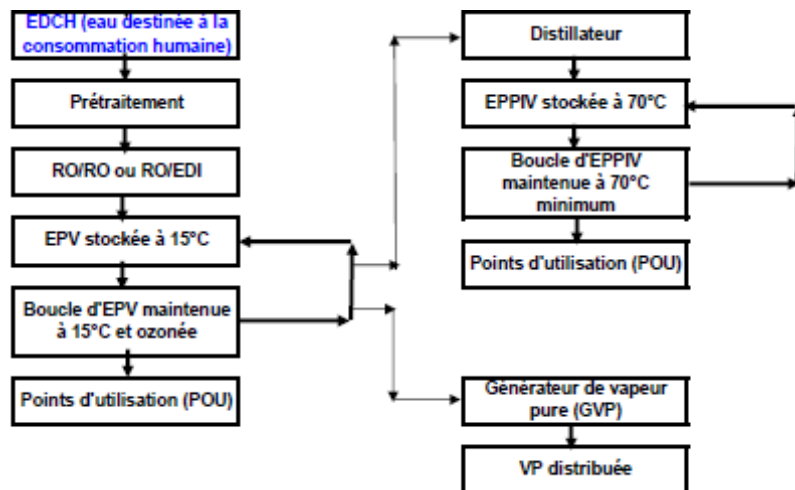


Figure 15 - Filière d'obtention d'EPV, d'EPPI et de VP autorisée par les pharmacopées européenne, américaine, japonaise (40)

Une autre alternative, proposée en Europe et aux USA, est de fabriquer l'EPv et l'EPPIv à partir de la distillation par thermocompression (TC) (figure 16). La VP est produite à partir de l'EPv à l'aide d'un générateur de vapeur.

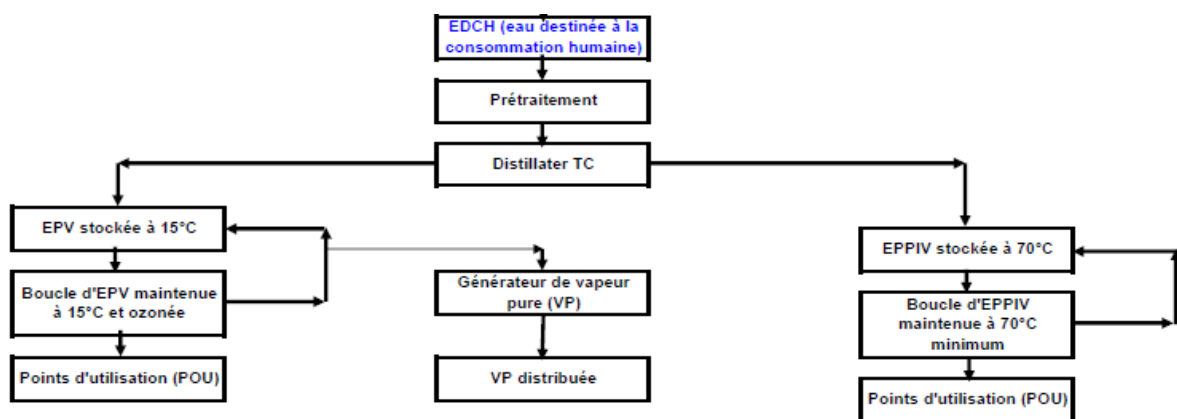


Figure 16 - Filière d'obtention d'EPV, d'EPPI et de VP autorisée par les pharmacopées européenne et américaine (2nd solution) (40)

D'autres méthodes sont applicables au Japon et aux USA pour produire de l'EPPIv (figures 17 (a) et (b)).

A partir de l'EPv produite par la méthode RO/RO ou RO/EDI, l'EPPI peut être fabriquée à l'aide de la méthode RO/UF (osmoseur suivi de l'ultrafiltration) pour le Japon ou seulement l'UF (ultrafiltration) pour les USA.

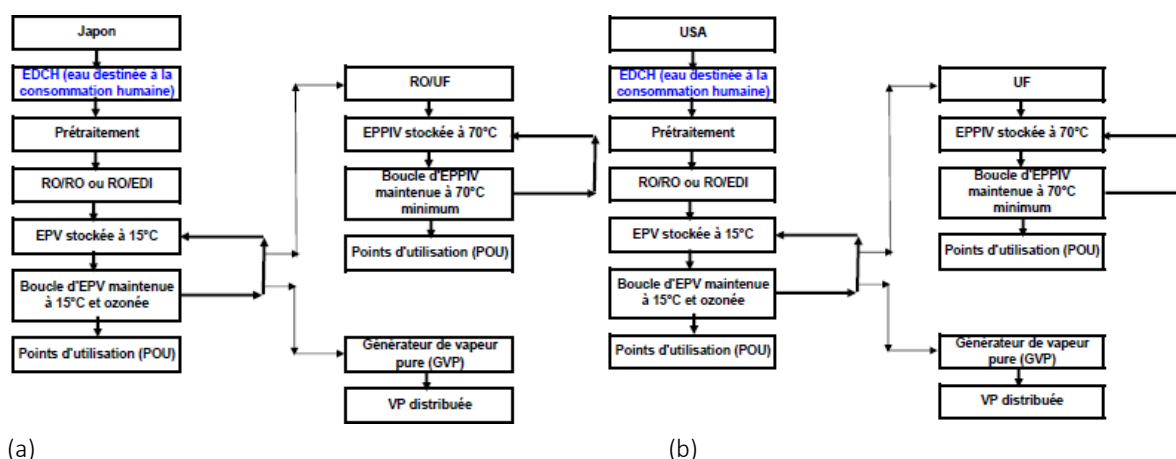


Figure 17 - Filière d'obtention d'EPV, d'EPPI et de VP autorisée par : la pharmacopée japonaise (a) et la pharmacopée américaine (b) (40)

2.4.Cas particulier des eaux thermales

Les traitements applicables aux EMN (conditionnées ou distribuées en buvette) font l'objet d'une évaluation par l'EFSA (European food safety authority) et d'une autorisation communale. Dans tous les cas, les traitements envisagés pour l'élimination de certains composés doivent remplir les conditions suivantes (41) :

- justifier le recours du traitement au regard de la composition de l'eau,
- ne pas modifier la composition de l'EMN dans ses constituants essentiels lui conférant ses propriétés ni ses caractéristiques microbiologiques,
- garantir l'innocuité et l'efficacité du traitement,
- ne pas conduire à la formation de résidus, à la suite du traitement, pouvant présenter un risque pour la santé publique.

Au niveau national (41), les traitements et les adjonctions pouvant être réalisés sur l'EMN se limitent à la liste suivante :

- la séparation des éléments instables,
- l'élimination de gaz carbonique libre,
- l'incorporation ou la réincorporation de gaz carbonique,
- la séparation des composés du fer, du manganèse, du soufre et de l'arsenic,
- la séparation de constituants indésirables.

Ces méthodes concernent principalement l'élimination du fer, manganèse ou encore de l'arsenic ainsi que l'ajout ou l'élimination du gaz carbonique (annexe 13).

Les traitements autorisés concernant les EMN montrent des limites. En effet, ces traitements sont incontournables mais ils sont difficiles à maîtriser par les industriels qui doivent adapter le traitement à chaque EMN. Par ailleurs, beaucoup de constituants indésirables (tels que les nitrates, baryum, bore...) n'ont encore aucun traitement d'élimination applicable dans le cas d'une EMN.

CHAPITRE 2 : Impact de l'entartrage et procédés actuels utilisés pour sa limitation

1. Origine de l'entartrage

Le facteur principal de la formation du tartre est le CO_2 atmosphérique. Le CO_2 se dissout au contact des eaux naturelles puis s'hydrate et s'ionise jusqu'à donner lieu à une réaction acide. Cette réaction contribue à l'altération chimique et l'érosion des roches. Ainsi, les eaux contiennent des matières en suspension et des éléments dissous tels que des cations (Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , Fe^{2+}), des anions (CO_3^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-}), des gaz dissous (CO_2 et O_2) ou encore des matières organiques.

Les eaux chargées en éléments dissous entraînent la formation de dépôts de tartre sur les parois en contact. La nature chimique du tartre varie selon la nature des roches que l'eau a traversé mais il est fréquemment constitué de (42) :

- Sels de calcium (carbonates, sulfates) ;
- Sels de magnésium (carbonates, hydroxydes) ;
- Silice et silicate (silico-aluminates de calcium et de magnésium).

Néanmoins, le carbonate de calcium reste le composé majoritaire dans la formation du tartre (42).

2. Mécanismes de cristallisation : aspects théoriques

La cristallisation, au sens large du terme, correspond au changement d'état d'une phase gazeuse ou liquide en une phase solide régulière et structurée nommée le cristal.

La cristallisation en solution correspond au processus inverse de la dissolution c'est-à-dire le passage d'une phase liquide à deux phases constituées d'une phase liquide et l'autre solide.

La cristallisation et la précipitation sont des phénomènes similaires mais qui se distinguent par leur cinétique et la morphologie du produit obtenu.

La précipitation peut conduire à un solide amorphe ou cristallin au cours d'une réaction chimique ou lors du basculement de solvant. La cinétique étant très rapide, la granulométrie des particules formées n'excède pas la centaine de micromètres.

La cristallisation conduit lentement à la formation d'un solide cristallin qui peut se réaliser au cours d'un processus physique tels que l'évaporation ou le refroidissement.

La cinétique étant inférieure à celle de la précipitation, plus la cristallisation est lente plus les dimensions des cristaux sont grandes (de l'ordre de la centaine de microns voire du millimètre).

La cristallisation du carbonate de calcium a la particularité d'être accélérée en chauffant le milieu. Pour étudier ce phénomène, la courbe de solubilité est la donnée thermodynamique indispensable.

2.1. Solubilité

La solubilisation correspond à la dissolution d'un solide dans une phase liquide ou gazeuse. La solubilité représente la quantité de matière maximale d'un solide qui peut être dissous dans une quantité de solvant définie pour une température déterminée.

Pour quantifier ce phénomène, il est généralement utilisé la courbe de solubilité qui représente l'évolution de la solubilité à l'équilibre thermodynamique, en fonction d'un paramètre étudié, généralement la température.

Deux zones sont représentées sur ces diagrammes :

- **Une zone sous saturée** en dessous de laquelle le solide est complètement dissous et aucun cristal ne peut se développer ;
- **Une zone sursaturée** au-dessus de laquelle des cristaux peuvent se former.

2.2. Sursaturation

Il existe une limite thermodynamique à la solubilité du composé dans le solvant qui correspond au phénomène de saturation de la solution. La sursaturation correspond à la force motrice de la cristallisation et permet de mesurer l'écart à la solubilité. Plus la sursaturation est élevée, plus la cristallisation est rapide.

Cette force motrice de cristallisation ($\Delta\mu$) est régie par la différence des potentiels chimiques d'une molécule en solution, dans les phases mères sursaturées (μ_2) et saturées (μ_s), selon l'expression :

$$\Delta\mu = (\mu_2 - \mu_s) = k \cdot \ln(\beta)$$

Avec k : Constante de Boltzmann ($1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)

T : Température absolue (K)

β : Degré de sursaturation

En connaissant la concentration initiale du soluté dans la solution (C) et la solubilité (C_{eq}), différentes expressions ont permis de quantifier la sursaturation (tableau VIII).

Tableau VIII - Formules utilisées pour la sursaturation (43)

DENOMINATION	UNITE	FORMULES
Degré de sursaturation (β)	-	$\beta = \frac{C}{C_{eq}}$
Sursaturation relative (σ)	-	$\sigma = 1 - \beta = \frac{C - C_{eq}}{C_{eq}}$
Sursaturation absolue (s)	Kg.m ⁻³ ou mol.m ⁻³	$s = C - C_{eq}$

Lorsque $C < C_{eq}$ soit $s < 0$ ($\sigma < 0$), la solution est dite « sous saturée » car elle se situe dans la zone de dissolution. Au niveau de la limite $C = C_{eq}$ soit $s = 0$ ($\sigma = 0$), la solution est dite « saturée ».

Au-delà de cette limite de solubilisation, lorsque $C > C_{eq}$ soit $s > 0$ ($\sigma > 0$), la solution contient alors plus de soluté qu'elle ne peut dissoudre à l'équilibre thermodynamique. La solution est dite « sursaturée » et se trouve dans un état métastable qui favorise la cristallisation (tableau VIII).

La solubilité augmentant généralement avec la température, le phénomène de sursaturation s'obtient généralement par refroidissement de la solution pour les composés ayant une courbe de solubilité directe et par réchauffement pour les composés dans le cas d'une solubilité inverse.

2.3. La cristallisation

La cristallisation du carbonate de calcium peut s'effectuer sous différentes formes qui sont à l'origine de son polymorphisme.

Le processus de cristallisation s'effectue en 2 étapes successives :

- **Nucléation ou germination** correspondant à la naissance des cristaux ;
- **Croissance cristalline** correspondant au grossissement des cristaux.

En ce qui concerne le cycle de cristallisation du carbonate de calcium, beaucoup d'études ont été réalisées au niveau de la phase de croissance (44–46). Du fait de la complexité du système de germination, peu d'études ont permis de mettre à jour un modèle cinétique satisfaisant. De plus, les études réalisées n'arrivent pas à séparer efficacement les deux phases des échanges de matières qui peuvent se réaliser à l'interface liquide-solide (47).

2.3.1. Nucléation

La nucléation (ou germination) est l'étape de transformation d'un état désordonné vers un état organisé de la matière.

Ce phénomène permet l'apparition de petits cristaux thermodynamiquement stables nommés germes ou *nuclei*. Ces cristaux ont pour origine les molécules de soluté présentes dans le milieu qui entrent en collisions et forment des agrégats sous l'effet de l'agitation moléculaire.

La naissance d'un cristal met en jeu une certaine énergie appelée enthalpie libre d'activation de germination (ΔG). La création d'un *nucleus* implique de créer un volume et une surface qui mettent en jeu deux énergies antagonistes. La sursaturation apporte de l'énergie de volume mais provoque par le germe, en parallèle, une résistance et donc une instabilité de son énergie libre de surface causée par la tension interfaciale existant entre les deux phases.

L'influence des termes de volume et de surface est mise en évidence par l'évolution de l'enthalpie libre d'activation de germination (ΔG) en fonction du rayon du germe (r) (figure 18). Il existe une taille critique du germe (r^{crit}) où les termes d'énergie se compensent. Ce rayon critique correspond à la situation où le germe est en équilibre instable dans la solution. Dans la situation où $r < r^{crit}$, c'est-à-dire que le germe perd une molécule, il se dissout. Dans le cas

contraire où $r > r^{\text{crit}}$, il croît car il y a ajout d'une molécule. Dans les deux situations, le processus est spontané car il se fait avec un gain d'énergie (43).

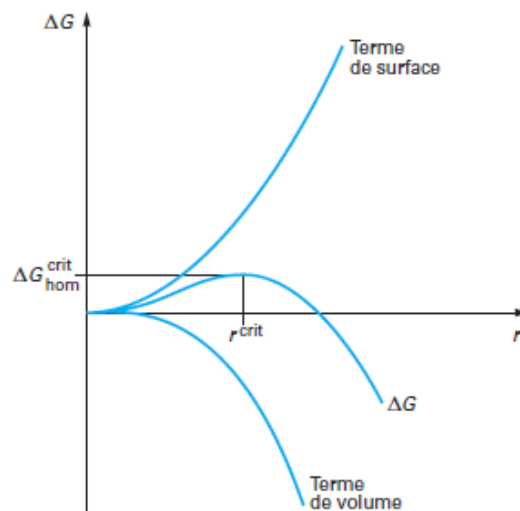


Figure 18 - Energie libre d'activation du germe en fonction de son rayon (r) (48)

Il existe 2 grandes catégories de germination selon les conditions du milieu environnant (figure 19) : primaire et secondaire.

La nucléation primaire correspondant à la formation spontanée des *nuclei* dans une solution initialement dépourvue de cristaux. Il est nécessaire de différencier la nucléation primaire homogène qui correspond à la création des *nuclei* au sein de la phase liquide, sans contacts particuliers avec des parois ou particules solides et la nucléation primaire hétérogène, correspondant à la formation des cristaux sur des surfaces solides en contact avec la solution (paroi, bulle, impureté, cristal de la même phase ou d'une autre phase...)

La nucléation secondaire correspond à la formation de *nuclei* à partir de cristaux préexistants en suspension. Il est nécessaire de distinguer la nucléation secondaire de surface qui correspond à l'utilisation des cristaux préexistants comme support pour la fabrication de nouveaux cristaux et la nucléation secondaire d'attrition, qui correspond à la cassure de dendrites sous l'effet de chocs.

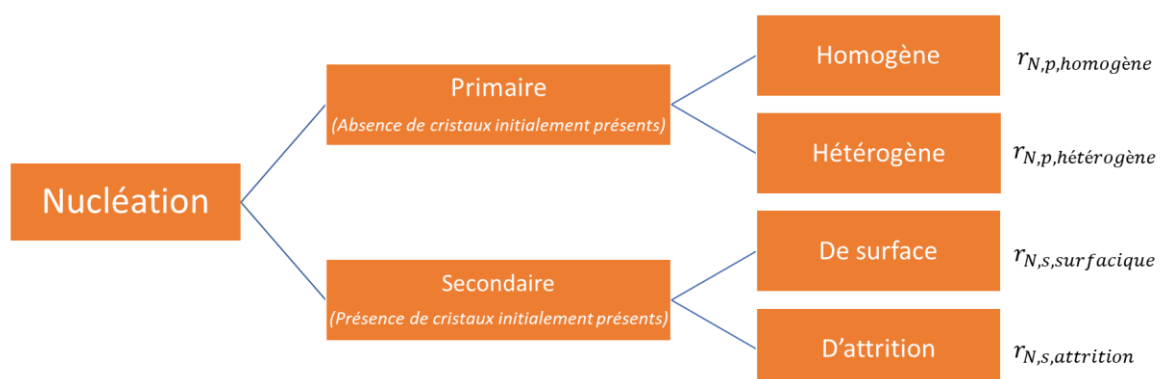


Figure 19 - Description des différents mécanismes de nucléation

Pour décrire séparément chacun de ces phénomènes, il existe des expressions cinétiques de la vitesse de nucléation (r_N) en fonction de la sursaturation. Dans la réalité, ces mécanismes se réalisent simultanément mais certains prédominent en fonction du degré de sursaturation. La vitesse globale de nucléation correspond à la sommation de ces 4 différents mécanismes sous l'expression suivante :

$$r_N = r_{N,p,homogène} + r_{N,p,hétérogène} + r_{N,s,surfacique} + r_{N,s,attrition}$$

Chaque mécanisme possède son domaine de prédominance selon la sursaturation du milieu (figure 20).

Dans la **zone 1**, la nucléation devient active et la fréquence de formation des germes augmente fortement avec la sursaturation pour retourner le plus rapidement à l'équilibre thermodynamique. C'est la nucléation secondaire par attrition qui domine.

Dans la **zone 2**, la nucléation primaire homogène reste très faible même avec la présence de solide. C'est la nucléation secondaire surfacique qui domine.

Dans la **zone 3**, la formation des germes se fait principalement par nucléation hétérogène dans le cas où les cristaux sont absents.

Dans la **zone 4**, c'est la nucléation primaire homogène qui prédomine.

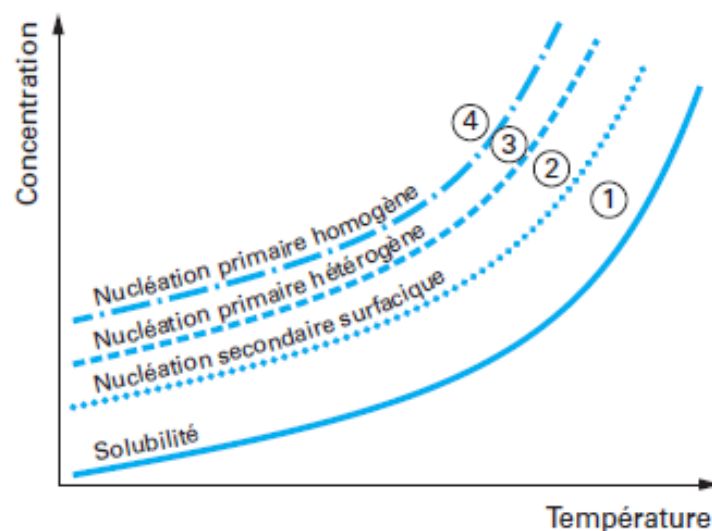


Figure 20 - Zones des différents mécanismes de nucléation prépondérants en fonction de l'équilibre thermodynamique dans un diagramme concentration-température (48)

2.3.2. Croissance cristalline

Le processus suivant la nucléation est la croissance cristalline qui permet aux *nuclei* stables formés de croître jusqu'à épuisement du milieu sursaturé et le retour à l'équilibre thermodynamique. Cette étape permet de contrôler la qualité du produit cristallin car la croissance influence la distribution de taille, la morphologie et la pureté des cristaux.

La croissance cristalline est séparée en deux processus successifs qui sont définis chacun par une vitesse propre. La vitesse globale de croissance cristalline est limitée par l'étape ayant la vitesse la plus faible.

Il est défini :

- **L'étape de diffusion** qui correspond au transfert du soluté (molécule ou ion) vers la surface du cristal (concentration en surface des cristaux C_s).
- **L'étape d'intégration** qui correspond à l'incrémentation du soluté (molécule ou ion) dans le réseau cristallin déjà formé.

Dans le cas où la vitesse d'intégration est très lente par rapport à la vitesse de diffusion, la croissance est dite « limitée par l'intégration », dans le cas contraire, la croissance est dite « diffusionnelle ».

Il est possible d'exprimer la vitesse linéaire de la croissance cristalline (G) selon l'expression suivante :

$$G = \frac{dL}{dt} (\text{m.s}^{-1})$$

Avec L : la taille caractéristique du cristal (m)

t : temps (s)

2.3.2.1. Morphologie du cristal

La morphologie du cristal représente les formes que peut prendre le cristal au niveau de ses différentes faces, à différencier de la notion de faciès qui représente l'aspect extérieur du cristal qui se développe à partir des faces entre elles.

Sur chacune des faces du cristal, il peut être distingué (49) : les surfaces planes F (Flat), les escaliers S (Step) et les coins K (Kink) qui constituent les sites privilégiés d'intégration (figure 21).

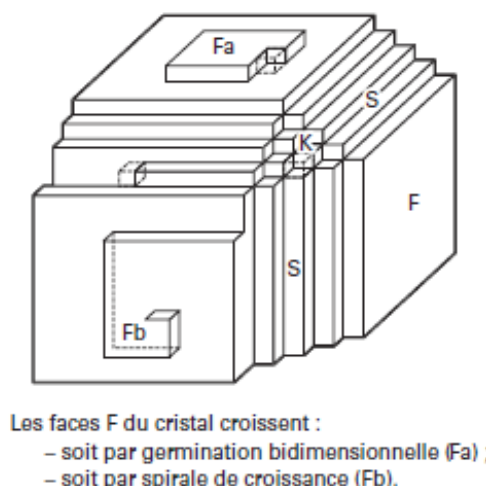


Figure 21 - Représentation des différents types de face d'un cristal (49)

La forme de croissance du cristal ne tient compte que des faces qui ont des vitesses de croissance lente. Parmi elles, les surfaces de type F sont généralement les plus retrouvées sur les cristaux car leur cinétique est la plus lente du fait que l'attractivité est plus faible entre les molécules et les surfaces lisses du cristal (48).

2.3.2.2. Mécanismes de croissance cristalline

Il existe 2 grandes catégories de mécanismes de croissance cristalline (figure 22) : la croissance bidimensionnelle et la croissance par spirale.

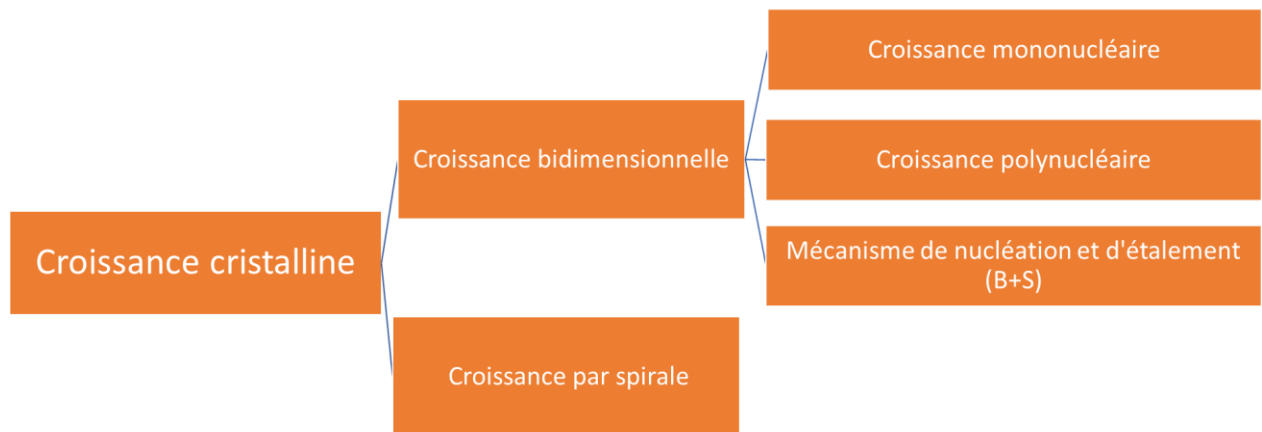


Figure 22 - Description des différents mécanismes de croissance cristalline

La croissance par germination bidimensionnelle intervient lorsque les molécules de soluté ne trouvent aucun site préférentiel d'intégration sur les surfaces planes (type F) du cristal, ce qui favorise leur rencontre et la coalescence. Le complexe ainsi formé, est appelé germe bidimensionnel (ou germe 2D). Cette croissance prédomine à très haute sursaturation.

Ce mode croissance se décompose en trois modèles (49,50) :

- **Le mécanisme de germination mononucléaire** : un seul *nucleus* croît et s'étale de façon à former une nouvelle couche cristalline sur la face avant qu'un autre *nucleus* se forme ;
- **Le mécanisme de germination polynucléaire** : plusieurs germes se développent simultanément sans s'étaler pour recouvrir l'ensemble de la surface ;
- **Le mécanisme de nucléation et d'étalement (Birth and Spread : B+S)** : combinaison des deux mécanismes précédents (figure 23). Une nouvelle couche est formée par la réunion de plusieurs îlots s'étalant à partir des points de naissance des germes à la surface du cristal. Les nouvelles couches sont créées à partir des couches incomplètes formées auparavant (51).

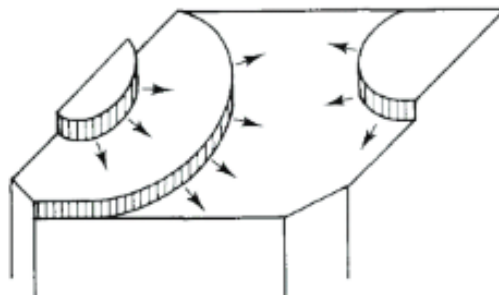


Figure 23 - Croissance par nucléation bidimensionnelle selon le modèle B+S (49)

La croissance par spirale (ou par dislocation vis) intervient le plus fréquemment car les cristaux sont généralement imparfaits et possèdent des défauts. Certains de ces défauts appelés dislocations se développent jusqu'à la surface du cristal.

La théorie BCF pour Burton Cabrera et Franck (52) proposée en 1951, suppose que dans le cas de faible sursaturation, la croissance se fait en spirales au niveau de ces dislocations (figure 24). La formation de dislocations vis sur les faces forment des marches puis une croissance de ces faces en spirales. Le soluté se dépose sur les faces puis migre jusqu'aux dislocations.

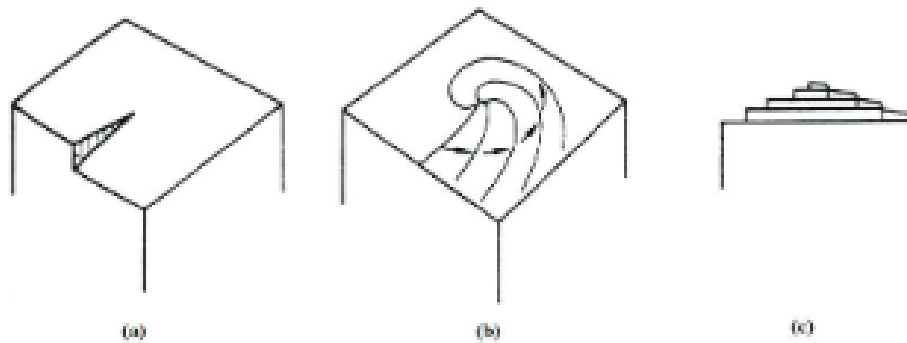


Figure 24 - Evolution d'une dislocation vis en spirale de croissance (53)

2.4. Agglomération

L'agglomération consiste en la réunion de particules par des ponts cristallins formant une plus grosse particule. Il est nécessaire de distinguer l'agglomération de l'agrégation par sa dépendance vis-à-vis de la sursaturation. Les agrégats forment des structures fragiles qui peuvent être dissociées sous l'effet de contraintes physico-chimiques contrairement aux agglomérats redissociables sous l'effet de contraintes mécaniques (figure 25).

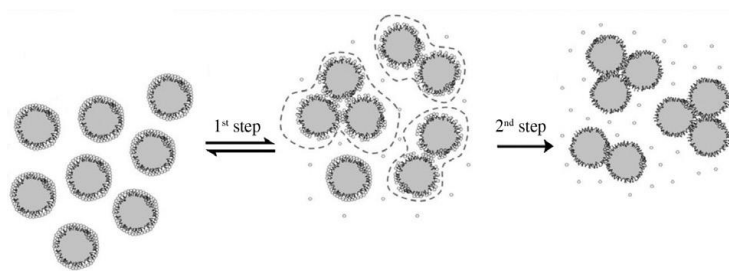


Figure 25 - Mécanisme de formation d'un agglomérat (54)

Le mécanisme d'agglomération peut être présenté en trois étapes (55) : l'approche des particules, la collision entre les particules et la formation de ponts cristallins.

2.4.1. L'approche des particules

Selon leur taille, les particules entrent en collision suivant deux modes :

- **Par mouvement Brownien** pour les particules dont la taille est inférieure au micromètre (insensibles à la turbulence) ;
- **Par cisaillement** pour les particules de taille supérieure.

2.4.2. La collision

La collision entre deux particules se réalise à partir des tourbillons créés par le mouvement brownien ou la turbulence. Les collisions sont d'autant plus nombreuses que les particules sont nombreuses.

Au cours de ce contact, les forces à faible portée sont à l'origine du phénomène :

- **Les forces d'attraction de Van der Waals** ;
- **Les forces de répulsion** liées à l'existence d'une double couche électrique autour des particules.

Le rapprochement des particules est favorisé lorsque les forces d'attraction sont plus importantes que les forces de répulsion. L'adhésion est alors efficace mais l'agrégat formé reste fragile avec des forces de cohésion de type électrostatique. Les éléments sont facilement redispersables.

2.4.3. La formation de ponts cristallins

Une fois l'agrégat formé, l'agglomération peut avoir lieu uniquement si la sursaturation et le temps de contact sont suffisants. A partir de la croissance cristalline au niveau des joints de grains, des ponts cristallins irréversibles se forment.

Dans le cas d'une précipitation en milieu sursaturé, il est difficile de distinguer l'agglomération d'un autre processus d'augmentation de la taille des cristaux tel que la croissance cristalline. Cependant, la théorie des colloïdes est une approche permettant de mieux comprendre les forces intervenant lors du phénomène d'agglomération (56).

2.4.4. Théorie des colloïdes dans le phénomène d'agrégation

La dispersion colloïdale correspond à une phase finement divisée et dispersée dans une phase continue. Généralement, un système possède un caractère colloïdal lorsque la gamme de taille de sa phase dispersée se trouve entre 1 et 1000 nanomètres (56–59).

2.4.4.1. Forces d'attraction

Les forces de Van der Waals (E_{vdW}) correspondent aux interactions s'exerçant entre les dipôles électriques instantanés des molécules. Parmi elles, il existe (figure 26) :

- **Les forces de Keesom** (ou interaction dipôles-dipôles permanents) : qui correspondent à une interaction entre deux molécules polaires ;
- **Les forces de Debye** (ou interaction liée à la création d'un dipôle induit) : qui correspondent à une interaction entre une molécule polaire et une apolaire mais susceptible de le devenir via l'influence du champ électrique de sa voisine ;
- **Les forces de London** (ou interaction dipôles-dipôles instantanés) : qui correspondent à une interaction entre deux molécules apolaires non chargées.

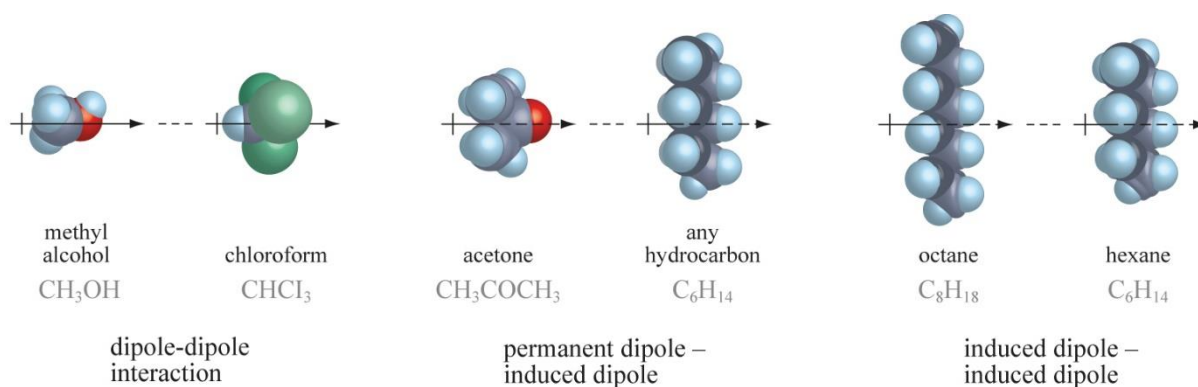


Figure 26 - Présentation des différentes composantes de la force de Van der Waals (60)

2.4.4.2. Forces de répulsion

Parmi les forces de répulsion, il est possible de discerner la répulsion stérique et les forces électrostatiques.

La répulsion stérique : les forces de Born ou de Pauli

Si des molécules se rapprochent et que leurs atomes sont trop près les uns des autres, une certaine quantité d'énergie est nécessaire afin d'effectuer le chevauchement des nuages électroniques. Ainsi, des forces de répulsion dites de Pauli dominent les forces d'attraction empêchant l'interpénétration et la fusion des molécules.

Les forces électrostatiques

Il est possible d'observer une tendance à l'accumulation de charges au niveau de l'interface de deux phases. L'affinité entre les cations et anions étant différente, une phase tend à acquérir une charge positive et l'autre une charge négative.

Dans le cas d'une particule solide au sein d'un milieu liquide et supposée chargée à sa surface négativement (ou positivement) (figure 27), la charge accumulée à la surface attire les contre-ions positifs (ou négatifs) qui forment la couche de Stern autour de la particule. La concentration locale en contre-ions (et donc le potentiel électrostatique), en s'éloignant, diminue sous l'effet de la diffusion tendant à homogénéiser le milieu. La couche formée est dite diffuse.

L'ensemble des deux couches forme la double couche électrique à l'origine des forces électrostatiques de répulsion (E_{rep}) entre les particules. Son épaisseur K^{-1} (longueur de Debye) est dépendante de la force ionique du milieu.

Dans le cas où le milieu est concentré, l'épaisseur de la double couche est diminuée par écrasement de la couche diffuse, atténuant les forces de répulsion et favorisant ainsi l'agrégation des particules.

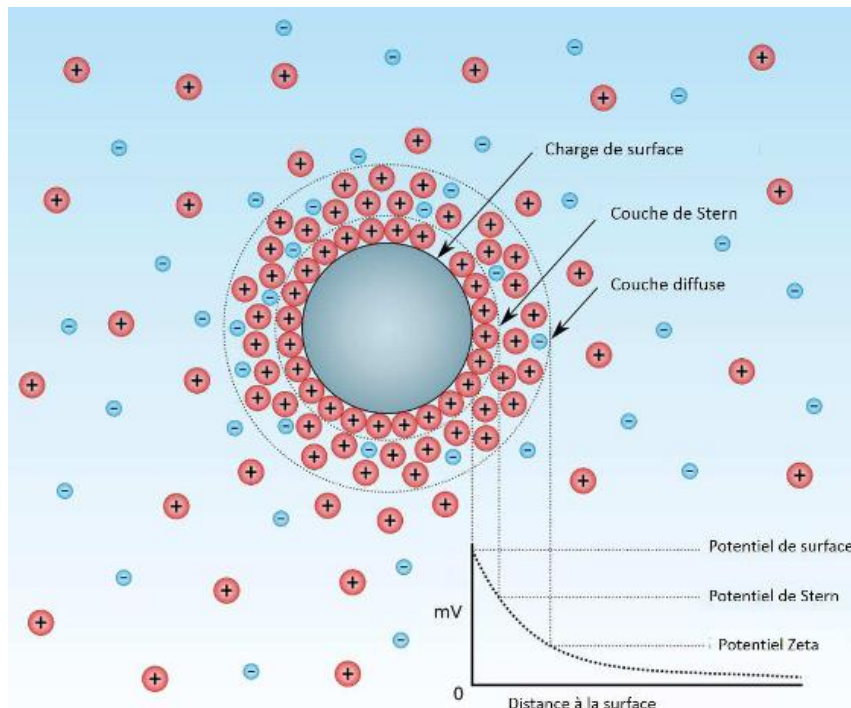


Figure 27 - Modèle de la double couche électrique pour particule solide chargée négativement en surface (56)

2.4.4.3. Théorie de DLVO

Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek (61) ont développé la théorie DLVO basée sur la stabilité des suspensions colloïdales qui permet de comprendre les interactions entre les particules et le phénomène d'agrégation.

Cette théorie considère que le potentiel d'interaction total entre deux particules correspond à la somme de deux types de forces en compétition : les forces de répulsion électrostatique et les forces d'attraction de type de Van der Waals.

L'énergie d'interaction totale (E_{tot} ou E_{DLVO}) est obtenue à partir de la somme des énergies attractives (E_{vdw}) et répulsives (E_{rep}) :

$$E_{DLVO} = E_{vdw} + E_{rep}$$

Différentes configurations existent selon la force ionique en solution (figure 28) :

- Pour une **force ionique faible** : l'existence d'une double-couche électrique épaisse entraîne la domination des forces de répulsion. Le contact entre les molécules est limité par la formation d'une haute barrière énergétique qui empêche l'agrégation ;
- Pour une **force ionique élevée** : l'existence d'une double-couche électrique écrasée et faible entraîne l'atténuation des forces de répulsion. La barrière énergétique disparaît et le système tend à se diriger vers les potentiels les plus bas aux courtes distances favorisant l'agrégation.

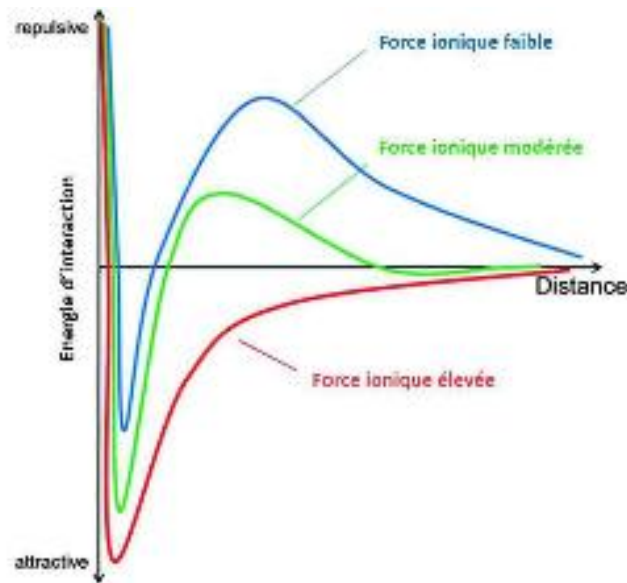


Figure 28 - Illustration de la théorie DLVO (56)

2.5. Autres évolutions des systèmes

Les suspensions cristallines formées sont fragiles et soumises à une évolution du nombre total de cristaux en solution par l'apparition d'autres phénomènes tels que :

- **La brisure** : correspond à la diminution de la taille des cristaux formés sous l'effet de contraintes hydrodynamiques. Dans le cas des particules de carbonate de calcium, cet effet peut être négligé du fait de la petite taille des cristaux ;
- **Le murissement d'Ostwald** : phénomène lent qui se réalise à de faibles sursaturations. Les petites particules plus solubles que les grosses se redissolvent dans le milieu afin d'alimenter la croissance des gros cristaux (56).

3. Physico-Chimie de l'entartrage

L'entartrage correspond à la formation de dépôts sur des parois en contact avec les eaux. Ce tartre est principalement composé de calcium et magnésium présents sous forme carbonates. Selon la nature de l'eau, il peut aussi contenir de la silice, des oxydes et hydroxydes tel que l'hydroxyde ferrique ou des argiles (42).

3.1. Classification de la dureté des eaux

Il existe deux groupes pour classer les minéraux dissous présents dans l'eau.

On trouve les ions constitutifs (ou éléments fondamentaux) au nombre de 6 et les éléments caractéristiques cationiques et anioniques (tableau IX).

Tableau IX - Eléments minéraux dissous dans l'eau

ELEMENTS FONDAMENTAUX	ELEMENTS CARACTERISTIQUES	
	CATIONIQUE	ANIONIQUE
H ⁺	Na ⁺	Cl ⁻
OH ⁻	Mg ²⁺	NO ₃ ⁻
H ₂ CO ₃ ou CO ₂	Fe ²⁺	SO ₄ ²⁻
HCO ₃ ⁻	Mn ²⁺	PO ₄ ³⁻
CO ₃ ²⁻	Al ³⁺	SiO ₃ ²⁻
Ca ²⁺

Par leur nature géologique et leur composition en éléments chimiques dissous, les eaux peuvent être classées selon leur caractère entartrant ou agressif (tableau X).

En effet, la dureté ou titre hydrotimétrique (TH) de l'eau représente son niveau de calcaire. Cet indicateur est défini comme étant la somme des concentrations en cations métalliques à l'exception de l'hydrogène et des métaux alcalins. La dureté totale, encore appelée consommation de savon ou dureté calcique et magnésienne, est l'expression de la teneur en ions calcium et magnésium du fait qu'ils représentent les constituants majeurs de ce phénomène.

Elle s'exprime généralement en milliéquivalent de concentration en carbonate de calcium (CaCO₃) ou encore en degré français (°F). Il faut savoir que, 1 degré français représente 1/5 de méq/L ou une concentration molaire de 10⁻⁴ mol/L de CaCO₃ soit une concentration massique de 10 mg/L. Il est dit également que 1 degré français équivaut à 4 mg/L de Ca²⁺ ou 2,4 mg/L de Mg²⁺. Il représente également à 20°C, une conductivité de 20 µS/cm (33,62).

Tableau X - Classification de la dureté de l'eau

CLASSIFICATION	CONDUCTIVITE A 25°C (µS/CM)	TITRE HYDROTIMETRIQUE
Eau douce	Inférieur 300	Inférieur à 17
Eau dure	Entre 300 et 550	Entre 17 et 30
Eau très dure	Entre 550 et 950	Entre 30 et 55
Eaux extrêmement dure	Supérieur 950	Supérieur à 55

Plus le titre hydrotimétrique et la conductivité de l'eau sont importants, plus l'eau est dure.

Une eau douce possède une dureté faible et un caractère agressif pouvant être délétère pour la santé du fait d'une possibilité de dissolution d'éléments toxiques dans les canalisations. Contrairement à celle-ci l'eau dure possède un caractère entartrant qui pourra être néfaste

pour des installations et entraîner un usage important de détergents. Il s'agira de trouver un compromis à ces deux situations.

On peut également déterminer le caractère agressif ou entartrant des eaux à l'aide de différents indices tels que le test au marbre, l'indice de Langelier, l'indice de Larson ou encore l'indice de Ryznar (annexe 14).

3.2. Différents polymorphes

Le carbonate de calcium (CaCO_3), constitué d'ions carbonate (CO_3^{2-}) et d'ions calcium, représente l'élément le plus abondant sur la Terre.

Il est un constituant majeur en géologie des roches calcaires comme la craie ou le marbre mais il est également présent au niveau biologique comme constituant des coquilles.

Le carbonate de calcium, sous sa forme solide, organise ces atomes de manière structurée en cristal. Il a la particularité de cristalliser sous différentes formes polymorphiques.

Martin Heinrich Klaproth, en 1788, fut le premier à mettre en évidence ces différentes structures de cristal pour le carbonate de calcium et a introduit pour la première fois la notion de polymorphisme.

Le polymorphisme cristallin se définit comme la capacité d'un composé à s'organiser sous au moins deux formes cristallines différentes pour une même composition chimique mais avec un agencement spatial et une stabilité thermodynamique différents. D'autres termes ont vu le jour, comme le pseudo-polymorphisme qui concerne l'ensemble des structures possédant, en quantité stœchiométrique, des molécules d'eau dans le cas des hydrates ou de solvant dans le cas des solvates. C'est le cas pour beaucoup de substances actives utilisées en pharmacie.

Le carbonate de calcium possède 6 polymorphes différents qui sont, dans l'ordre croissant de stabilité en solution : le carbonate de calcium amorphe, l'ikaite ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), la calcite monohydratée ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), la vaterite, l'aragonite et la calcite (figure 29).

Selon la loi d'Ostwald (1897), du fait d'un plus faible écart d'enthalpie libre avec la structure initiale, la forme instable cristallise en premier pour tendre vers la structure la plus stable. Ainsi, le carbonate de calcium tend des formes hydratées instables vers les formes cristallines anhydres comme la calcite, l'aragonite et la vaterite détaillées par la suite (63).

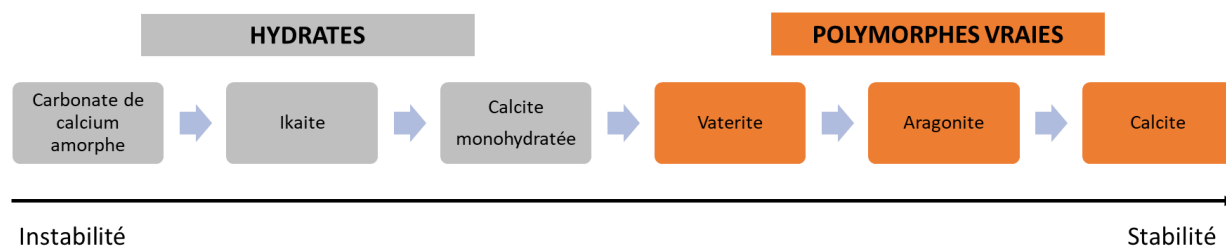
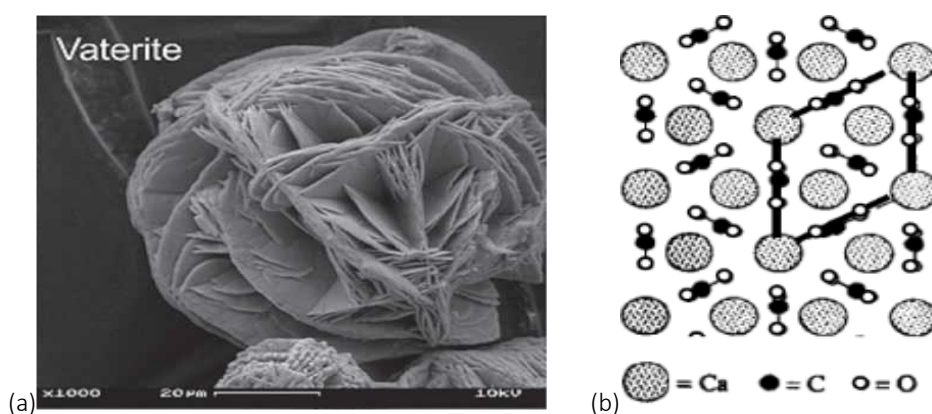


Figure 29 – Polymorphisme carbonate de calcium selon la stabilité

3.2.1. La vaterite

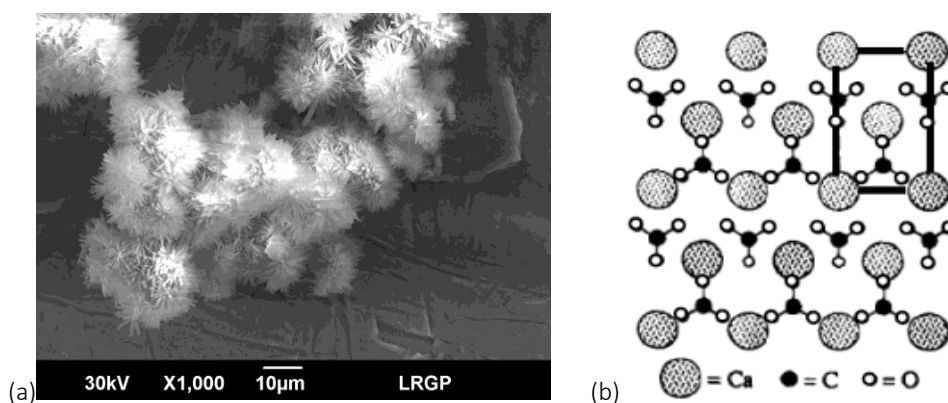
La vaterite représente le polymorphe anhydre le plus instable, cristallisant sous le système hexagonal et dont les paramètres cristallographiques sont : $a = 4,12 \text{ \AA}$ et $c = 8,556 \text{ \AA}$ (figure 30). En effet, en solution aqueuse, cette organisation tend à recristalliser rapidement en calcite sans forcément passer par l'étape d'aragonite. La vaterite est peu présente dans le milieu naturel mais peut être retrouvée dans les coquilles d'escargots (64).

Ce polymorphisme est reconnaissable par la morphologie de ses cristaux en roses des sables ou encore lentilles (65)(figure 30).



3.2.2. L'aragonite

L'aragonite représente le polymorphe anhydre de stabilité inférieure à la calcite cristallisant sous le système orthorhombique (66) et dont les paramètres cristallographiques sont : $a = 4,94 \text{ \AA}$, $b = 7,94 \text{ \AA}$ et $c = 5,72 \text{ \AA}$ (65)(figure 31). L'aragonite est le constituant principal des coquilles des mollusques, coraux. Ce polymorphisme est reconnaissable par la morphologie de ses cristaux sous forme d'aiguilles rassemblées en amas appelés « croix », « fagots » ou encore « oursins » (65)(figure 31).



3.2.3. La calcite

La calcite représente le polymorphisme anhydre le plus stable cristallisant sous le système trigonal (66) et dont les paramètres cristallographiques sont : $a : 6,36 \text{ \AA}$ et $\alpha : 46^\circ$ (65) (figure 32). La calcite est très présente dans le milieu naturel et sous différentes formes. Ce polymorphisme est reconnaissable par la morphologie de ses cristaux sous forme de cubes appelés rhomboédres (figure 32).

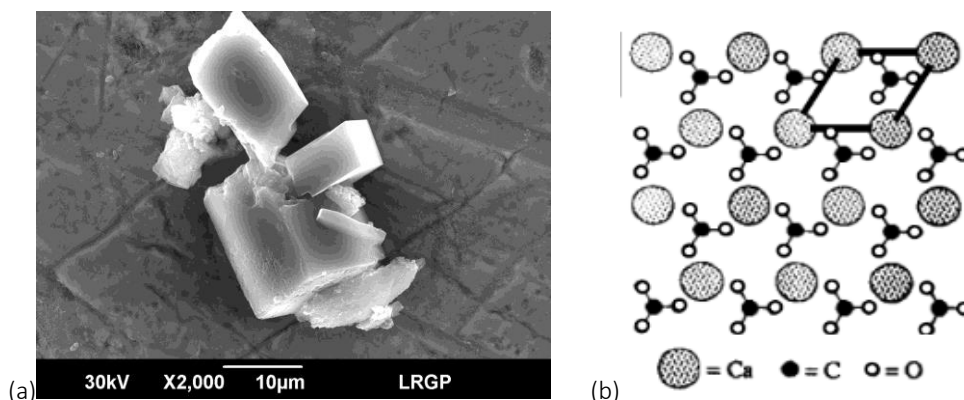


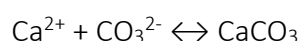
Figure 32 - (a) Photo de la calcite au MEB et (b) Schéma sur le plan de base de la structure cristallographique de la calcite (66)

3.2.4. Le carbonate de calcium amorphe (CCA)

Le carbonate de calcium amorphe (CCA) représente le seul polymorphe non cristallisé sous la forme colloïdale très soluble ($\log K_s \sim -6$ à 25°C (67)). Le CCA posséderait un rôle dans les mécanismes de biominéralisation d'organismes marins et de plantes et est également la forme temporaire de stockage dans les organismes. Il est aussi le précurseur des formes les plus stables telles que l'aragonite et la calcite. Des études (68) ont mis en évidence qu'il existait plusieurs CCA qui se distinguaient par leurs organisations et par la présence de composés (magnésium, phosphates...) ayant pour rôle de stabiliser la structure amorphe.

3.3. Equilibre calco-carbonique

L'équilibre calco-carbonique correspond à l'équilibre entre les ions calcium et les espèces carboniques présentes à l'état naturel dissous ou encore à partir du dioxyde de carbone. Le carbonate de calcium se trouve naturellement à l'équilibre en solution avec les ions calcium et carbonate selon la réaction :



L'équilibre est limité par la constante du produit de solubilité (K_s) donné par la relation suivante :

$$K_s = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}} \rightarrow K_s = \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \cdot [\text{Ca}^{2+}] \cdot \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$$

Avec :

a : activité de l'espèce

γ : coefficient d'activité de l'espèce

$[\]$: concentration de l'espèce

Cette constante dépend de la température, de la force ionique et du polymorphisme du carbonate de calcium. Pour une solution idéale, pour $\gamma = 1$ alors la relation devient :

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-8,45} \text{ soit } pK_s = 8,45 \text{ à } 20^\circ\text{C}.$$

3.4. Facteurs influençant la cristallisation

La cristallisation du carbonate de calcium peut être influencée par de nombreux facteurs. En effet, l'équilibre calco-carbonique est influencé par des paramètres physiques et chimiques orientant sur la prédominance de certaines espèces dans le milieu.

3.4.1. Influence de la concentration en calcium

L'augmentation de la concentration en calcium et donc de la dureté de l'eau, favorise la précipitation du carbonate de calcium (42). En effet, cette augmentation est liée à un phénomène d'évaporation (qu'il est possible de voir dans les distillateurs, tours de refroidissement, chaudières...) ou de séparation membranaire (qu'il est possible de voir dans l'osmose inverse, la nanofiltration, l'électrodialyse...). La morphologie du tartre déposé dépend de la teneur en ions carbonate et calcium. Pour de fortes teneurs en calcium, la forme calcite est prépondérante entraînant des dépôts plus importants, tandis que pour des faibles teneurs, la forme vaterite est favorisée (42).

3.4.2. Influence de la température

L'augmentation de la température favorise la précipitation du carbonate de calcium et donc le caractère entartrant d'une solution.

L'élévation de la température entraîne plusieurs effets significatifs sur l'entartrage :

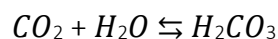
- Un dégagement du dioxyde de carbone de l'eau ;
- Une diminution de la solubilité apparente du carbonate de calcium (69) : la solubilité de divers polymorphes du carbonate de calcium se présente comme une fonction décroissante de la température ;
- Une augmentation de la cinétique des réactions chimiques ;
- Une augmentation des coefficients de diffusion ;
- Une affectation sur le polymorphe généré en solution (70) ;
- Une augmentation de la vitesse de cristallisation : démontrée par les travaux de Pääkkönen et al. (71) où la vitesse de cristallisation se présente comme une évolution exponentielle de la température.

La calcite correspond au polymorphe du carbonate de calcium le plus stable thermodynamiquement dans les conditions de température et de pression standards (72). Cependant, dans des systèmes tels que les échangeurs de chaleur et les chaudières où les surfaces sont chauffées (température supérieure à 50°C), l'aragonite est normalement la première forme à précipiter en solution (42,73). Au fil du temps, la recristallisation de l'aragonite en calcite conduit à la formation d'un tartre plus incrustant (73).

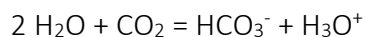
3.4.3. Influence du pH

Des travaux tels que ceux d'Augustin et Bohnet (74) ont mis en évidence l'influence significative du pH sur la précipitation du carbonate de calcium et donc le caractère entartrant d'une solution.

Le dioxyde de carbone se dissout dans l'eau afin de former de l'acide carbonique selon la réaction suivante :

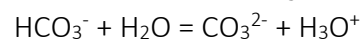


Selon le pH, deux équilibres existent concernant la dissociation de l'acide carbonique :



$$K_{a1} = [HCO_3^-]_{aq} [H_3O^+]_{aq} / [CO_2]_{aq} \quad (1).$$

$$pka_1 = pH - \log \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 6,37$$



$$K_{a2} = [CO_3^{2-}]_{aq} [H_3O^+]_{aq} / [HCO_3^-]_{aq} \quad (2).$$

$$pka_2 = pH - \log \frac{[HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}]} = 10,3$$

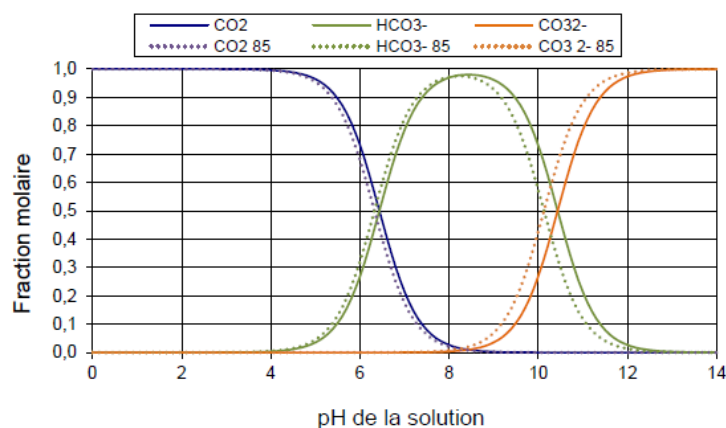


Figure 33 - Répartition des espèces carbonées selon le pH de la solution [--- 25°C et --- 85°] (75)

En fonction du pH du système, il y aura un déplacement de l'équilibre carbonique vers les espèces favorables au milieu.

Dans le cas de **pH acide (pH < pka₁)**, les équilibres (1) et (2) sont déplacés dans le sens indirect. En accord avec le principe de modération de Le Châtelier, il y a disparition de CO₃²⁻_{aq}.

Ainsi, le CO_2aq est majoritaire, HCO_3^-aq et $\text{CO}_3^{2-}\text{aq}$ sont minoritaires.

Dans le cas de **pH compris entre ($\text{p}K_{a1} < \text{pH} < \text{p}K_{a2}$)**, le HCO_3^-aq est majoritaire, CO_2aq et $\text{CO}_3^{2-}\text{aq}$ sont minoritaires.

Dans le cas de **pH basique ($\text{pH} > \text{p}K_{a2}$)**, les équilibres (1) et (2) sont déplacés dans le sens direct. En accord avec le principe de modération de Le Châtelier, il y a disparition de CO_2aq .

Ainsi, le $\text{CO}_3^{2-}\text{aq}$ est majoritaire, CO_2aq et HCO_3^-aq sont minoritaires.

Le pH influence la solubilité du carbonate de calcium. D'après la figure ci-dessous, la solubilité est minimale et donc la précipitation est maximale pour des pH compris entre 8 et 12.

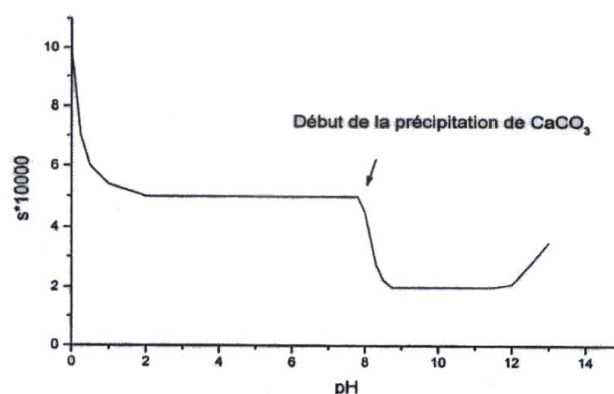


Figure 34 - Solubilité apparente du carbonate de calcium en fonction de pH (42)

3.4.4. Influence du gaz carbonique

La diminution de la quantité de dioxyde de carbone (CO_2) contenue dans l'eau favorise la précipitation du carbonate de calcium par augmentation du pH et diminution de la solubilité apparente du carbonate de calcium en équilibre avec l'atmosphère (42)(tableau XI). En effet, le dégazage du gaz carbonique peut être provoqué par une augmentation de la température ou une modification de la pression partielle de ce gaz par pulvérisation-aération (cas des tours de refroidissement par exemple).

Tableau XI - Concentration de CO_2 dissous dans l'eau en fonction de la température (42)

TEMPERATURES (°C)	CONCENTRATION EN CO_2	
	MMOL.L ⁻¹	MG.L ⁻¹
15	45,5	2,00
20	39,1	1,72
25	34,1	1,50
30	30,0	1,32
35	26,6	1,17

3.4.5. Présence d'impuretés

Différents travaux ont admis l'influence sur la précipitation du carbonate de calcium des ions étrangers, des impuretés et des molécules organiques, qui font partie de la composition de l'eau.

L'influence de l'ion magnésium (Mg^{2+}) est la plus étudiée, du fait de son abondance dans les eaux naturelles. Cet ion retarde la précipitation en diminuant la vitesse de germination-croissance. L'ion Mg^{2+} inhibe spécifiquement la formation de la calcite (76) et favorise la précipitation sous forme aragonite (42).

Les travaux de Abouali et al. (77) ont mis en évidence que la présence d'ions cuivre (Cu^{2+}) ou de zinc (Zn^{2+}) ralentissait les dépôts de $CaCO_3$ en surface, les maintenant en suspension dans l'eau (76).

Les ions sulfates (SO_4^{2-}) orientent la cristallisation vers la forme calcite mais diminuent la vitesse d'entartrage en augmentant légèrement le temps de germination (42).

Cependant, la présence d'ions ferreux (Fe^{2+}) favorise les dépôts de $CaCO_3$. Les quantités nécessaires pour observer ces phénomènes sont de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de microgrammes par litre (42).

Les ions chlorures (Cl^-) augmentent très légèrement le pouvoir entartrant (42).

4. Impact du carbonate de calcium

Le carbonate de calcium commercialisé est généralement produit à partir d'un broyage de roche calcaire ou par précipitation d'ions calcium avec des ions carbonate (78). Le carbonate de calcium est présent dans de nombreux produits de la vie courante. C'est un ingrédient entrant dans la fabrication des dentifrices, céramiques, papiers, encres, peintures, plastiques, caoutchoucs synthétiques...

Le carbonate de calcium (E)170 est listé au Codex alimentarius comme régulateur de l'acidité, antiagglomérant, stabilisant, affermissant, colorant et agent de traitement des farines et peut être utilisé dans de nombreux produits alimentaires (79). En Europe et aux USA, la filière d'alimentation biologique autorise son usage (80).

Il peut être retrouvé sous l'appellation CI77220 dans de nombreux produits pharmaceutiques et cosmétiques.

En chimie, il intervient pour l'analyse de l'eau, la détection d'halogène dans les composés organiques ou encore pour la préparation de solutions de standardisation de savons. En contact avec le chlorure d'ammonium, le carbonate de calcium est un réactif chimique utilisé pour décomposer les silicates et produire du chlorure de calcium.

4.1. Sur la santé

Dans le corps humain, le calcium est le minéral le plus présent avec une quantité allant 1 à 1,2 kg chez un adulte (81). Le calcium contribue, dans 99% des cas, à la formation et à la solidité des os et des dents. Les 1% restant interviennent dans diverses fonctions de l'organisme : coagulation sanguine, contraction musculaire, conduction nerveuse, libération d'hormones...(81)

Les apports nutritionnels conseillés (ANC) en calcium varient selon l'âge mais restent proches d'une moyenne de 1000 mg/j chez l'adulte (tableau XII).

Tableau XII - Apport nutritionnel conseillé (ANC) en calcium selon l'âge (81).

CATEGORIE	ANC DE CALCIUM
Nourrisson	500 mg*
Enfant de 4 à 6 ans	700 mg*
Enfant de 7 à 9 ans	900 mg*
Enfant de 10 à 19 ans	1200 mg*
Adulte 19-23 ans	860 mg
Adulte de plus de 24 ans	750 mg
Sujet âgée, Femme enceinte, allaitante	1200 mg

*En cours de réévaluation

4.1.1. Actions favorables

4.1.1.1. Déficit calcique

Certaines catégories de la population peuvent être touchées par des carences en calcium comme les sujets âgés, les femmes enceintes ou allaitantes ou encore les enfants en période de croissance.

En cas de déficit d'apport en calcium, des modifications apparaissent à moyen et long terme au niveau osseux.

Il existe des pathologies liées à un défaut d'accumulation des éléments minéraux au niveau du squelette. Chez l'adulte, il s'agit d'ostéomalacie. Chez le jeune en croissance, il s'agit de rachitisme. Ces troubles liés à des défauts de minéralisation du tissu ostéoïde conduisent à des douleurs osseuses et musculaires ainsi que des déformations osseuses.

L'ostéoporose est une maladie résultant du vieillissement de l'os et est caractérisée par une perte de masse osseuse et une dégradation de la structure de l'os pouvant conduire à des tassements vertébraux et des fractures (col du fémur)(81). Cette pathologie touche plus fréquemment les femmes ménopausées (perte moyenne de 45% du capital osseux initial chez la femme entre 30 et 80 ans contre 15-20% chez l'homme).

Un traitement au long cours par la cortisone peut favoriser l'ostéoporose du fait que la cortisone agit sur le métabolisme rénal et favorise l'élimination du calcium dans les urines.

En médecine, le carbonate de calcium est couramment prescrit comme supplément de calcium. En effet, un comprimé de carbonate de calcium contient 40% de calcium assimilable. Associé avec de la vitamine D, l'adsorption du calcium par l'intestin et sa fixation sur les os sont facilitées pour lutter contre les pathologies osseuses.

4.1.1.2. Actions anti-acidités

Le carbonate de calcium est utilisé dans les traitements anti-acidités d'action locale. Les médicaments agissent en neutralisant les acides sécrétés par l'estomac et sont utilisés dans le cas des aigreurs, brûlures d'estomac et remontées acides (RGO)(82).

4.1.2. Actions défavorables

4.1.2.1. Excès calcique

Une surconsommation calcique peut être dangereuse et l'excès peut conduire à de l'hypercalcémie. Le SCF (Scientific Committee on Food) a établi en 2003 que l'apport maximal tolérable de calcium en tant que nutriment est de 2500 mg/j/adulte (83).

Un taux de calcium trop élevé dans le sang peut être dû à un problème de parathyroïde, mais aussi à l'alimentation, à un cancer ou à des troubles osseux. Les complications pouvant survenir sont entre autres, des problèmes digestifs, une augmentation de la soif et de la diurèse et peut conduire jusqu'à un état de confusion, un coma voire jusqu'à la mort s'il n'y a aucune prise en charge (84).

Les traitements envisagés pour l'hypercalcémie sont les apports liquidiens et des diurétiques pour favoriser l'excrétion de calcium (84).

A long terme, des apports excessifs en calcium peuvent également conduire à une hypercalciurie (excrétion urinaire du calcium supérieure à 0,1 mmol/kg/24 heures en régime alimentaire libre), mais aussi à une lithiase urinaire (formation de calculs dans les voies urinaires) voire à une néphrocalcinose (présence de dépôts de calcium au sein du parenchyme rénal).

4.1.2.2. Les pathologies dermatologiques

Les pathologies dermatologiques telles que le psoriasis, l'eczéma ou la dermatite peuvent être favorisées par l'eau calcaire. En effet, cette nature d'eau peut entraîner des desquamations, des décollements de la couche superficielle de l'épiderme sur des peaux sensibles. L'eau calcaire favorise la sécheresse du cuir chevelu pouvant engendrer des démangeaisons crâniennes.

4.2.En industrie

Plus une eau est dure, plus elle contient de sels de magnésium et de calcium qui sont responsables de la formation de tartre.

L'entartrage est un phénomène naturel qui apparaît rapidement lorsque l'eau est chauffée. Le dépôt de tartre formé principalement de carbonate de calcium peut se présenter dans les canalisations et les appareils à usage domestique (électroménagers) ou industriel (échangeurs, chaudières). De nombreux impacts sont à considérer à savoir (34) : **hydrauliques, bactériologiques, technologiques, thermiques**, ou encore **énergétiques et économiques**.

4.2.1. Conséquences hydrauliques

En s'épaississant, le tartre provoque une diminution des sections de passage et augmente les pertes de charges dans les équipements (34). Les résistances hydrauliques du réseau conduisent à une augmentation des consommations énergétiques pour assurer la circulation des fluides.

4.2.2. Conséquences bactériologiques

Les microorganismes sont naturellement présents dans les réservoirs et les réseaux ainsi que les points de puisage et colonisent fréquemment les réseaux d'eau. Le tartre est un terrain et une niche idéals pour favoriser la colonisation microbienne.

4.2.3. Conséquences technologiques

L'entartrage peut dégrader l'état de surface ou faire dysfonctionner de nombreux équipements tels que des pompes, vannes, robinets, soupapes de sécurité... Le tartre peut faire diminuer le volume utile de réservoir. La durée de vie des appareils entartrés est ainsi réduite.

4.2.4. Conséquences thermiques

Le tartre entraîne un colmatage important au niveau des éléments de chauffage et des échangeurs thermiques. La conductivité thermique du tartre est très faible (dépôts carbonatés : $0,6$ à $1,2 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$) comparée aux matériaux utilisés dans le transfert de chaleur (acier : $18 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$ et cuivre : $235 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$)(34). Le tartre déposé sur les équipements diminue la conductivité et par conséquent accroît les résistances de transfert thermique et les dépenses énergétiques.

4.2.5. Conséquences énergétiques et économiques

Le tartre représente un problème économique majeur pour l'industrie ou le particulier. Pour palier aux dépôts de tartres qui diminuent la performance des équipements (transferts thermiques, débits de circulation...), les dépenses énergétiques augmentent ainsi que les coûts de maintenance et de renouvellement d'installation (34).

5. Procédés d'élimination utilisés

Pour lutter contre l'entartrage, deux types de procédés ont été développés :

- Les procédés chimiques ;
- Les procédés physiques.

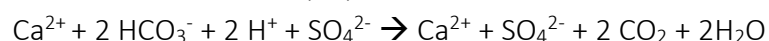
Le choix du traitement dépend de la composition de l'eau et de l'usage destiné.

5.1. Traitements chimiques

Les traitements chimiques sont très employés pour éliminer l'entartrage. Il existe 4 méthodes qui permettent d'empêcher la précipitation du carbonate de calcium : la vaccination acide, la décarbonatation à la chaux, la séquestration et l'adoucissement.

5.1.1. Vaccination acide

Ce traitement consiste à ajouter un acide fort (acide sulfurique le plus souvent, ou chlorhydrique) dans l'eau à traiter afin de déplacer l'équilibre calco-carbonique pour transformer l'anion hydrogénocarbonate (HCO_3^-) en dioxyde de carbone (CO_2) et ainsi diminuer la valeur du coefficient de sursaturation (42).



Cet abaissement de pH génère des rejets d'ions sulfates ou chlorures.

Le dioxyde de carbone formé s'évacue dans l'atmosphère, ce qui a pour conséquence de :

- Limiter la formation du dépôt de carbonate de calcium ;
- Favoriser la formation de sulfate de calcium plus soluble dans l'eau.

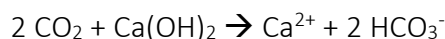
Cette méthode prévient la précipitation du carbonate de calcium mais entraîne une augmentation de la salinité de l'eau traitée.

5.1.2. Décarbonation à la chaux

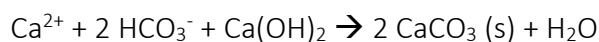
Cette méthode consiste à utiliser de la chaux ou hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ comme réactif pour provoquer la précipitation du carbonate de calcium.

Le traitement à la chaux se fait en 2 étapes (42) :

- **Neutralisation du CO₂** (agressif vis-à-vis du calcaire) selon la réaction :



- **Précipitation du carbonate de calcium** selon la réaction :



Des cristaux se forment dès que l'eau et le réactif sont mis en contact. Le traitement à la chaux se réalise dans une structure en forme d'entonnoir. L'eau épurée est évacuée par surverse et les boues de carbonate de calcium sont extraites du fond. Pour assurer la qualité, l'eau décarbonatée est ensuite filtrée et remise à pH (ajout d'acide).

Cette méthode est adaptée pour des installations supérieures à 100 m³/h, soit pour l'affinage d'eaux de surface préalablement traitées, soit pour des eaux souterraines peu turbides (42).

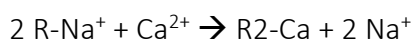
Une pompe doseuse permet d'ajouter sous forme de soluté la chaux selon le débit et le TAC (Titre Alcalimétrique Complet) de l'eau à traiter.

La décarbonation peut également être réalisée selon le même principe que la chaux avec un autre réactif, la soude.

5.1.3. Adoucissant

Le procédé adoucissant permet de diminuer la dureté de l'eau à l'aide d'un échange d'ions. Les adoucisseurs sont constitués d'un lit de résine cationiques chargé en ions sodium (Na⁺).

Au cours de sa traversée, l'eau dure échange ses ions calcium (Ca²⁺) et magnésium (Mg²⁺) par des ions sodiums (Na⁺) (figure 35).



Cet échange se réalise jusqu'à ce que la résine soit saturée en ions calcium et magnésium (substitués aux ions sodium).

La résine saturée est régénérée avec une saumure de chlorure de sodium (NaCl). Les ions calcium et magnésium sont éliminés de la résine sous forme de chlorure de calcium et de magnésium et les ions sodium peuvent à nouveau se fixer.

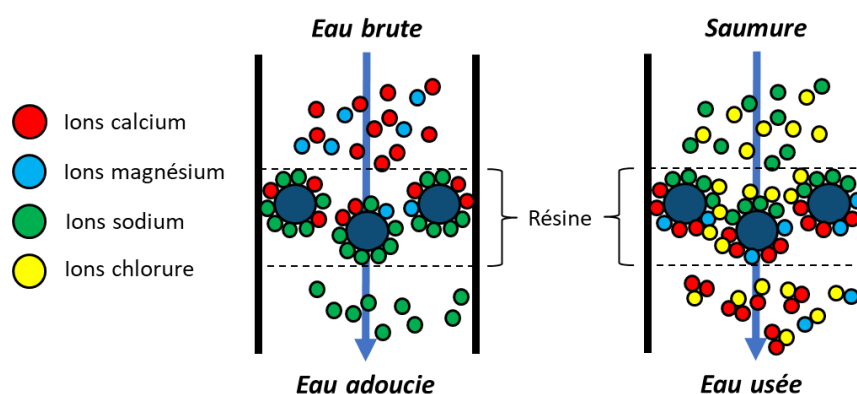
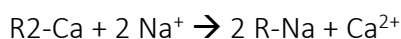


Figure 35 - Principe de l'adoucissement

5.1.4. Séquestrant / Complexant

Cette méthode utilise certaines molécules qui ont des propriétés complexantes (séquestrantes).

En présence du calcium, elles forment des complexes très stables sous l'effet chélate et empêchent ainsi la précipitation du carbonate de calcium.

En industrie, la quasi-totalité des complexants utilisés provient de la famille des acides polyaminocarboxyliques dont les deux plus connus : l'acide éthylènediaminetétracétique (EDTA) et l'acide nitrilotriacétique (NTA)(42).

Ce traitement est rarement mis en œuvre pour des raisons économiques (quantités importantes nécessaires à la complexation des ions Ca^{2+}) et environnementales (toxicité des complexants pour l'environnement).

5.2. Traitements physiques

Les procédés physiques sont une alternative intéressante aux traitements chimiques car ils ne modifient pas la composition chimique de l'eau, ses propriétés physico-chimiques (pH, résistivité, dureté...) et ses critères de potabilité. Ils consomment peu d'énergie et ont un coût d'entretien et de fonctionnement relativement faible.

Cependant, leur développement reste limité car leur mécanisme d'action est encore insuffisamment connu.

Parmi eux, il y a (42) :

- **Les procédés par électro-décarbonation (microélectrolyse)** : l'eau à traiter passe à travers une cuve en acier inoxydable jouant le rôle de cathode traversée par une anode et où est appliqué un courant électrique ;
- **Les procédés ultrasoniques** ;
- **Les procédés magnétiques** : l'eau à traiter passe avec un mouvement hélicoïdal à travers une série d'aimants permanents ;
- **Les procédés électromagnétiques** : l'eau à traiter passe à travers une canalisation entourée de bobines qui génèrent des ondes électromagnétiques.

CHAPITRE 3 : Etude d'une nouvelle alternative sur l'élimination du tartre : l'action du champ électromagnétique sur l'eau

Actuellement, il existe des moyens de lutte contre ce phénomène d'entartrage tels que des méthodes chimiques (usage d'adoucisseurs, de polyphosphates, d'acides) ou encore des méthodes mécaniques (lorsque la surface est accessible). Néanmoins, ces différentes méthodes restent peu efficaces, coûteuses voire nocives pour l'environnement et la santé.

En 1945, a été commercialisée une toute nouvelle technologie antitartre faisant appel à un champ électromagnétique (EM). Ces dispositifs électromagnétiques semblent empêcher la formation de dépôt de tartre aux surfaces sans altérer la composition de l'eau et seraient une alternative aux traitements chimiques très prometteuse.

Des travaux ont alors essayé d'étudier ce phénomène « mystérieux ». Cependant pour l'ensemble des recherches, le sujet reste encore confus et très controversé.

1. Principe du champ électromagnétique

En 1820, Hans Christian Ørsted, physicien et chimiste danois met en évidence l'interaction entre deux forces distinctes : l'électricité et le magnétisme.

La force électromagnétique fait partie des 4 forces fondamentales parmi les interactions faibles, les interactions fortes et la force gravitationnelle.

Dès qu'il y a une activité électrique (i.e les tissus musculaires et nerveux) ou naturelle (i.e le champ magnétique terrestre) ou artificielle (i.e la radio et la télévision), les champs électromagnétiques (CEM) sont présents (figure 36).

Le champ électromagnétique (EM) résulte de la combinaison de 2 ondes qui se propagent à la vitesse de la lumière (85,86) :

- **Le champ électrique** caractérise l'influence qu'une charge électrique exerce sur une autre charge. Il est généré par une source de tension d'un conducteur et se mesure en volt par mètre (V/m). Ce champ existe même si aucun courant ne circule ;
- **Le champ magnétique** caractérise l'influence d'une charge électrique en mouvement. Il est généré par une source de courant électrique (déplacement des électrons) et se mesure en ampère par mètre (A/m), ou en tesla (T) pour exprimer la densité de flux magnétique. Certains matériaux, comme les aimants, émettent une induction magnétique dans leur environnement, en l'absence d'un courant.

Les champs électriques, magnétiques et électromagnétiques font partie des **rayonnements dits non ionisants**. En effet, ils ne possèdent pas l'énergie suffisante pour éjecter un électron d'un atome ou d'une molécule (par opposition aux rayonnements ionisants) (85,86).

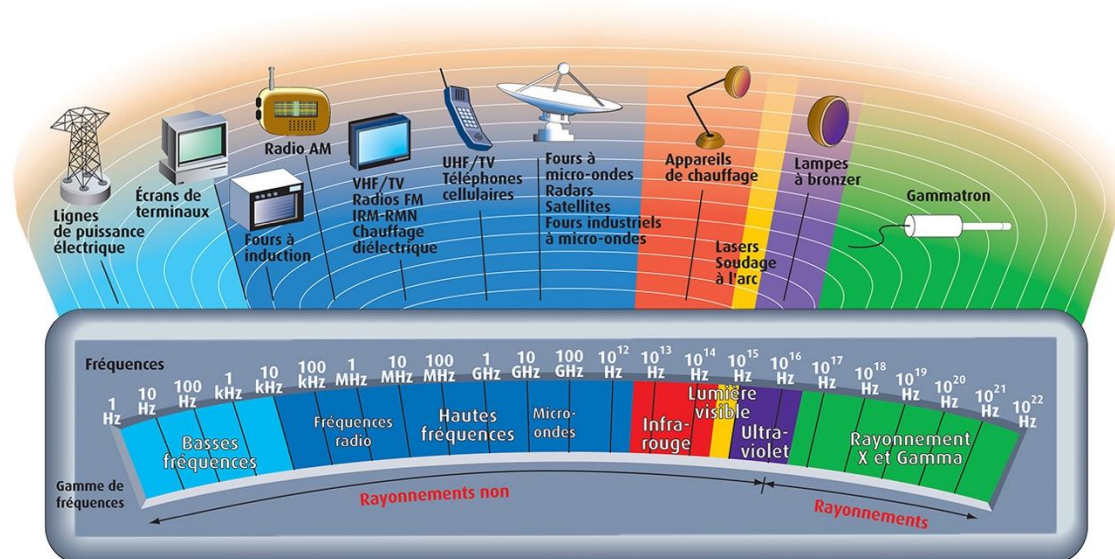


Figure 36 - Spectre électromagnétique et émissions de quelques équipements électriques (85)

Le champ électromagnétique peut être caractérisé par sa fréquence (nombre de variation du champ par seconde) exprimée en hertz (Hz) ou encore par la longueur d'onde du rayonnement qui lui est associé.

Plus la fréquence est élevée, plus l'interaction entre champ électrique et champ magnétique est forte, même si l'intensité diminue lorsque la distance à la source augmente.

Au-delà d'une fréquence de 10 kHz, le champ électromagnétique se trouve dans le domaine des hautes fréquences et est utilisé dans les télécommunications (annexe 15).

Lorsque la fréquence est comprise entre 0 et 10 kHz, le champ se trouve dans le domaine des basses fréquences, l'interaction entre les champs électriques et magnétiques est faible et sont donc indépendants.

2. Etudes bibliographiques des effets observés en présence du champ électromagnétique sur l'entartrage

2.1. Influence sur le carbonate de calcium

2.1.1. Effet sur la cristallisation

Un grand nombre d'études théoriques ont été réalisées pour émettre des hypothèses sur le mécanisme de cristallisation mis en jeu sous l'effet d'un champ électromagnétique (tableau XIII).

Certaines études ont constaté que la nucléation pouvait être accélérée (87–89) ou supprimée (76,90) selon la composition du milieu.

Au niveau de la morphologie des cristaux formés, Kronenberg (88) remarque que le CaCO_3 forme des disques plutôt que des prismes tandis que Deren (91) constate que la croissance consécutive au traitement électromagnétique semblait inhibé entraînant une diminution des cristaux de forme plus irrégulière.

Grimes (89) a mis en évidence une corrélation entre la taille des cristaux de CaCO_3 et l'intensité du champ magnétique. La taille des particules serait ainsi proportionnelle au nombre d'aimants de l'appareil. Ce même auteur a observé la production d'agrégats de fines particules de CaSO_4 dans des conditions similaires. Ceci suggère que les anions CO_3^{2-} et SO_4^{2-} entrent en jeu dans l'effet. Ces conclusions semblent être corroborées dans une certaine mesure par le travail de Higashitani et al. (90).

La croissance cristalline pour des cristaux déjà présents est thermodynamiquement favorable (92). Le champ électromagnétique modifierait la taille des cristaux ainsi que la charge à la surface, augmentant ainsi leur tendance à rester dans la solution (93). Cependant, ce phénomène est difficile à confirmer pour les particules aussi petites que des noyaux de cristallisation.

Tableau XIII - Résultats de différentes études sur le champ électromagnétique et son influence sur la cristallisation (94)

REFERENCE	EFFETS OBSERVES
Ellingsen and Vik, 1982 (76)	Cristal plus simple dans l'eau traitée Augmentation de la solubilité du CaCO_3
Deren, 1985 (91)	Accélère la nucléation Cristaux plus petits
Kronenberg, 1985 (88)	Accélère la précipitation en solution sans adhérence (Modification du cristal évidente)
Grimes, 1988 (89)	Effets enregistrés similaires pour d'autres produits que le CaCO_3
Donaldson, 1988 (89)	Suppression de la nucléation et croissance accélérée de nombreuses granulométries différentes CaCO_3 particules (plus gros cristaux)
Higashitani, 1993 (90)	Nucléation supprimée et accélération de la croissance des nuclei

2.1.2. Effet sur le polymorphisme

Des études (89,91,95) ont constaté que, sous certaines conditions, la formation d'aragonite était favorisée au détriment de la calcite sous l'effet du champ électromagnétique (EM). En effet, la proportion calcite/aragonite qui a pu être observé avec la présence du champ était de 20/80 contre 80/20 en l'absence du champ.

L'auteur Raisen, soumet le fait que l'élimination du tartre serait facilitée par la présence d'aragonite (en raison de sa forme irrégulière)(96).

Des auteurs plus récents, suspectent également que la formation de tartre modifié soit le résultat de la formation préférentielle d'aragonite aux dépens de la calcite (97–99). En effet, l'aragonite formée pourrait avoir pour origine des *nuclei* de vaterite métastable (100). Ces cristaux seraient plus faciles à éliminer par l'écoulement d'un liquide circulant du fait de leur forme en aiguille leur conférant un pouvoir d'attache plus faible aux surfaces (88). Certaines impuretés favoriseraient également la formation d'aragonite (72,101).

2.1.3. Effet sur la cinétique de l'entartrage

Sous l'effet du champ électromagnétique (EM), différents auteurs ont remarqué que la cinétique d'entartrage pouvait varier avec l'intensité du champ (102,103), le niveau de sursaturation ou de pH, la concentration de solide dissous (102), voire le débit à travers le dispositif (93).

Pour Ellingsen et Kristiansen (102), la vitesse de précipitation augmente avec l'intensité du champ EM (expérience avec une intensité de 1,0 T). D'un autre côté, Dalas et Koutsoukos (103) montrent qu'en appliquant un champ EM à une valeur beaucoup plus élevée 18,6 T sur des solutions agitées, la vitesse de précipitation diminue.

Pour Crolet et Ledion (93), les travaux réalisés en appliquant un champ EM sur un dispositif commercial de 0,18 T montrent que les effets sont très variables selon le débit.

Selon des auteurs plus récents (90,104), le champ magnétique tend à réduire la cinétique de nucléation et accélérer la croissance cristalline.

2.1.4. Influence des impuretés

Selon Duffy (105), les ions Fe^{2+} permettrait de retarder la croissance cristalline de la calcite sous l'effet d'un champ électromagnétique (EM). Plusieurs auteurs ont documenté cet effet d'inhibition et Meyer (101) trouve que $6 \cdot 10^{-8}$ mol/L de Fe^{2+} sont suffisantes pour réduire la vitesse de croissance de la calcite de 80%. Hasson et Bramson (106) ont constaté que 1,3 ppm de Fe^{2+} permettait une diminution de 40% du taux de tartre d'un échangeur de chaleur. Néanmoins, l'ion Fe^{2+} n'aurait aucun impact sur la cinétique de croissance de l'aragonite (73). En réalité, de très faibles concentrations en impuretés de fer ont été trouvées pour inhiber la transformation thermodynamiquement stable de l'aragonite en calcite (73).

Pour Kney et Parson (107), il est nécessaire d'avoir au préalable des colloïdes de CaCO_3 pour avoir un effet du champ EM.

Beaucoup de résultats contradictoires ont été signalés pour la silice mais, comme pour les études sur le carbonate de calcium, les conditions utilisées varient considérablement entre les études.

Chou et Lin (108) affirment que le taux de solubilisation du SiO_2 augmente jusqu'à 43% après une exposition magnétique prolongée (jusqu'à 6 jours) de solutions analytiques statiques à 0,3 T.

Bernardin et Chan (109), d'autre part, n'observent aucun effet cinétique sur la solubilité ou le degré de polymérisation de la silice sous traitement magnétique à 0,12 T pendant 80 min pour une solution de saumure statique.

Pour Szkatula et al. (110), la silice est un important flocculant. Sous l'effet du champ EM, elle serait activée magnétiquement et bloquerait la cristallisation du calcium/magnésium.

2.1.5. Influence de la température

Il avait été vu précédemment que l'augmentation de la température diminuait la solubilité du CaCO_3 favorisant sa précipitation.

Des travaux montrent que l'effet du champ EM est plus marqué pour de haute température (111).

2.1.6. Influence du pH

Ellingsen et Kristiansen (102) ont noté que l'effet du champ EM était influencé par le pH de la solution, avec une précipitation améliorée pour des valeurs de pH inférieures à 9,0 et inhibée au-dessus de 9,3. Cependant, ces résultats ont été obtenus uniquement pour des échantillons d'eau ayant des niveaux plus élevés de dureté et de solides dissous.

2.1.7. Influence du temps d'exposition

L'effet du champ électromagnétique serait favorisé par des temps d'exposition plus longs, 200h voire même 4 mois (110).

3. Etudes expérimentales : précipitation contrôlée du carbonate de calcium soumis à un champ électromagnétique

3.1. Objectif de l'étude

L'objectif de cette étude est de démontrer l'efficacité d'un champ électromagnétique (EM) sur la précipitation du carbonate de calcium. Pour en estimer l'effet, il est question de déterminer l'influence d'un dispositif électromagnétique sur le temps d'induction de la cristallisation, la croissance des cristaux pour en connaître la cinétique. Le polymorphisme obtenu au cours des expériences est également étudié afin de connaître l'orientation potentielle du champ EM sur

la cristallisation du carbonate de calcium. Enfin, l'analyse de la composition minérale de l'eau avant et après expérience sera étudiée.

3.2. Matériel et méthode

3.2.1. Analyse du dispositif électromagnétique

L'appareil utilisé pour créer un champ électromagnétique (EM) dans l'expérience est un dispositif commercial de la marque Aqua 4D water solution série 60F (de chez Planet Horizons Technologies). Ce dispositif est utilisé pour le traitement physique de l'eau en tant que procédé limitant la formation de tartre sur les parois.

Cet appareil permet la création d'un champ EM induit dont l'intensité créée correspond à une dizaine de milli Tesla (mT). L'utilisation de cet appareil est possible pour des débits pouvant atteindre jusqu'à 3,6 m³/h.



Figure 37 - Aqua 4D Serie 60 Générateur et unité de traitement (112)

Le dispositif Aqua 4D® est constitué de deux modules (figure 37).

- **Un boîtier de commande électronique** (Command) qui génère les signaux de traitement sous forme de tension oscillante et est connecté électriquement au système de traitement d'eau. Il assure le bon fonctionnement du système ;
- **Une unité de traitement** (TU) conçue pour diffuser les signaux d'oscillation du champ électrique et magnétique dans l'eau de manière à modifier les propriétés physico-chimiques de l'eau. L'unité de traitement de l'eau est composée de 2 solénoïdes (figure 38). Chaque bobine magnétique est électriquement et indépendamment connectée au générateur.

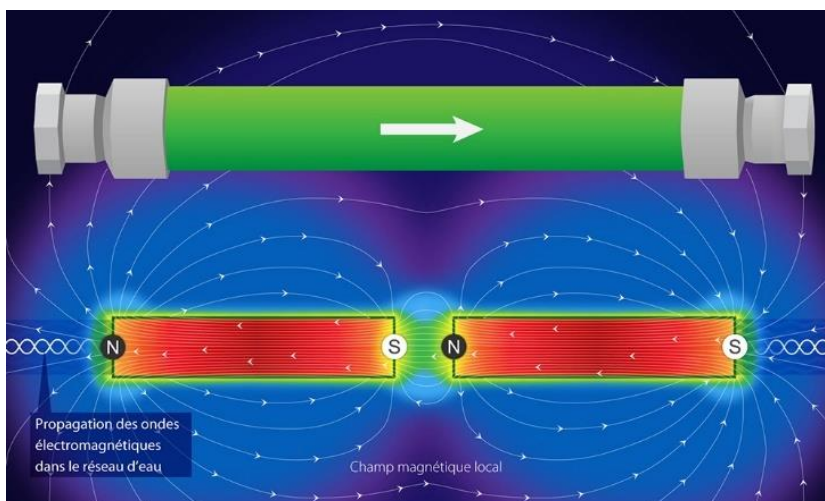


Figure 38 - Composition d'une unité de traitement (112)

Les avantages prodigués par le constructeur du système Aqua-4D :

- Ne modifie pas la chimie de l'eau ;
- Agit sur l'électrodynamisme de l'eau ;
- Change la structure physique de l'eau : le comportement de l'eau, des minéraux et constituants organiques ;
- Pas de produits chimiques utilisés donc pas de pollution environnementale ;
- Pas de maintenance nécessaire sur le procédé ;
- Energie consommée insignifiante (env. 50 W pour 80 m³/h).

3.2.2. Description de l'installation expérimentale

Il s'agit d'utiliser dans un circuit fermé :

- un réacteur en verre parfaitement agité de 3L, composé d'une double enveloppe permettant le contrôle de la température ;
- un bain thermostaté Julabo ;
- un mobile en téflon de type Scaba ;
- des sondes : pH, température et conductivité ;
- une pompe volumétrique pour permettre de réaliser la boucle de recirculation ;
- un générateur de champ électromagnétique de la marque Planet Horizon Technologies 82020- Aqua 4D tube 60F (diamètre interne 24,72 mm) ;
- une interface d'ordinateur pour le suivi du pH et de la conductivité au cours du temps.

L'ensemble du circuit est recouvert d'aluminium afin d'assurer une mise à la terre et d'éliminer les bruits de fond.

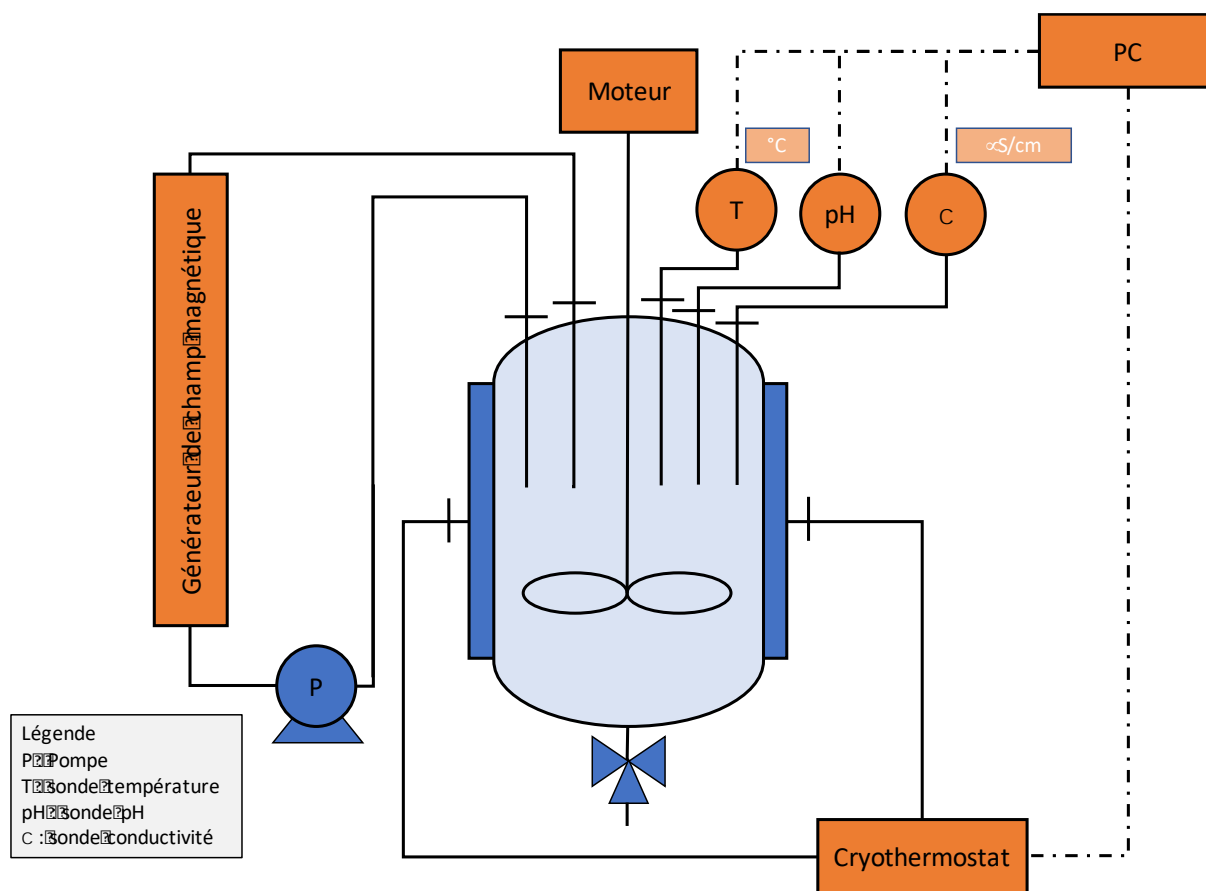


Figure 39 - Schéma du procédé

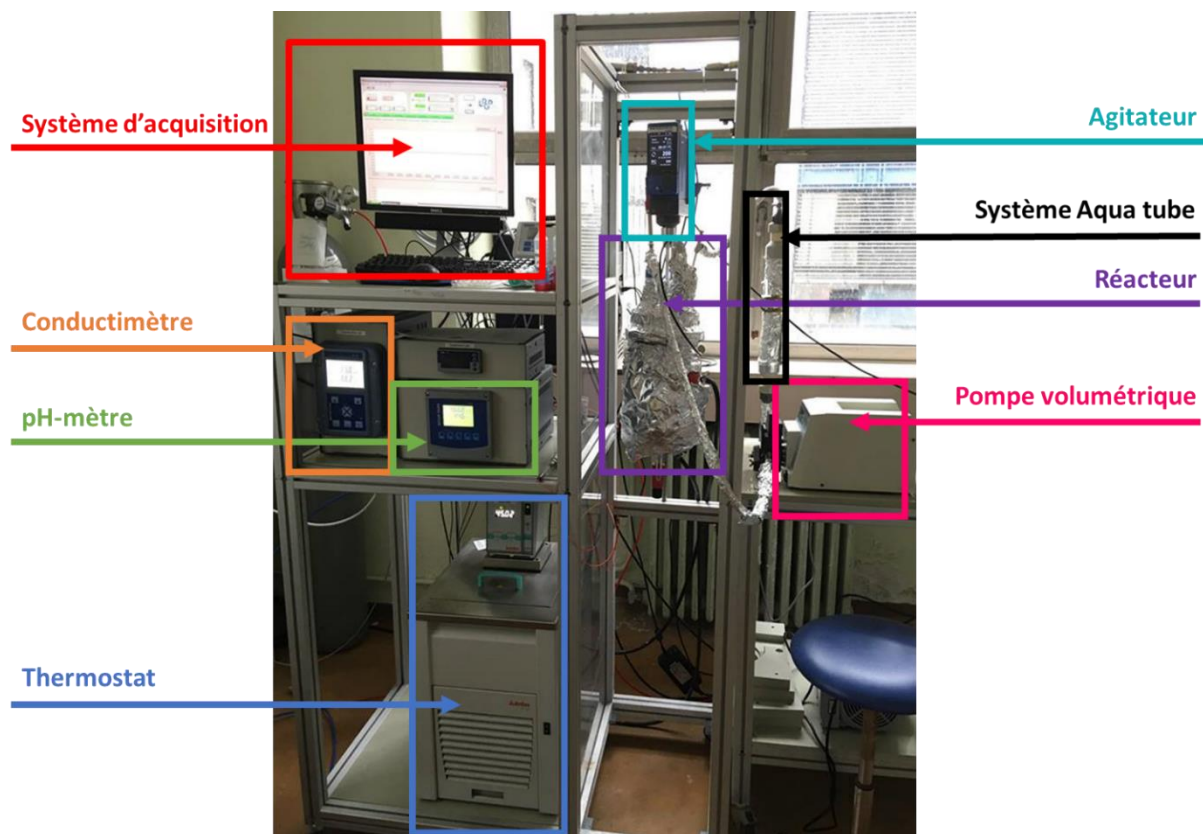


Figure 40 - Photo du dispositif expérimental

Pour l'analyse des particules formées au cours de l'expérience, il est utilisé :

- un microscope électronique à balayage (MEB) : permettant d'obtenir la morphologie des cristaux afin de caractériser le carbonate de calcium formé.

Pour l'analyse de la composition de l'eau en Calcium (Ca^{2+}), Magnésium (Mg^{2+}) et Silice (SiO_2), il est utilisé :

- une spectrométrie d'émission optique ICP-AES (marque ThermoScientific, modèle ICAP 6300 DUO avec passeur d'échantillon ASX520) : c'est une technique analytique permettant de mesurer la teneur d'un élément inorganique présent dans un échantillon en mesurant les longueurs d'onde émises par les ions.

Pour l'analyse de la composition en hydrogénocarbonate (HCO_3^-) et carbonate (CO_3^{2-}), il est utilisé :

- un analyseur de COT pour carbone organique total (marque Shimadzu modèle TOC VSH avec passeur d'échantillon) : c'est une technique d'analyse du carbone par combustion. Dans le cas de l'étude, il est analysé le carbone inorganique dissous (Total Inorganic Carbon ou TIC). Un volume d'échantillon déterminé est injecté dans un réacteur contenant de l'acide phosphorique provoquant le dégagement de CO_2 . La concentration de gaz est alors mesurée dans une cellule Infrarouge ;
- un logiciel de spéciation Phreeqc (bases de données : llnl) : il permet de calculer les concentrations, l'activité chimique des ions et le degré de sursaturation.

Pour obtenir la distribution de taille des cristaux, une granulométrie laser aurait pu être réalisée. Cependant, la masse de calcaire obtenu n'atteint pas la valeur minimale nécessaire pour faire cette analyse (soit environ 0,5 g). Pour étudier ce paramètre, il faudrait soit :

- travailler avec une eau de dureté supérieure,
- augmenter la température de chauffage du réacteur,
- augmenter la durée de l'expérience.

3.2.3. Présentation des protocoles opératoires

3.2.3.1. Description de l'eau utilisée au cours de l'expérience

L'eau utilisée dans chacune des expériences provient de l'eau du réseau d'eau potable de Champigneulle (54). Celle-ci possède le statut d'eau dure avec une dureté moyenne de 24°F démontrée par le rapport de l'Agence Régionale de Santé (ARS) sur la qualité de l'eau distribuée de 2016. Etant classée comme eau potable, sa composition reste instable au cours du temps. C'est pourquoi il a été décidé que l'eau utilisée à chaque expérience serait prélevée du réseau domestique le jour même de son utilisation.

3.2.3.2. Protocole des expériences sur le réacteur en circuit fermé

Chaque expérience sur le réacteur en circuit fermé a suivi le protocole suivant :

- Démarrer l'ordinateur et le logiciel d'acquisition, pH-mètre, conductimètre ;
- Vider le réacteur si présence d'eau distillée (*si le pH de l'eau distillée est inférieur à 7, cela signifie qu'il reste encore des traces de l'acide sulfurique utilisé pour le nettoyage du réacteur, il faut alors rincer le réacteur à l'eau du robinet jusqu'à pH neutre*) ;
- Faire un rinçage du réacteur avec l'eau à analyser ;
- Remplir le réacteur à 2500 mL avec l'eau à analyser ;
- Mettre en route la pompe volumétrique pour alimenter la boucle de recirculation ;
- Mettre en route l'agitateur à 200 tours/min ;
- Mettre en route ou non le champ électromagnétique avec le système Aqua 4-D tube ;
- Mettre en route le chauffage à 45°C ;
- Mettre en route le système d'acquisition du pH et de la conductivité sur l'ordinateur pendant le temps défini.

Pour chaque manipulation, des prélèvements ont été effectués afin de connaître la composition minérale de l'eau étudiée avant et après réalisation de l'expérience (tableau XIV).

Tableau XIV - Récapitulatif des analyses effectuées

ANALYSE	METHODE	MOMENT DU PRELEVEMENT
Cations (Ca^{2+} , Mg^{2+} et SiO_2)	ICP-AES	Avant expérience Après expérience
Anions (HCO_3^- et CO_3^{2-})	COT	Avant expérience Après expérience
Morphologie des cristaux	MEB	Après expérience

3.2.3.3. Protocole pour la préparation d'échantillon d'eau avec silice

Pour les expériences étudiant l'influence de la silice sur la précipitation du carbonate de calcium, le protocole suivant a été réalisé. En se basant sur une eau de type eau minérale Rozana® très riche en silice (97 mg/L)(113), il a été ajouté à l'échantillon d'eau, une teneur de 100 mg/L de silice.

- Remplir un bécher de 1000 mL de l'eau à analyser ;
- Agiter la suspension colloïdale de silice à 70% en masse ;
- Prélever 500 μL à l'aide d'une micropipette de la suspension colloïdale et les verser dans le bécher d'eau à analyser ;
- Remplir le réacteur avec cette préparation ;
- Compléter le niveau du réacteur avec 1500 mL de l'eau à analyser.

3.2.3.4. Protocole pour la préparation d'échantillons d'eau pour la chromatographie ionique

Le protocole suivant doit être réalisé pour le prélèvement de l'échantillon d'eau pour l'analyse par chromatographie ionique :

- Prélever environ 20 mL de la solution à analyser avec une seringue munie d'un filtre de 0.45 µm et les verser dans un flacon ;
- Conserver l'échantillon en chambre froide, si l'analyse est réalisée ultérieurement.

3.2.3.5. Protocole pour la préparation d'échantillons d'eau pour l'ICP-AES

Chaque prélèvement a suivi la préparation en amont de l'acide nitrique (HNO₃) à 3% :

- Mettre environ 30 mL d'eau distillée dans une fiole jaugée de 1L ;
- Prélever 30 mL de solution de HNO₃ à 70% à l'aide d'une pipette jaugée et les verser dans la fiole jaugée de 1L ;
- Homogénéiser ;
- Compléter la fiole jaugée avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge ;
- Homogénéiser et conserver sous hotte.

Puis, le protocole suivant est réalisé pour le prélèvement de l'échantillon d'eau pour l'analyse par ICP :

- Prélever environ 20 mL de la solution à analyser avec une seringue munie d'un filtre de 0.45 µm et les verser (sans le filtre) dans un bécher ;
- Prélever 10 mL de la solution à analyser filtrée à l'aide d'une pipette jaugée et les verser dans une fiole jaugée de 100 mL ;
- Compléter la fiole jaugée avec de la solution aqueuse d'acide nitrique à 3% jusqu'au trait de jauge ;
- Homogénéiser ;
- Remplir un flacon pour analyse ICP (minimum 20 mL).

3.2.3.6. Protocole de nettoyage du réacteur

Cette procédure doit être réalisée après chaque utilisation du réacteur et son circuit fermé :

- Couper le chauffage, si présent ;
- Vider le réacteur de la solution à analyser ;
- Préparer environ 2500 mL d'une solution aqueuse d'acide sulfurique (H₂SO₄) à pH inférieure à 2 (contrôlé par une bandelette pH et pH-mètre) ;
- Remplir le réacteur de la solution aqueuse d'acide sulfurique préparée ;
- Mettre en route l'agitation à 200 tours/min, la pompe volumétrique pendant 1h30 minimum ;
- Vider le réacteur de la solution aqueuse d'acide sulfurique ;

- Rincer à l'eau du robinet le réacteur jusqu'à retour à un pH supérieur à 7 (environ 4 rinçages sont nécessaires) ;
- Effectuer le dernier rinçage à l'eau distillée ;
- Laisser le réacteur rempli à environ 2500 mL d'eau distillée.

3.3. Résultats et discussion

Un tableau récapitulatif des différentes analyses effectuées pour chaque étude a été réalisé et permet d'avoir accès à l'ensemble des valeurs relevées en début et fin d'expérience (annexe 16).

Pour l'ensemble des expériences réalisées, il est estimé le temps au bout duquel le milieu a atteint le régime permanent. L'atteinte du régime permanent est déterminée à partir d'une méthode graphique (température en fonction du temps) et est définie lorsque le milieu atteint la température plateau aux alentours de 45°C (figure 41). Il est possible d'observer que dans chaque cas, la consigne de 45°C n'a pas pu être atteinte réellement, du fait que le milieu extérieur joue un rôle dans la perte thermique du réacteur.

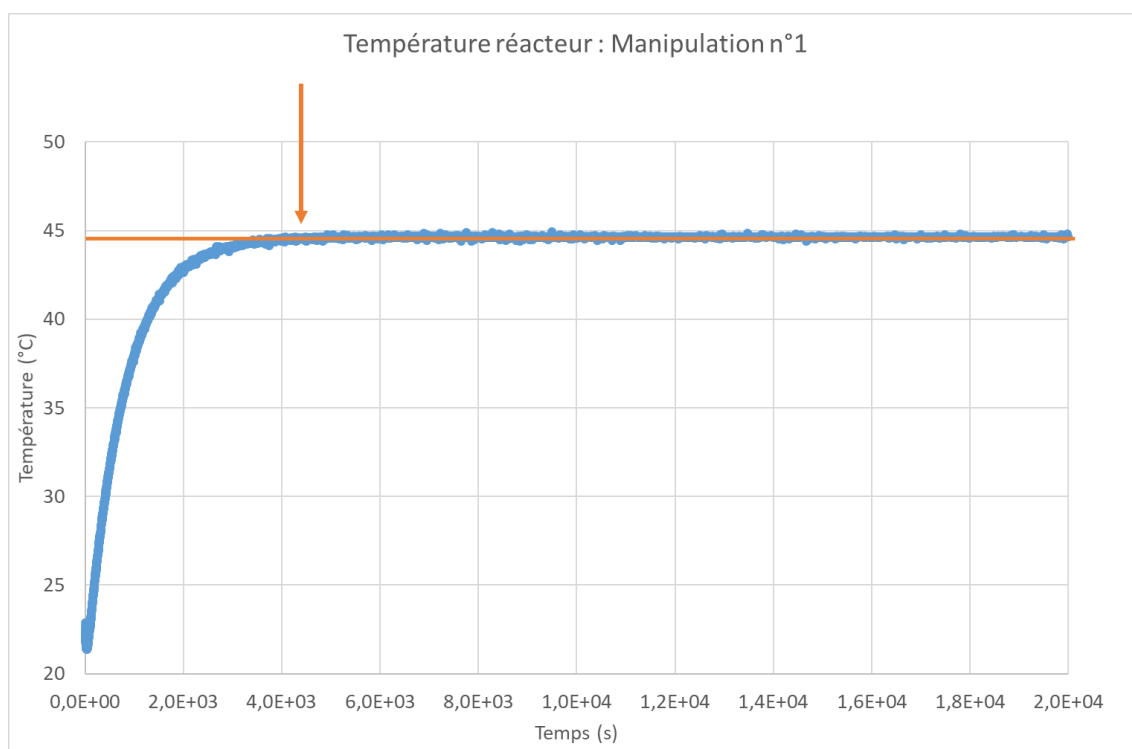


Figure 41 - Détermination du régime permanent par méthode graphique (température en fonction du temps), exemple avec l'expérience n°1

Les études du pH et de la conductivité au cours du temps ont été effectuées à partir du régime permanent pour chaque expérience.

En observant la cinétique du pH, il est possible de décrire l'équilibre calco-carbonique du milieu. La cinétique de la conductivité permet de mettre en évidence le mécanisme de cristallisation du carbonate de calcium.

3.3.1. Expériences n°1 et n°2 : Sans champ électromagnétique

Conditions des expériences :

Les expériences 1 et 2 ont été réalisées en absence de champ électromagnétique.

Les conditions opératoires étaient les suivantes :

- Température de consigne : 45°C ;
- Volume d'eau : 2,5 L ;
- Vitesse d'agitation : 200 tours/min ;
- Débit pompe : absence de mise en route ;
- Durée : 22h.

A la fin de l'expérience, l'eau est trouble, avec formation de cristaux en suspension dans l'eau et sur les parois du réacteur.

Analyse de la composition de l'eau :

Dans les deux expériences, il est observé des compositions en Ca^{2+} , Mg^{2+} , SiO_2 et Carbone inorganique similaires (annexe 16). Il est aussi constaté que la composition de l'eau passe d'un statut d'eau très dure à dure entre le début et la fin de l'expérience. Cela témoigne bien de la consommation des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} pour former du tartre.

Analyse des cinétiques observées au niveau du pH (bleu) et de la conductivité (orange) :

Dans les deux expériences, il est observé des allures de courbes de pH et de conductivité similaires (figures 42 et 43).

Pour le pH, il est possible d'observer un pH maximal et un pH minimal.

Ainsi, la courbe de pH peut être divisée en 3 allures :

- **Allure 1** : une courbe croissante jusqu'à un pH max. L'augmentation du pH peut se justifier par un déplacement de l'équilibre vers la formation des ions CO_3^{2-} et la consommation des ions HCO_3^- ;
- **Allure 2** : une courbe décroissance jusqu'à un pH min sur un **temps relativement long**. La diminution du pH peut se justifier par un déplacement de l'équilibre vers la consommation des ions CO_3^{2-} et la formation des ions HCO_3^- ;
- **Allure 3** : une courbe croissante sur un temps long et arrêtée par la durée de l'expérience. La formation des ions CO_3^{2-} nécessaire à la précipitation et la consommation des ions HCO_3^- justifieraient cette augmentation de pH.

Ainsi, il peut être mesuré un écart de pH (ΔpH) et une cinétique associée ($\Delta\text{pH}/\Delta t$).

Pour la conductivité, il est possible d'observer une décroissance en 3 étapes suivant la pente de la courbe.

Ainsi, la courbe de conductivité peut être divisée en 3 allures :

- **Allure 1** : un plateau légèrement décroissant. Cela pourrait correspondre à l'étape de nucléation parce que la quantité de matière consommée pour la nucléation est très faible par rapport à celle consommée par la croissance ;
- **Allure 2** : une droite décroissante sur un **temps relativement long**. Cette phase correspondrait à de la nucléation et de la croissance de cristaux avec une consommation de matière plus importante ;
- **Allure 3** : une droite décroissante sur un temps long et arrêtée par la durée de l'expérience. Cette phase correspondrait à de la croissance cristalline avec diminution de la sursaturation, et de fait ralentissant le phénomène.

Les deux points séparant les différentes zones de décroissance sont relevés pour mesurer un écart de conductivité (Δc_d) et une cinétique associée ($\Delta c_d / \Delta t$).

Pour expliquer le phénomène de cristallisation observé via l'évolution du pH et de la conductivité (figures 42 et 43), il est possible de distinguer 3 phases distinctes :

- **Phase 1** qui correspondrait à de la nucléation : allant jusqu'au maximum de pH ;
- **Phase 2** qui correspondrait à de la nucléation et de la croissance cristalline : allant du maximum de pH au minimum de pH ;
- **Phase 3** qui correspondrait à de la croissance cristalline : démarrant à partir du minimum de pH.

La diminution de la conductivité témoigne de la formation du solide alors que le pH décrit les concentrations en ions acteurs de la précipitation.

Or, il semblerait que les changements d'allures du pH entraînent des changements d'allures de la conductivité avec un certain décalage dans le temps. Les temps de retard (Δt), entre le pH max et les zones 1 et 2 de la conductivité d'une part et entre le pH min et les zones 2 et 3 de la conductivité d'autre part, peuvent être déterminés.

Pour chacune des phases, des cinétiques de pH et conductivité ont été réalisées par méthode graphique (régression linéaire ou polynomiale) afin de déterminer un coefficient a (annexe 17 (a)). L'ensemble des valeurs obtenues (durées des phases, coefficients de cinétique, écarts de pH et de conductivité et les décalages de temps) ont été résumées dans le tableau situé en annexe (annexe 17 (a)).

Les incertitudes liées à la mesure pour les coefficients et les durées de chaque phase sont généralement inférieures aux écarts calculés (effets observés significatifs).

Il peut être constaté que les écarts mesurés sont plus importants pour les phases 1 et 3 et très faibles pour la phase 2. Pour la phase 1, cela peut s'expliquer par la manière peu précise d'estimer le régime permanent sur le graphique de température en fonction du temps.

Pour la phase 3, cela peut s'expliquer par la manière de borner cette phase. En effet, pour chaque expérience, la durée de la phase 3 a été estimée à partir du temps au bout duquel la conductivité atteinte au pH minimum a diminué de 35 $\mu\text{S}/\text{cm}$. L'estimation reste peu précise et pour être véritablement quantifiable, il serait nécessaire de connaître l'allure au-delà des 22h d'expérience.

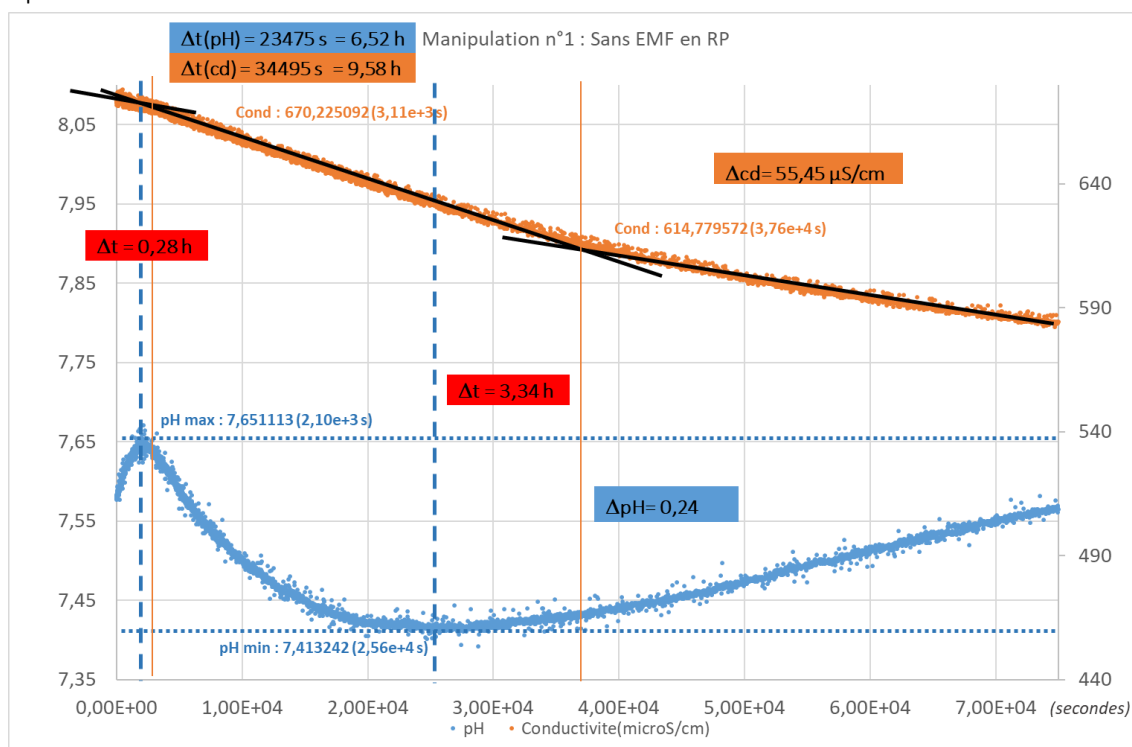


Figure 42 - Evolution du pH (bleu) et de la conductivité (orange) en fonction du temps pour l'expérience n°1

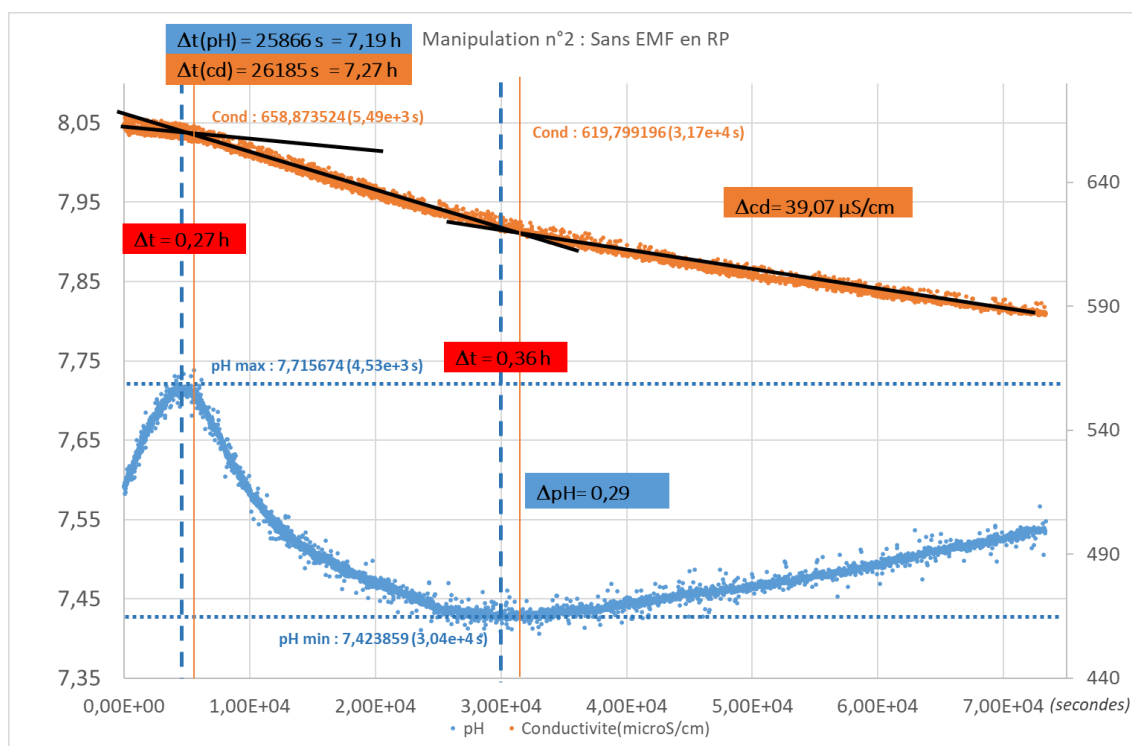


Figure 43 - Evolution du pH (bleu) et de la conductivité (orange) en fonction du temps pour l'expérience n°2

Polymorphisme observé :

Au microscope électronique à balayage, les expériences 1 et 2 présentent le même type de polymorphisme, majoritairement de la calcite (figure 44). La taille des cristaux de calcite est en majorité aux alentours de 10-20 μm .

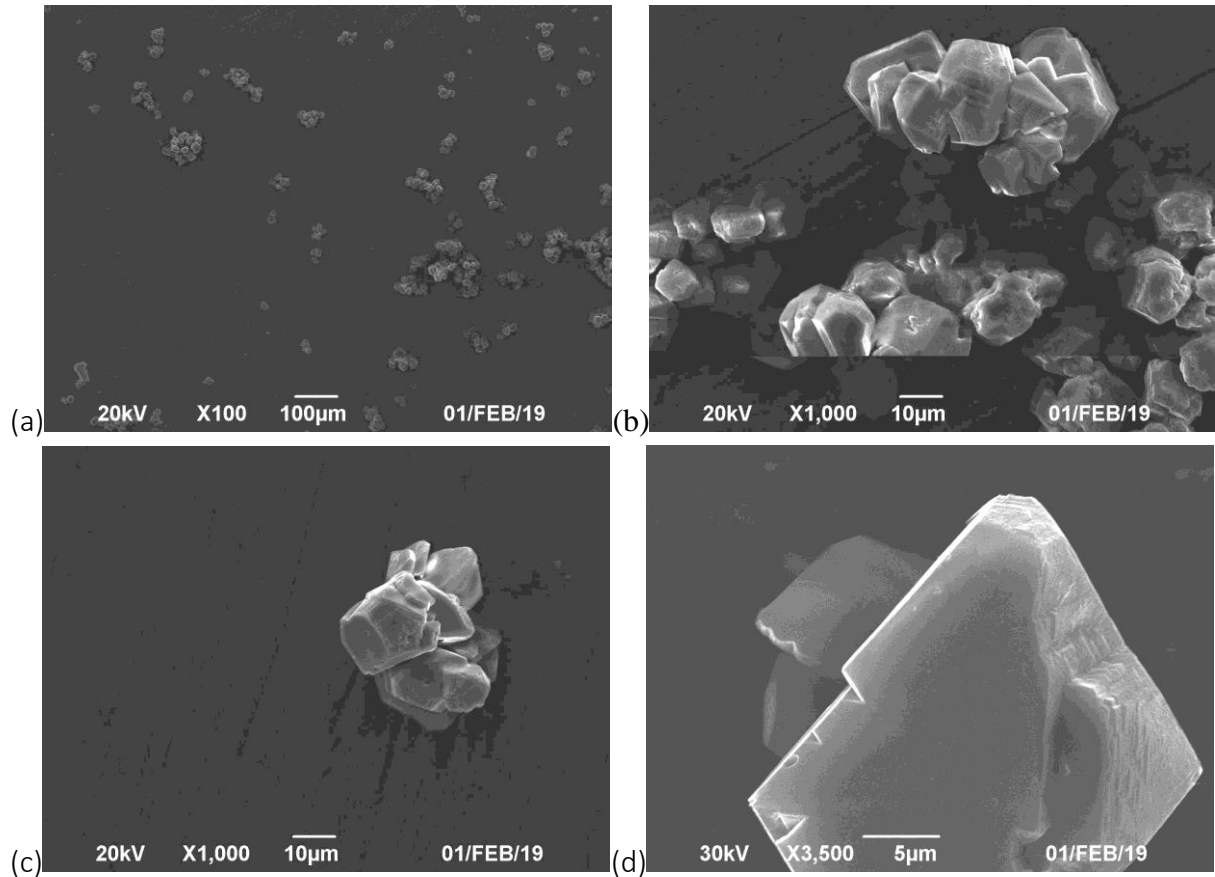


Figure 44 - Images au MEB représentatives des échantillons des expériences 1 et 2 en absence du champ magnétique : (a) x100 Amas de cristaux calcite, (b) x1000 Amas de cristaux de calcite, (c) x1000 Amas de cristaux de calcite, (d) x3500 Cristal de calcite

3.3.2. Expériences n°3 et n°4 : Avec champ électromagnétique

Les expériences 3 et 4 ont été réalisées en présence de champ électromagnétique.

Les conditions opératoires étaient les suivantes :

- Température de consigne : 45°C ;
- Volume d'eau : 2,5 L ;
- Vitesse d'agitation : 200 tours/min ;
- Débit pompe : 250 mL/h ;
- Durée : 22h.

A la fin de l'expérience, l'eau est trouble, avec formation de cristaux en suspension dans l'eau et sur les parois du réacteur.

Analyse de la composition de l'eau :

Dans les deux expériences, il est observé des compositions en Ca^{2+} , Mg^{2+} , SiO_2 et Carbone inorganique similaires aux précédentes expériences (annexe 16). Il est constaté que la composition de l'eau passe d'un statut d'eau très dure à dure entre le début et la fin de l'expérience. Cela témoigne bien de la consommation des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} pour former du tartre.

Analyse des cinétiques observées au niveau du pH (bleu) et de la conductivité (orange) :

Dans les deux expériences, il est observé des allures de courbes de pH et de conductivité similaires (figures 45 et 46).

Pour le pH, il est possible d'observer un pH maximal et un pH minimal.

Ainsi, la courbe de pH peut être divisée en 3 allures :

- **Allure 1** : une courbe croissante jusqu'à un pH max. L'augmentation du pH peut se justifier par un déplacement de l'équilibre vers la formation des ions CO_3^{2-} et la consommation des ions HCO_3^- ;
- **Allure 2** : une courbe décroissance jusqu'à un pH min sur un **temps relativement court**. La diminution du pH peut se justifier par un déplacement de l'équilibre vers la consommation des ions CO_3^{2-} et la formation des ions HCO_3^- ;
- **Allure 3** : une courbe croissante sur un temps long et arrêtée par la durée de l'expérience. La formation des ions CO_3^{2-} nécessaire à la précipitation et la consommation des ions HCO_3^- justifieraient cette augmentation de pH.

Ainsi, il peut être mesuré un écart de pH (ΔpH) et une cinétique associée ($\Delta\text{pH}/\Delta t$).

Pour la conductivité, il est possible d'observer une décroissance en 3 étapes suivant la pente de la courbe.

Ainsi, la courbe de conductivité peut être divisée en 3 allures :

- **Allure 1** : un plateau légèrement décroissant. Cela pourrait correspondre à l'étape de nucléation parce que la quantité de matière consommée pour la nucléation est très faible par rapport à celle consommée par la croissance ;
- **Allure 2** : une droite décroissante sur un **temps relativement court**. Cette phase correspondrait à de la nucléation et de la croissance de cristaux avec une consommation de matière plus importante ;
- **Allure 3** : une droite décroissante sur un temps long et arrêtée par la durée de l'expérience. Cette phase correspondrait à de la croissance cristalline avec diminution de la sursaturation, et de fait ralentissant le phénomène.

Les deux points séparant les différentes zones de décroissance sont relevés pour mesurer un écart de conductivité (Δc_d) et une cinétique associée ($\Delta c_d / \Delta t$).

Pour expliquer le phénomène de cristallisation observé via l'évolution du pH et de la conductivité (figures 45 et 46), il est possible de distinguer 3 phases distinctes :

- **Phase 1** qui correspondrait à de la nucléation : allant jusqu'au maximum de pH ;
- **Phase 2** qui correspondrait à de la nucléation et de la croissance cristalline : allant du maximum de pH au minimum de pH ;
- **Phase 3** qui correspondrait à de la croissance cristalline : démarrant à partir du minimum de pH.

La diminution de la conductivité témoigne de la formation du solide, alors que le pH décrit les concentrations en ions acteurs de la précipitation.

Or, il semblerait que les changements d'allures du pH entraînent des changements d'allures de la conductivité avec un certain décalage dans le temps. Les temps de retard (Δt), entre le pH max et les zones 1 et 2 de la conductivité d'une part et entre le pH min et les zones 2 et 3 de la conductivité d'autre part, peuvent être déterminés.

Pour chacune des phases, des cinétiques de pH et de conductivité ont été réalisées par méthode graphique (régression linéaire ou polynomiale) afin de déterminer un coefficient a (annexe 17 (b)). L'ensemble des valeurs obtenues (durées des phases, coefficients de cinétique, écarts de pH et de conductivité et les décalages de temps) ont été résumées dans le tableau situé en annexe (annexe 17 (b)).

Les incertitudes liées à la mesure pour les coefficients et les durées de chaque phase sont généralement inférieures aux écarts calculés (effets observés significatifs).

Il peut être constaté que les écarts mesurés sont plus importants pour les phases 1 et 3 et très faibles pour la phase 2. Pour les phases 1 et 3, cela peut s'expliquer de la même manière que les commentaires faits pour les expériences 1 et 2.

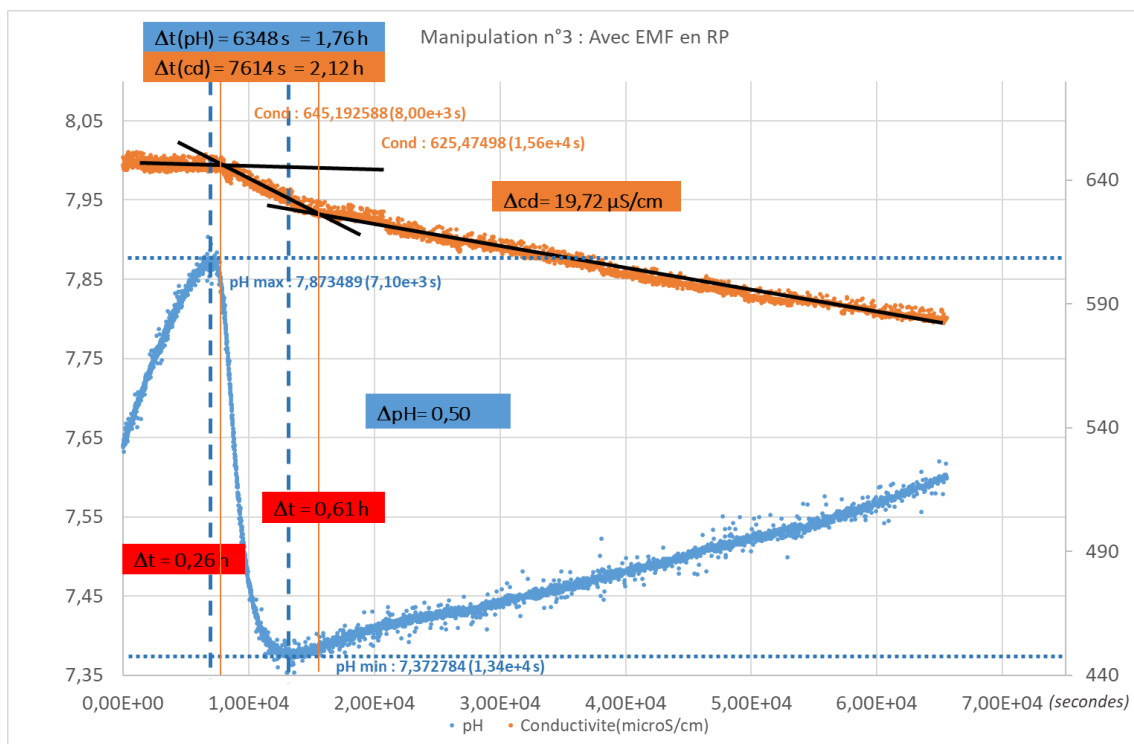


Figure 45 - Evolution du pH (bleu) et de la conductivité (orange) en fonction du temps pour l'expérience n°3

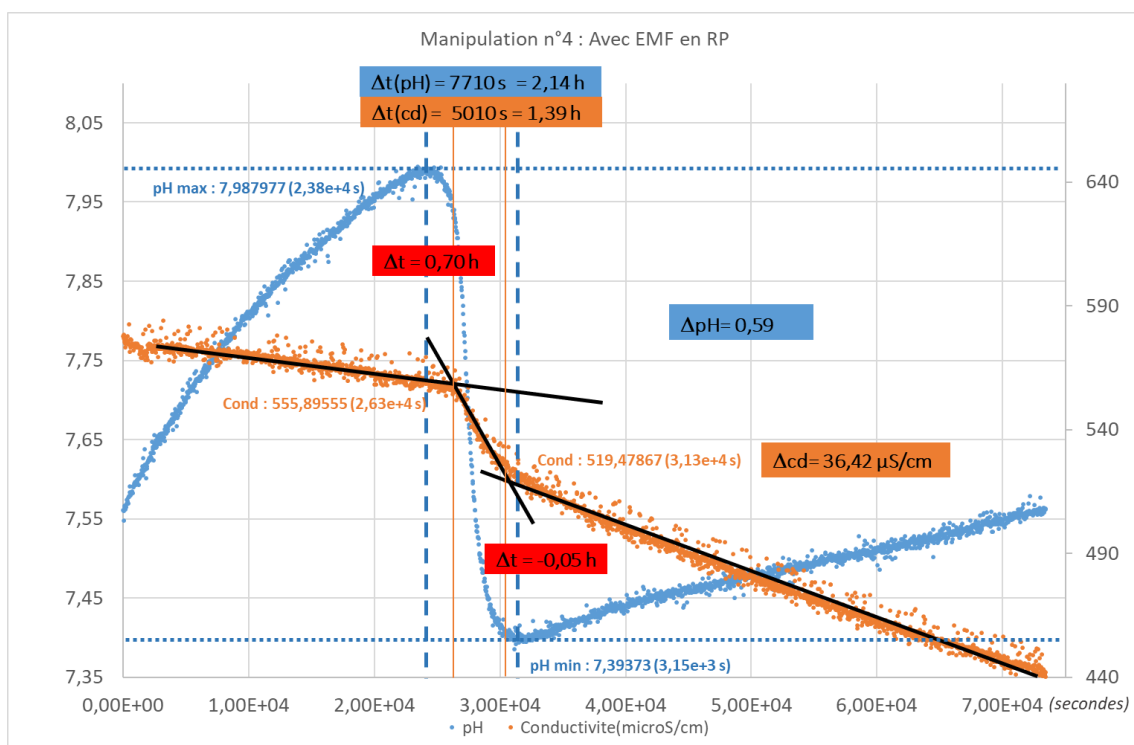


Figure 46 - Evolution du pH (bleu) et de la conductivité (orange) en fonction du temps pour l'expérience n°4

Polymorphismes observés :

Au microscope électronique à balayage, les expériences 3 et 4 présentent le même type de polymorphisme majoritairement de la calcite (figure 47). Cependant pour l'expérience 3, il est possible d'observer de l'aragonite (figure 47-(d)). La taille des cristaux de calcite est en majorité aux alentours de 5-10 μm .

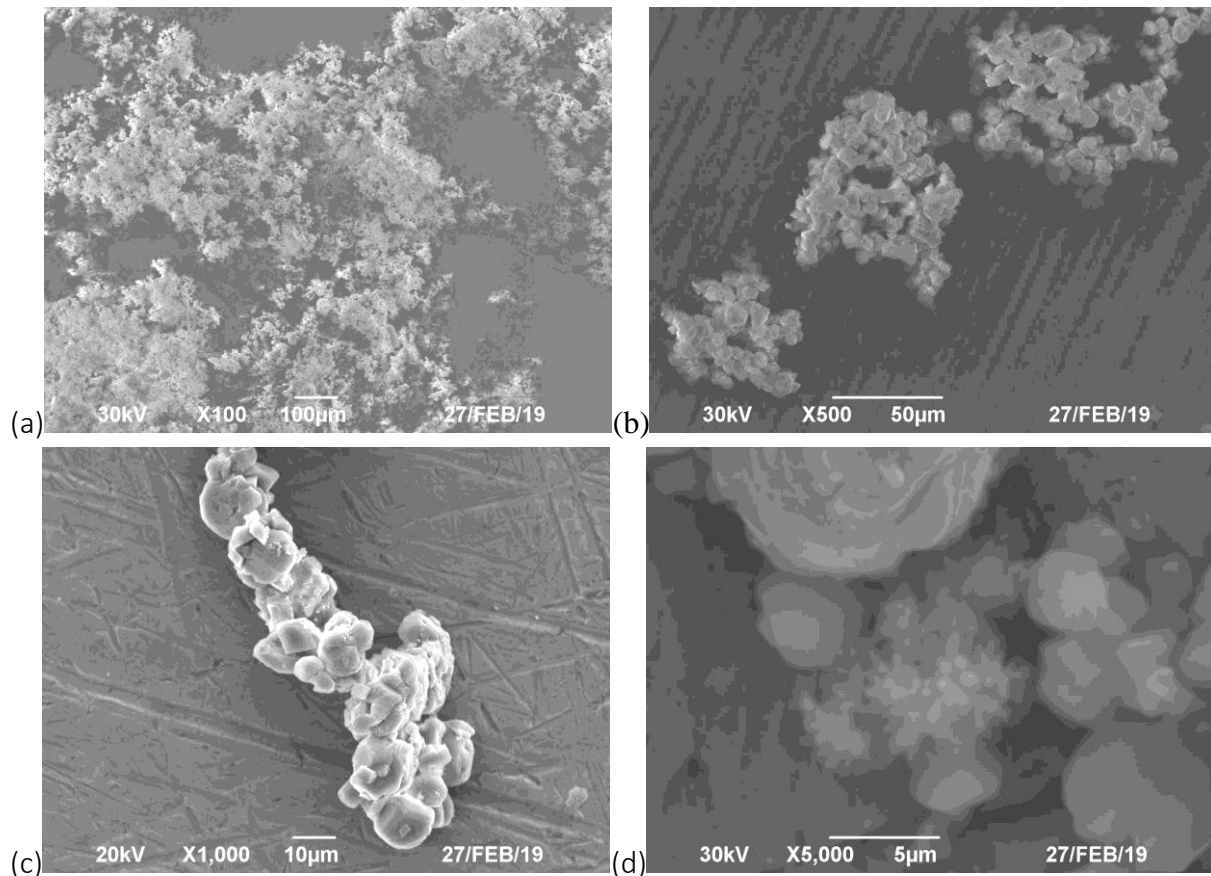


Figure 47 - Images au MEB représentatives des échantillons des expériences 3 et 4 en présence du champ magnétique : (a) x100 Amas de cristaux calcite, (b) x500 Amas de cristaux de calcite, (c) x1000 Amas de cristaux de calcite, (d) x5000 Cristaux d'aragonite

3.3.3. Expérience n°5 : Avec silice et sans champ électromagnétique

L'expérience 5 a été réalisée en absence de champ électromagnétique et avec l'ajout de 100 mg/L de silice.

Les conditions opératoires étaient les suivantes :

- Température de consigne : 45°C ;
- Volume d'eau : 2,5 L + 500 µL de Silice colloïdale 70% w/w ;
- Vitesse d'agitation : 200 tours/min ;
- Débit pompe : absence de mise en route ;
- Durée : 22h.

A la fin de l'expérience, l'eau est trouble, avec formation de cristaux en suspension dans l'eau et sur les parois du réacteur.

Analyse de la composition de l'eau :

Dans cette expérience, il est observé des compositions en Ca^{2+} , Mg^{2+} , SiO_2 et Carbone inorganique similaires aux précédentes (annexe 16). Il est aussi constaté que la composition de l'eau passe d'un statut d'eau très dure à dure entre le début et la fin de l'expérience. Cela témoigne bien de la consommation des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} pour former du tartre.

Analyse des cinétiques observées au niveau du pH (bleu) et de la conductivité (orange) :

Dans cette expérience, il est observé des allures de courbes de pH et de conductivité différentes de celles qui avaient pu être observées auparavant (figure 48).

Pour le pH, il est possible d'observer un pH maximal mais aucun pH minimal.

Ainsi, la courbe de pH peut être divisée en 2 allures seulement :

- **Allure 1** : une courbe croissante jusqu'à un pH max ;
- **Allure 2** : une courbe décroissante sur un **temps relativement long**.

Pour la conductivité, l'allure de la courbe est beaucoup moins facile à interpréter.

La courbe de conductivité peut être divisée en 2 allures :

- **Allure 1** : une courbe croissante jusqu'à une conductivité max ;
- **Allure 2** : une droite décroissante sur un **temps relativement long**.

Les allures des courbes en fonction du temps pour l'expérience n°5, semblent tendre vers le même phénomène que celui observé pour la conductivité et le pH des expériences n°1 à 4 mais avec une cinétique beaucoup plus lente.

C'est pourquoi à la suite de cette conclusion, il a été décidé de renouveler les expériences avec de la silice (en présence ou absence de champ EM) sur des temps beaucoup plus longs (au minimum 44h).

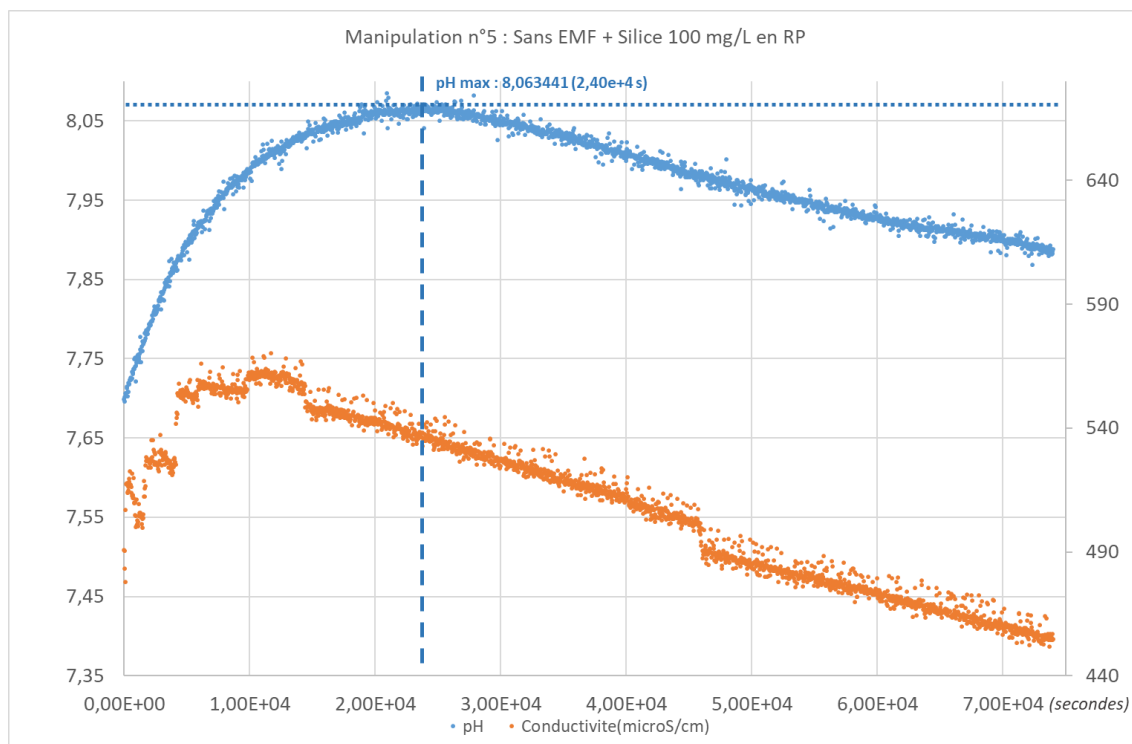


Figure 48 - Evolution du pH (bleu) et de la conductivité (orange) en fonction du temps pour l'expérience n°5

3.3.4. Expérience n°6 : Avec silice et avec champ électromagnétique

L'expérience 6 a été réalisée en présence de champ électromagnétique et avec l'ajout de 100 mg/L de silice. À la suite de la conclusion faite pour l'expérience 5, la durée de l'expérience est doublée, soit 44h.

Les conditions opératoires étaient les suivantes :

- Température de consigne : 45°C ;
- Volume d'eau : 2,5 L + 500 μ L de Silice colloïdale 70% w/w ;
- Vitesse d'agitation : 200 tours/min ;
- Débit pompe : 200 L/min ;
- Durée : 44h.

A la fin de l'expérience, l'eau est très trouble, avec formation de cristaux en suspension dans l'eau et sur les parois du réacteur.

Analyse de la composition de l'eau :

Dans cette expérience, il est observé des compositions en Ca^{2+} , Mg^{2+} , SiO_2 et Carbone inorganique similaires aux précédentes (annexe 16). Il est aussi constaté que la composition de l'eau passe d'un statut d'eau très dure à dure entre le début et la fin de l'expérience. Cela témoigne bien de la consommation des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} pour former du tartre.

Analyse des cinétiques observées au niveau du pH (bleu) et de la conductivité (orange) :

Pour le pH, il est possible d'observer un pH maximal, un plateau et un pH minimal (figure 49).

Ainsi, la courbe de pH peut être divisée en 5 allures :

- **Allure 1** : une courbe croissante jusqu'à un pH max. L'augmentation du pH peut se justifier par un déplacement de l'équilibre vers la formation des ions CO_3^{2-} et la consommation des ions HCO_3^- ;
- **Allure 2** : une courbe décroissante jusqu'à un pH min divisée en 3 zones :
 - o **Allure 2a** : une courbe décroissante allant du pH max jusqu'à un pH plateau 1,
 - o **Allure 2** : un plateau allant du pH plateau 1 à un pH plateau 2,
 - o **Allure 2b** : une courbe décroissante allant du pH plateau 2 jusqu'à un pH min.

La diminution du pH peut se justifier par un déplacement de l'équilibre vers la consommation des ions CO_3^{2-} et la formation des ions HCO_3^- . La présence du plateau serait justifiée par la présence de la silice ;

- **Allure 3** : une courbe croissante sur un temps long et arrêté par la durée de l'expérience. La formation des ions CO_3^{2-} nécessaire à la précipitation et la consommation des ions HCO_3^- justifieraient cette augmentation de pH.

Ainsi, il peut être mesuré un écart de pH (ΔpH) et une cinétique associée ($\Delta\text{pH}/\Delta t$).

Pour la conductivité, il est possible d'observer une décroissance en 5 étapes suivant la pente de la courbe.

Ainsi, la courbe de conductivité peut être divisée en 3 allures :

- **Allure 1** : un plateau légèrement décroissant. Cela pourrait correspondre à de la nucléation parce que la quantité de matière consommée pour la nucléation est très faible par rapport à celle consommée par la croissance ;
- **Allure 2** : une droite décroissante divisée en 3 zones suivant l'influence du pH. Cette phase serait de la nucléation et croissance de cristaux avec une consommation de matière plus importante et celle-ci serait perturbée par l'ajout de silice ;
- **Allure 3** : une droite décroissante sur un temps long et arrêtée par la durée de l'expérience. Cette phase correspondrait à de la croissance cristalline avec diminution de la sursaturation, et de fait ralentissant le phénomène.

Les deux points séparant les différentes zones de décroissance sont relevés pour mesurer un écart de conductivité (Δcd) et une cinétique associée ($\Delta\text{cd}/\Delta t$).

Pour expliquer le phénomène de cristallisation observé pour le pH et la conductivité (figure 49), il est possible de distinguer 3 phases distinctes :

- **Phase 1** qui correspondrait à de la nucléation : allant jusqu'au maximum de pH ;
- **Phase 2** qui correspondrait à de la nucléation et de la croissance cristalline : allant du maximum de pH au minimum de pH et ayant cette fois-ci un plateau témoignant de l'influence de la silice ;
- **Phase 3** qui correspondrait à de la croissance cristalline : démarrant à partir du minimum de pH.

La diminution de conductivité témoigne de la formation du solide, alors que le pH décrit les concentrations en ions acteurs de la précipitation.

Or, il semblerait que les changements d'allures du pH entraînent des changements d'allures de la conductivité avec un certain décalage dans le temps. Les temps de retard (Δt), entre le pH max et les zones 1 et 2 de la conductivité d'une part et entre le pH min et les zones 2 et 3 de la conductivité d'autre part, peuvent être déterminés. Les décalages au niveau du plateau de pH, jusqu'à maintenant non observé, sont également ici déterminés.

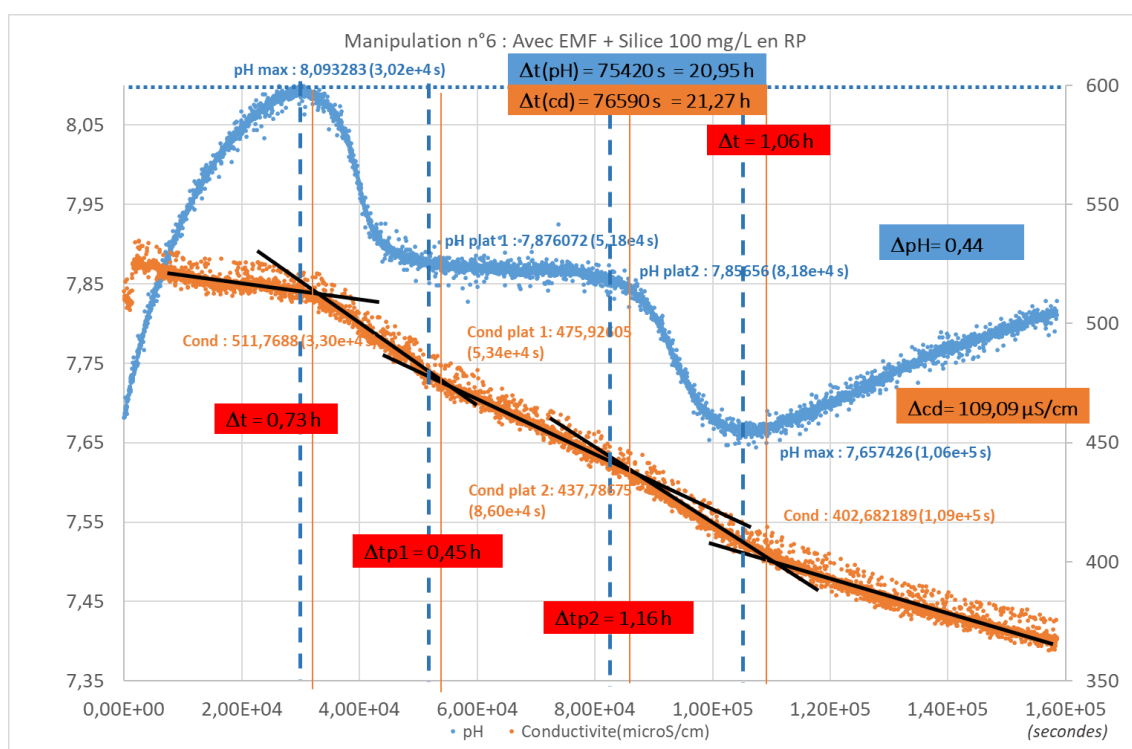


Figure 49 - Evolution du pH (bleu) et de la conductivité (orange) en fonction du temps pour l'expérience n°6

Pour chacune des phases, des cinétiques de pH et conductivité ont été réalisées par méthode graphique (régression linéaire ou polynomiale) afin de déterminer un coefficient a (annexe 17 (c)).

L'ensemble des valeurs obtenues (durées des phases, coefficients de cinétique, écarts de pH et de conductivité et les décalages de temps) ont été résumées dans le tableau situé en annexe (annexe 17 (c)).

N'ayant réalisé qu'une seule expérience dans ces conditions, il n'a pas pu être calculé d'écarts relatifs et d'incertitudes liés à la mesure.

Polymorphismes observés :

Au microscope électronique à balayage, l'expérience 6 présente le polymorphisme de la calcite et une forme amorphe en grande quantité non identifiable (figure 50). La substance amorphe, en majorité dans le milieu, donne l'impression qu'elle aurait tendance à recouvrir les cristaux de calcite. Au vu des images obtenues par d'autres scientifiques, il pourrait s'agir de carbonate de calcium amorphe (CCA)(114). La taille des cristaux de calcite visibles est en majorité aux alentours de 20-50 μm .

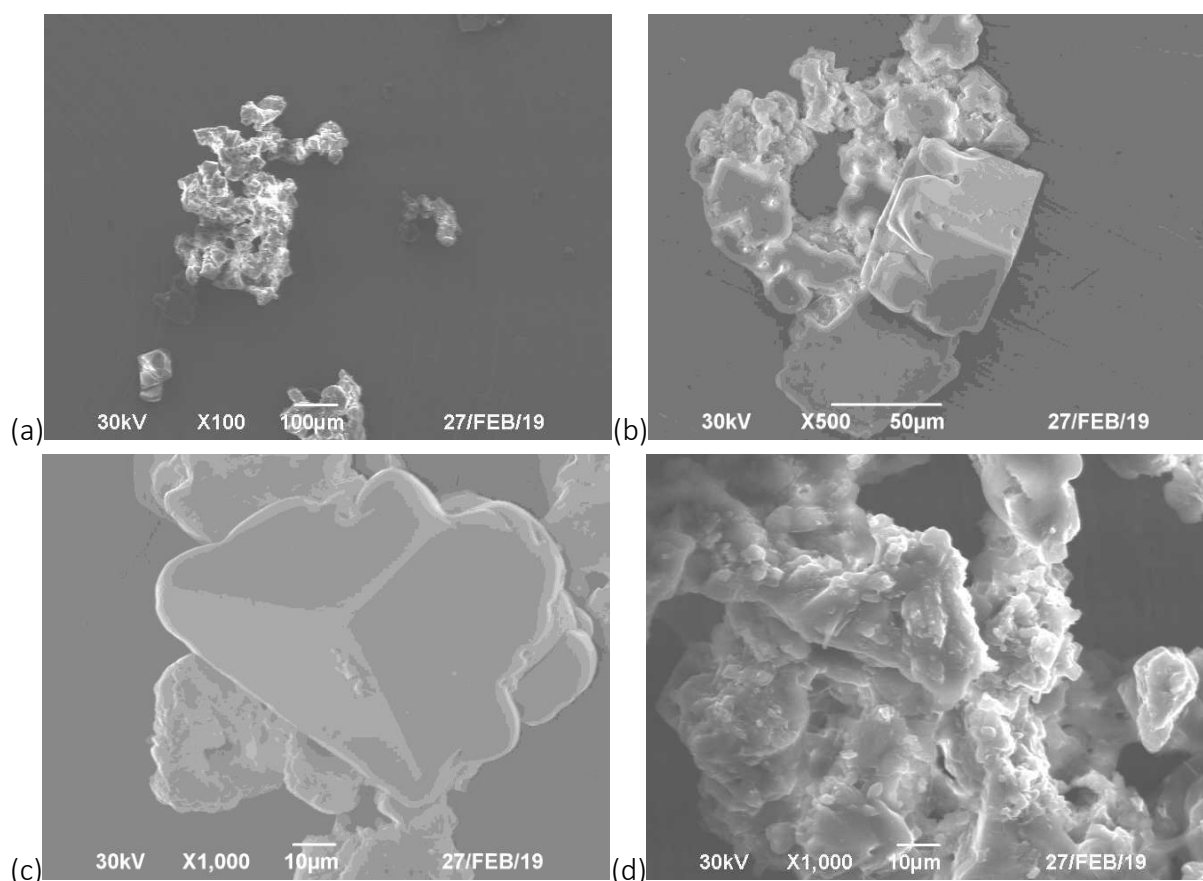


Figure 50 - Images au MEB représentatives des échantillons de l'expérience 6 en présence du champ magnétique : (a) x100 Forme amorphe non définissable supposée carbonate de calcium amorphe, (b) x500 Cristaux de calcite, (c) x1000 Amas de cristaux de calcite, (d) x1000 Forme amorphe non définissable supposée carbonate de calcium amorphe

Une seconde expérience réalisée dans les mêmes conditions (expérience n°9, avec champ EM et avec silice pendant 44h) démontre un tout autre polymorphisme : le polymorphisme de l'aragonite et une forme amorphe en grande quantité (figure 51). Au vu des images obtenues par d'autres scientifiques, il pourrait s'agir de carbonate de calcium amorphe (CCA)(114). La taille des cristaux d'aragonite visibles est en majorité aux alentours de 5 μm .

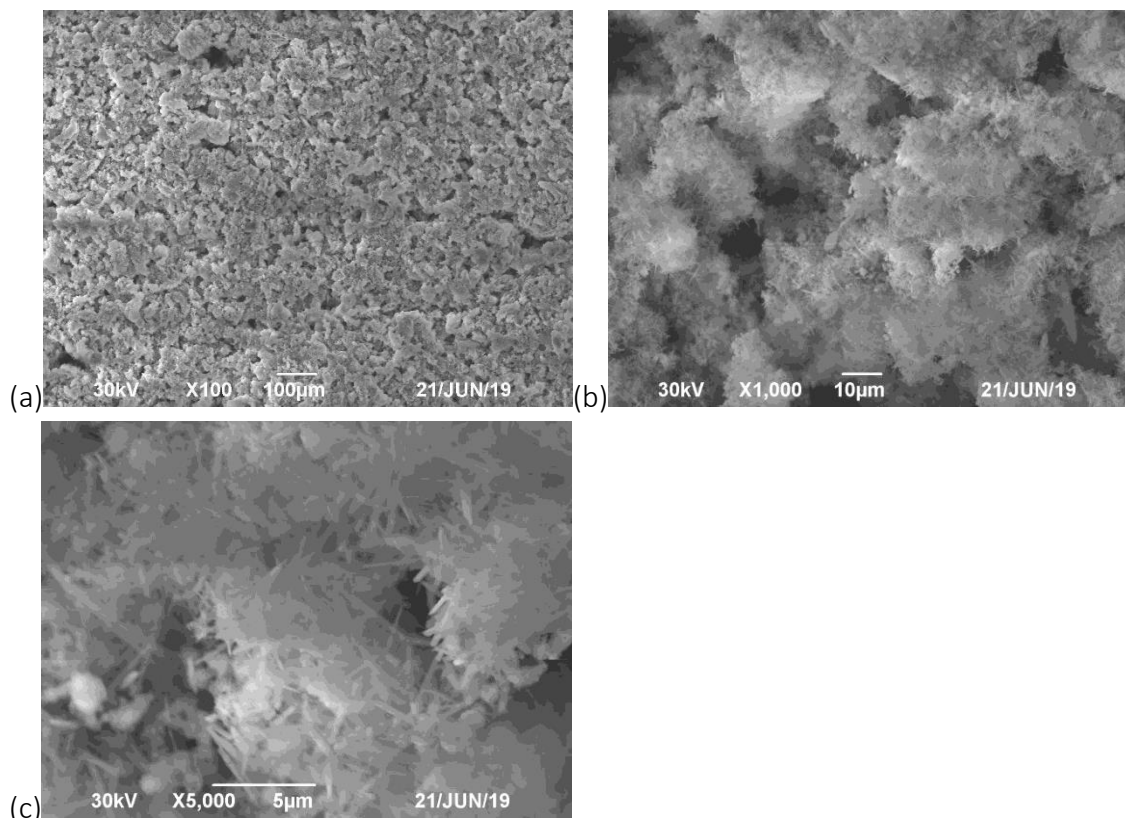


Figure 51 - Images au MEB représentatives des échantillons de l'expérience 9 en présence du champ magnétique : (a) x100 Forme amorphe non définissable supposée carbonate de calcium amorphe, (b) x1000 Amas de cristaux d'aragonite, (c) x5000 Amas de cristaux d'aragonite

3.3.5. Expérience n°7 : Avec silice et sans champ électromagnétique

L'expérience 7 a été réalisée en absence de champ électromagnétique et avec l'ajout de 100 mg/L de silice. À la suite de la conclusion faite pour l'expérience 5, la durée de l'expérience est doublée, soit 44h.

Les conditions opératoires étaient les suivantes :

- Température de consigne : 45°C ;
- Volume d'eau : 2,5 L + 500 µL de Silice colloïdale 70% w/w ;
- Vitesse d'agitation : 200 tours/min ;
- Débit pompe : absence de mise en route ;
- Durée : 44h.

Analyse de la composition de l'eau :

Dans cette expérience, il est observé des compositions en Ca^{2+} , Mg^{2+} , SiO_2 et Carbone inorganique similaires aux précédentes (annexe 16). Il est aussi constaté que la composition de l'eau passe d'un statut d'eau très dure à douce entre le début et la fin de l'expérience. Cela témoigne bien de la consommation des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} pour former du tartre.

Analyse des cinétiques observées au niveau du pH (bleu) et de la conductivité (orange) :

Dans cette expérience, il est observé des allures de courbes de pH et de conductivité différentes de celles qui avaient pu être observées auparavant (figure 52).

Pour le pH, il est possible d'observer un pH maximal mais aucun pH minimal.

Ainsi, la courbe de pH peut être divisée en 2 allures seulement :

- **Allure 1** : une courbe croissante jusqu'à un pH max ;
- **Allure 2** : une courbe décroissante sur un **temps relativement long**.

Pour la conductivité, l'allure de la courbe est beaucoup moins facile à interpréter.

La courbe de conductivité possède 1 allure seulement :

- **Allure 1** : une courbe décroissante sur un **temps relativement long**.

Les allures des courbes en fonction du temps pour l'expérience n°7, semblent tendre vers le même phénomène que celui observé pour la conductivité et le pH des expériences n°1 à 4 mais avec une cinétique beaucoup plus lente.

C'est pourquoi à la suite de cette conclusion, il a été décidé de renouveler les expériences avec de la silice (en absence de champ EM) sur un temps encore plus long (au minimum 115h).

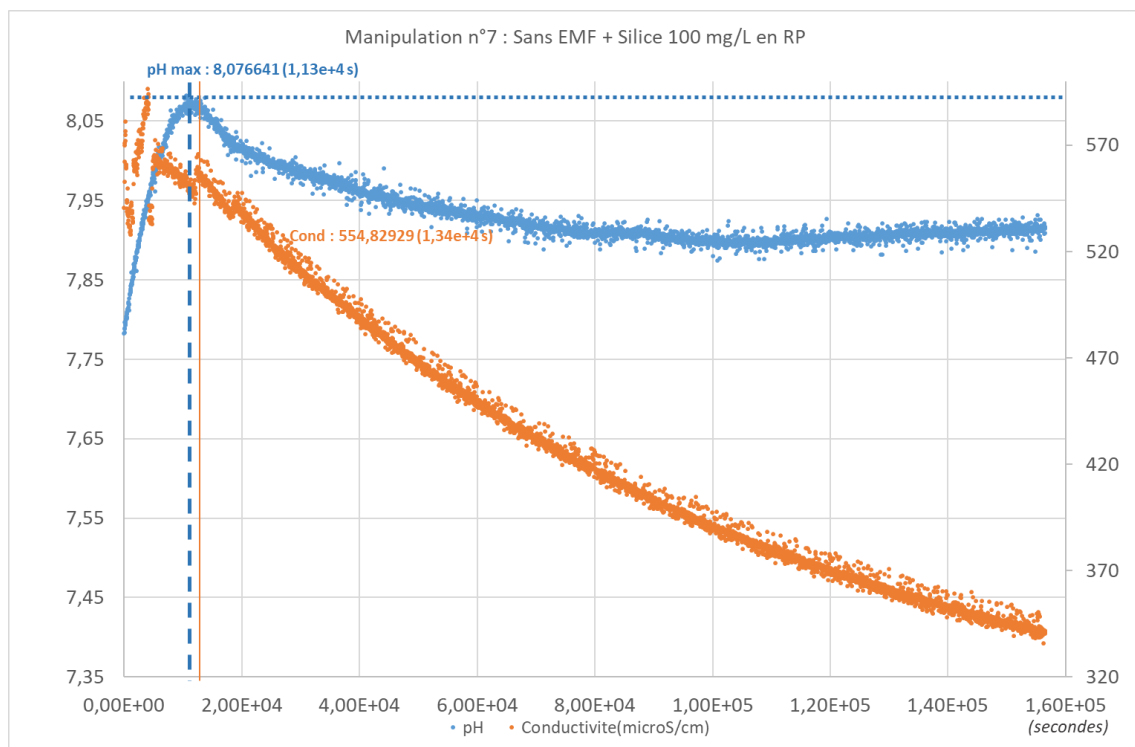


Figure 52 - Evolution du pH (bleu) et de la conductivité (orange) en fonction du temps pour l'expérience n°7

Polymorphismes observés :

Au microscope électronique à balayage, l'expérience 7 présente une forme amorphe en grande quantité non identifiable (figure 53). Au vu des images obtenues par d'autres scientifiques, il pourrait s'agir de carbonate de calcium amorphe (CCA)(114).

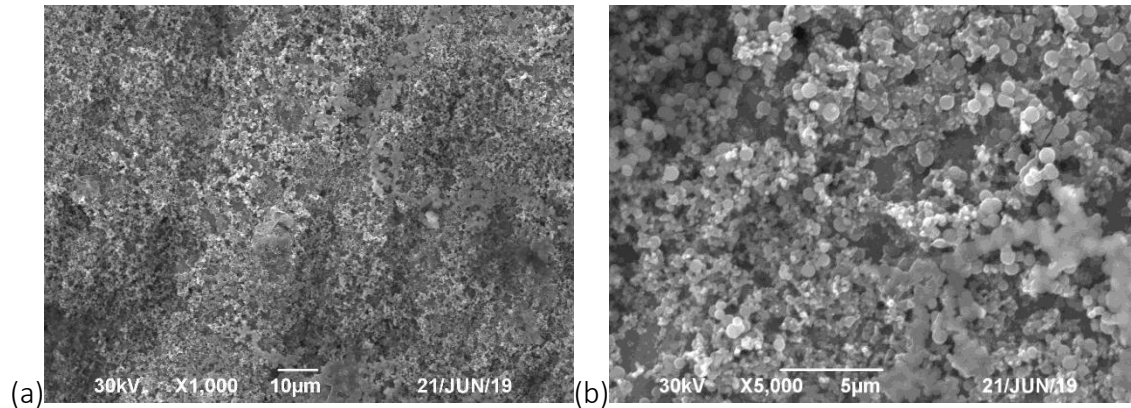


Figure 53 - Images au MEB représentatives des échantillons de l'expérience 7 en absence du champ magnétique :
(a) x1000 Forme amorphe non définissable supposée être du carbonate de calcium amorphe, (b) x5000 Forme amorphe non définissable supposée être du carbonate de calcium amorphe

3.3.6. Expérience n°8 : Avec silice et sans champ électromagnétique

L'expérience 8 a été réalisée en absence de champ électromagnétique et avec l'ajout de 100 mg/L de silice. À la suite de la conclusion faite pour l'expérience 7, la durée de l'expérience est augmentée à 115h.

Les conditions opératoires étaient les suivantes :

- Température de consigne : 45°C ;
- Volume d'eau : 2,5 L + 500 µL de Silice colloïdale 70% w/w ;
- Vitesse d'agitation : 200 tours/min ;
- Débit pompe : absence de mise en route ;
- Durée : 115h.

Analyse composition de l'eau :

La composition de l'eau n'a pas été déterminée dans cette expérience.

Analyse des cinétiques observées au niveau du pH (bleu) et de la conductivité (orange) :

Dans les deux expériences, il est observé des allures de courbes de pH et de conductivité similaires (figure 54).

Pour le pH, il est possible d'observer un pH maximal et un pH minimal.

Ainsi, la courbe de pH peut être divisée en 3 allures :

- **Allure 1** : une courbe croissante jusqu'à un pH max. L'augmentation du pH peut se justifier par un déplacement de l'équilibre vers la formation des ions CO_3^{2-} et la consommation des ions HCO_3^- ;

- **Allure 2** : une courbe décroissante jusqu'à un pH min sur un **temps relativement court**. La diminution du pH peut se justifier par un déplacement de l'équilibre vers la consommation des ions CO_3^{2-} et la formation des ions HCO_3^- ;
- **Allure 3** : une courbe croissante sur un temps long et arrêtée par la durée de l'expérience. La formation des ions CO_3^{2-} nécessaire à la précipitation et la consommation des ions HCO_3^- justifieraient cette augmentation de pH.

Ainsi, il peut être mesuré un écart de pH (ΔpH) et une cinétique associée ($\Delta\text{pH}/\Delta t$).

Pour la conductivité, il est possible d'observer une décroissance en 3 étapes suivant la pente de la courbe.

Ainsi, la courbe de conductivité peut être divisée en 3 allures :

- **Allure 1** : un plateau légèrement décroissant. Cela pourrait correspondre à l'étape de nucléation parce que la quantité de matière consommée pour la nucléation est très faible par rapport à celle consommée par la croissance ;
- **Allure 2** : une droite décroissante sur un **temps relativement court**. Cette phase serait de la nucléation et croissance de cristaux avec une consommation de matière plus importante ;
- **Allure 3** : une droite décroissante sur un temps long et arrêtée par la durée de l'expérience. Cette phase correspondrait à de la croissance cristalline avec diminution de la sursaturation, de ce fait ralentissant le phénomène.

Les deux points séparant les différentes zones de décroissance sont relevés pour mesurer un écart de conductivité (Δcd) et une cinétique associée ($\Delta\text{cd}/\Delta t$).

Pour expliquer le phénomène de cristallisation observé pour le pH et la conductivité (figure 54), il est possible de distinguer 3 phases distinctes :

- **Phase 1** qui correspondrait à de la nucléation : allant jusqu'au maximum de pH ;
- **Phase 2** qui correspondrait à de la nucléation et de la croissance cristalline : allant du maximum de pH au minimum de pH ;
- **Phase 3** qui correspondrait à de la croissance cristalline : démarrant à partir du minimum de pH.

La diminution de conductivité témoigne de la formation du solide alors que le pH décrit les concentrations en ions acteurs de la précipitation.

Or, il semblerait que les changements d'allures du pH entraînent des changements d'allures de la conductivité avec un certain décalage dans le temps. Les temps de retard (Δt), entre le pH max et les zones 1 et 2 de la conductivité d'une part et entre le pH min et les zones 2 et 3 de la conductivité d'autre part, peuvent être déterminés.

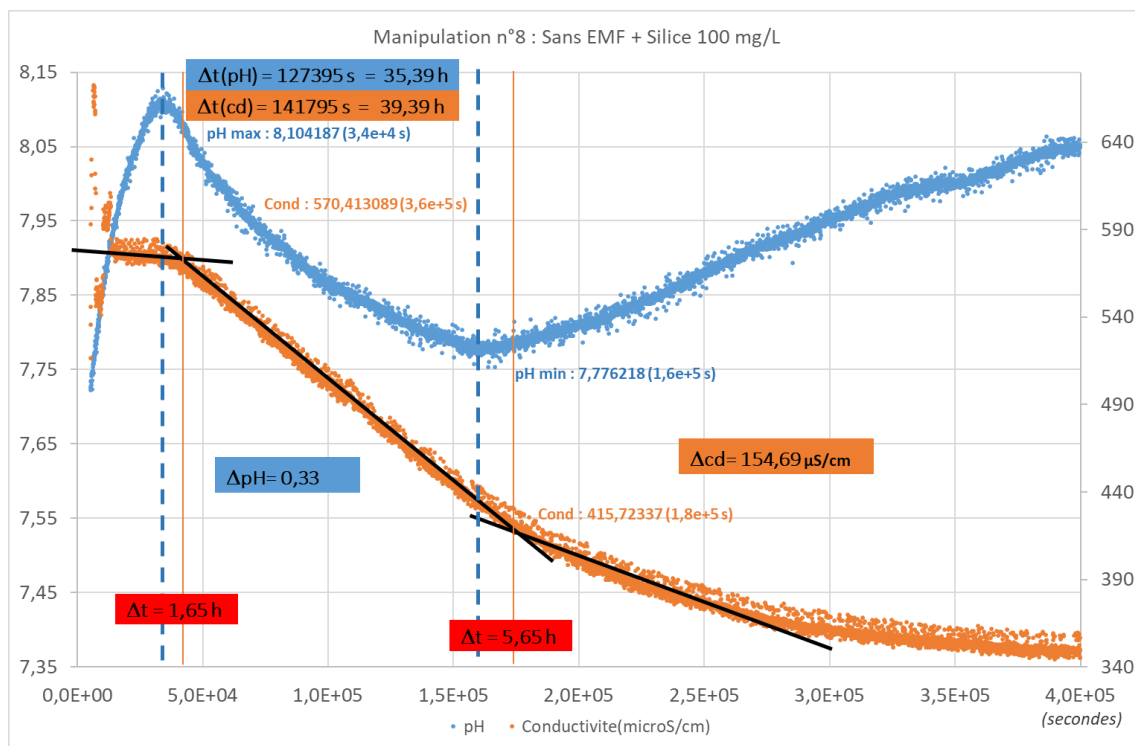


Figure 54 - Evolution du pH (bleu) et de la conductivité (orange) en fonction du temps pour l'expérience n°8

Pour chacune des phases, des cinétiques de pH et conductivité ont été réalisées par méthode graphique (régression linéaire ou polynomiale) afin de déterminer un coefficient a (annexe 17 (d)). L'ensemble des valeurs obtenues (durées des phases, coefficients de cinétique, écarts de pH et de conductivité et les décalages de temps) ont été résumées dans le tableau situé en annexe (annexe 17 (d)). N'ayant réalisé qu'une seule expérience dans ces conditions, il n'a pas pu être calculé d'écarts relatifs et d'incertitudes liés à la mesure.

Polymorphismes observés :

Au microscope électronique à balayage, l'expérience 8 présente le polymorphisme de la calcite et une forme amorphe en grande quantité non identifiable (figure 55). Au vu des images obtenues par d'autres scientifiques, il pourrait s'agir de carbonate de calcium amorphe (CCA)(114). La taille des cristaux de calcite visibles est en majorité aux alentours de 20-100 μm .

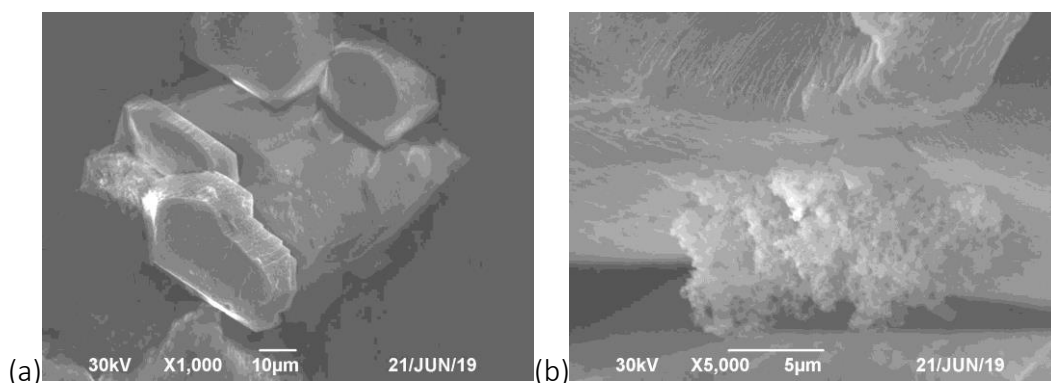


Figure 55 - Images au MEB représentatives des échantillons de l'expérience 8 en absence du champ magnétique :
(a) x1000 Amas de cristaux de calcite, (b) x5000 Cristaux de calcite avec forme amorphe non définissable
supposée du carbonate de calcium amorphe

3.3.7. Comparaison des expériences

Dans cette partie, il est question d'étudier et quantifier l'impact de la présence ou non d'un champ électromagnétique (EM) et celui de la présence ou non de silice dans le milieu.

Pour cela, les résultats des expériences n°1 et n°2 (sans champ EM et sans silice) d'une part et celles des expériences n°3 et n°4 (avec champ EM et sans silice) d'autre part seront moyennés afin de pouvoir les comparer aux expériences n°6 (avec champ EM et avec silice), n°8 (sans champ EM et avec silice).

3.3.7.1. Comparaison au niveau de la composition moyenne de l'eau avant et après expérience

Comme il a déjà été énoncé, les compositions initiales en Ca^{2+} , Mg^{2+} , SiO_2 et Carbone inorganique sont similaires entre les différentes expériences (annexe 18). Cette similitude témoigne de la stabilité de la composition de l'eau dans le réseau d'eau potable et d'une possible comparaison entre les différentes expériences menées. Dans chaque cas, l'eau possède un statut d'eau très dure avant le lancement et passe à un statut d'eau dure à la fin de l'expérience. En effet, cette observation est principalement due à la diminution de la concentration en ion Ca^{2+} pour former le CaCO_3 .

L'écart relatif de dureté avant/après expérience sans champ EM est plus important (42,95%) qu'avec champ EM (34,97%). L'incertitude liée à la mesure étant plus faible que l'écart (<5%), il y a significativement moins de CaCO_3 formé avec le champ EM.

N'ayant pas la même durée de manipulation, il n'est pas possible de comparer les écarts de dureté avant/après expérience avec ou sans silice.

Il est possible de comparer les degrés de sursaturation qui ont été déterminés à partir de la composition initiale au pH maximal de l'expérience (tableau XV).

Tableau XV - Comparaison des degrés de sursaturation maximal (en fin de phase 1 et début de croissance)

EMF SiO2	SANS	AVEC	VARIATION
SANS	2,04	3,29	61%
AVEC	4,47	4,57	2%
VARIATION	119%	39%	

Pour le degré de sursaturation maximal, les incertitudes liées à la mesure sont inférieures aux variations mesurées : les effets sont significatifs (annexe 18 et tableau XV).

Le degré de sursaturation est augmenté en présence du champ EM (60%), ce qui est favorable à la précipitation, toutefois cet accroissement est moindre en présence de silice.

La présence de silice augmente d'un facteur 2 le degré de sursaturation mais cet accroissement est moindre en présence du champ EM.

3.3.7.2. Comparaison de la durée globale des phases

Au vu des incertitudes liées à la mesure, il est possible de comparer uniquement le temps de la phase 2 (bornée par le pH max et le pH min) (tableau XVI). Pour la phase 2, les incertitudes liées à la mesure sont inférieures aux variations mesurées : les effets sont significatifs (annexe 18 et tableau XVI).

Le champ électromagnétique diminue fortement la durée de la phase 2 (facteur 4).

Au contraire, la silice augmente d'un facteur 5 la durée de la phase 2.

Tableau XVI - Comparaison de la durée (h) de la phase 2

EMF SIO ₂	SANS	AVEC	Variation
SANS	6,86	1,95	-72%
AVEC	35,09	20,95	-40%
VARIATION	412%	974%	

3.3.7.3. Comparaison des cinétiques observées au niveau de la conductivité

Il est possible de comparer les cinétiques de conductivité des différentes phases. Pour la phase 1, les valeurs obtenues ici sont discutables du fait que l'incertitude liée à la mesure est supérieure à la variation mesurée (annexe 18 et tableau XVII).

Le champ électromagnétique semble ralentir la cinétique de nucléation. Cette constatation validerait les théories qui avaient déjà été émises par certains auteurs (90,104).

La silice aurait tendance à accélérer la cinétique de nucléation.

Tableau XVII - Comparaison de la phase 1 (vitesse de nucléation) via le coefficient α de conductivité ($\mu\text{S}/\text{cm}/\text{s}$)

EMF SIO ₂	SANS	AVEC	VARIATION
SANS	6,91E-04	3,51E-04	-49%
AVEC	9,32E-05	3,90E-04	318%
VARIATION	-87%	11%	

Pour la phase 2, les incertitudes liées à la mesure sont inférieures aux variations mesurées : les effets sont significatifs (annexe 18 et tableaux XVIII et XIX).

Le champ électromagnétique accélère fortement la croissance cristalline. Cette constatation validerait les théories qui avaient déjà été émises par certains auteurs (37,63).

La silice quant à elle, ralentit la croissance cristalline.

Tableau XVIII - Comparaison de la phase 2 (vitesse de nucléation et croissance) via le coefficient α de conductivité ($\mu\text{S}/\text{cm}/\text{s}$)

EMF SiO ₂	SANS	AVEC	VARIATION
SANS	1,71E-03	5,43E-03	218%
AVEC	1,15E-03	1,45E-03	26%
VARIATION	-33%	-73%	

Tableau XIX - Comparaison pour la phase 2 (vitesse de nucléation et croissance) via $\Delta\text{conductivité}/\Delta t$ ($\mu\text{S}/\text{cm}/\text{h}$)

EMF SiO ₂	SANS	AVEC	VARIATION
SANS	5,60	17,65	215%
AVEC	3,93	5,10	30%
VARIATION	-30%	-71%	

Pour la phase 3, les incertitudes liées à la mesure sont inférieures aux variations mesurées : les effets sont significatifs (annexe 18 et tableau XX).

Le champ électromagnétique accélère la croissance cristalline. Cette constatation validerait les théories qui avaient déjà été émises par certains auteurs (37,63).

La silice quant à elle, ralentit la croissance cristalline.

Ces conclusions restent cohérentes aux résultats trouvés dans la phase 2.

Tableau XX - Comparaison de la phase 3 (vitesse de croissance) via le coefficient α de conductivité ($\mu\text{S}/\text{cm}/\text{s}$)

EMF SiO ₂	SANS	AVEC	VARIATION
SANS	9,85E-04	1,60E-03	62%
AVEC	3,05E-04	8,01E-04	163%
VARIATION	-69%	-50%	

3.3.7.4. Comparaison des cinétiques observées au niveau du pH

Il est possible de comparer les cinétiques du pH au niveau de la phase 2 (nucléation et croissance) (annexe 18 et tableau XXI).

Pour la phase 2, les incertitudes liées à la mesure sont très inférieures aux variations mesurées, les effets sont significatifs (annexe 18 et tableau XXI).

Le champ électromagnétique accélère fortement la cinétique du pH qui entraîne une consommation rapide des ions CO_3^{2-} alors que la silice quant à elle, ralentit le phénomène. Ces constatations étaient observables au niveau des graphiques (figures 42-43 et 45-46) où la pente de la courbe entre le pH max et le pH min avec champ était beaucoup plus raide qu'en absence de champ. Tandis que pour la silice (figures 48, 52 et 54), lors de la phase 2, le temps entre le pH max et le pH min est beaucoup plus long. De plus, dans le cas avec champ et silice, cette

courbe de pH possède un plateau pendant cette phase dont il est impossible d'en expliquer réellement l'origine (figure 49).

Tableau XXI - Comparaison pour la phase 2 (vitesse de nucléation et croissance) via $\Delta pH/\Delta t$ (unité de pH/h)

EMF SiO ₂	SANS	AVEC	VARIATION
SANS	3,85E-02	2,85E-01	640%
AVEC	9,27E-03	2,08E-02	124%
VARIATION	-76%	-93%	

3.3.7.5. Comparaison des polymorphismes observés

Il est possible de comparer le polymorphisme obtenu ainsi que la taille des cristaux (annexe 18 et tableau XXII).

Dans chaque situation, la calcite, polymorphe le plus stable, est présente.

En présence du champ, il y a également présence de la forme aragonite. Des travaux ont mis en évidence le rôle de ce polymorphe sous l'influence du champ électromagnétique et sa difficulté d'adhérer aux parois (89,91).

Avec la silice, on observe une forme amorphe majoritaire qui n'a pas pu être identifiée. Il pourrait s'agir de carbonate de calcium sous forme amorphe (114).

Tableau XXII - Comparaison du polymorphisme et de la taille des cristaux

EMF SiO ₂	SANS	AVEC
SANS	Calcite .10-20 μ m	Calcite + Aragonite .5-10 μ m
AVEC	Amorphe <1 μ m	Calcite + Aragonite+ Amorphe .20-50 μ m

3.3.8. Discussion et perspectives

Au vu de l'ensemble des résultats, le champ électromagnétique a bien un effet sur la précipitation du carbonate de calcium. Les résultats confirment les théories qui avaient déjà été émises, à savoir que le champ favorisait la phase de croissance cristalline (phases 2 et 3). Malgré les incertitudes de mesures, l'étude validerait également que le champ ralentit la nucléation (phase 1), et donc la nucléation de surface qui est au démarrage des premiers germes au niveau des parois. Le fait de retrouver de l'aragonite en présence de champ, propose une éventuelle influence sur le polymorphisme du milieu.

La silice possède elle aussi un effet sur la précipitation du carbonate de calcium. Les résultats montrent que la silice ralentit l'ensemble des phases de la cristallisation. Il semblerait que ce milieu développe une forme amorphe assimilable à du carbonate de calcium amorphe.

Malgré les mesures prises pour être le plus rigoureux possible dans le protocole opératoire, il est retrouvé des incertitudes liées à la mesure, importantes pour les phases 1 et 3 entre les expériences ayant les mêmes conditions opératoires (1-2 et 3-4). Pour diminuer ces écarts, il serait intéressant de refaire d'autres expériences pour évaluer la reproductibilité du protocole opératoire et utiliser des outils statistiques afin de confirmer la validité des résultats. De plus, des grandeurs telles que la composition de l'eau, les ondes peuvent influencer le champ. En ce qui concerne ce dernier, des précautions ont déjà été prises (enveloppe en aluminium) mais peut-être pas assez avec la présence des ordinateurs, wifi et portables à proximité. Cependant, après une expérience avec champ, il est aussi important de prendre en compte la durée de la mémoire magnétique de l'installation qui peut peut-être fausser les résultats obtenus sans champ. Il serait donc nécessaire d'attendre un délai avant d'utiliser de nouveau l'installation pour des expériences sans champ.

En effectuant le suivi du pH et de la conductivité au cours du temps, il est constaté que la conductivité ne cesse de diminuer et que le pH croît dans une première phase puis décroît dans une seconde pour croître à nouveau dans la troisième. La question qui se pose alors est : quelle va être l'allure de la courbe de pH si l'expérience durait plus longtemps ? Différentes hypothèses peuvent être suggérées comme le fait qu'un plateau soit enfin atteint ou encore que la courbe présente une allure périodique. Pour le vérifier, il serait intéressant de réaliser des expériences sur plusieurs jours voire semaines.

De plus l'analyse au MEB laisse supposer que la taille des cristaux diminuerait en présence du champ. Cette hypothèse pourrait être confirmée, si une étude sur la distribution granulométrique pouvait être réalisée. Enfin la présence d'une phase amorphe, qui pourrait être du carbonate de calcium amorphe (CCA), doit être confirmée. Une microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (EDX) associée au MEB, peut permettre de vérifier la présence ou non de calcium dans cette substance amorphe ou si celle-ci est d'une tout autre nature (organique). Si cette présence est démontrée, la méthode de Diffraction des rayons X (DRX) pourrait être réalisée afin d'identifier la présence de structures cristallines ou non et donc conclure sur la présence de CCA. Dans cette étude, l'EDX-MEB était malheureusement en panne lors des essais ce qui ne nous a pas permis de statuer sur l'origine de cette forme amorphe.

CONCLUSION

L'eau est ainsi la ressource primordiale à la vie qu'il faut préserver. En industrie pharmaceutique, l'eau potable est à l'origine des différentes qualités d'eau exigées par les pharmacopées pour la fabrication des médicaments (Eau purifié, EPPI, Eau pour dialyse...). Afin de répondre à ces exigences, l'eau potable doit subir une étape de prétraitement puis un traitement. L'industriel est libre de créer sa filière de traitement en associant différentes technologies (RO, EDI, distillateurs...) à sa convenance tant que les normes microbiologiques et physico-chimiques sont respectées. Une des préoccupations des industriels reste l'entartrage qui dégrade rapidement les installations s'il n'est pas traité.

L'objectif de cette thèse était de présenter l'influence d'un champ électromagnétique, une alternative aux traitements chimiques habituellement rencontrés pour limiter l'entartrage. Pour cela, il s'agissait d'étudier l'influence du champ électromagnétique émis par un dispositif commercial sur la précipitation du carbonate de calcium. Pour le mettre en évidence, il a tout d'abord été réalisé une étude bibliographique afin de connaître l'état des recherches et de définir par la suite des protocoles d'expériences et des conditions opératoires pertinents. Malgré un effet visible, les études et hypothèses émises pour définir l'influence d'un champ électromagnétique sur le phénomène de cristallisation restent assez controversées.

En ce qui concerne les expériences menées dans le cadre de cette étude, les résultats obtenus témoignent d'un effet du champ ou encore de la silice comme potentiel vecteur de ce champ. Les effets sont notables sur la phase 2 (durée, cinétiques du pH et de la conductivité) ou encore le degré de sursaturation et le polymorphisme. On peut noter, en présence d'un champ électromagnétique, mais cela demande encore confirmation :

- Une nucléation plus faible, donc a priori moins de nucléation de surface qui est à l'origine des premiers germes formés sur paroi, et donc de l'entartrage ;
- Une croissance favorisée, qui consommera une grande partie de la sursaturation au sein de la solution ;
- Une formation d'aragonite en présence d'un champ, sous forme d'aiguilles, qui sont bien moins incrustantes que la calcite (dixit la littérature), et qui limiteraient l'entartrage.

Malgré les expériences menées avec des résultats dans l'ensemble significatifs et un effet avéré sur la précipitation du carbonate de calcium, il n'est pas encore possible de confirmer à 100% ces généralités au phénomène.

Il faudrait effectuer plus d'expériences avec les mêmes paramètres opératoires et avec de nouvelles conditions comme la durée de l'expérience qui pourrait être augmentée ou encore testée avec différentes natures d'eau (différentes duretés).

Ce système, s'il était mieux compris, offrirait davantage d'intérêts dans le traitement des eaux. En effet de nombreux articles citent aussi une influence du champ sur le biofilm empêchant ainsi le développement microbologique sans l'utilisation de produit désinfectant. Certains

scientifiques se sont intéressés à cette propriété « antimicrobienne » pour l'appliquer dans le domaine agroalimentaire afin de diminuer les quantités d'antibiotiques administrées au bétail. Mais tout comme l'action du champ électromagnétique sur l'entartrage, l'effet sur le biofilm reste très controversé et demande encore des éléments de compréhension

Des avancées significatives dans ce domaine permettraient d'envisager de nombreuses applications dans le domaine médical, afin de conserver une bonne qualité d'eau et d'éviter les phénomènes d'entartrage.

Il en est de même sur les effets du champ électromagnétique sur la santé. Etant de plus en plus entouré par des ondes électromagnétiques, aucune étude n'a prouvé qu'il n'y avait aucun risque à l'usage de ce système dans notre quotidien.

Dans une démarche économique et de développement durable, les industriels cherchent à optimiser les procédés utilisés et privilégier de nouvelles alternatives plus respectueuses de l'environnement.

Le champ électromagnétique paraît une nouvelle alternative intéressante aux traitements chimiques utilisés usuellement contre l'entartrage.

A travers l'étude présentée, l'effet sur l'entartrage est démontré mais nécessite encore des explications sur son mécanisme.

Tant que ce phénomène n'est pas encore clarifié, son utilisation semble complexe au niveau du prétraitement des eaux potables pour obtenir les eaux à usage pharmaceutique.

Cependant, ce procédé peut être une alternative envisageable dans les étapes de potabilisation de l'eau pour prévenir de l'entartrage des canalisations et des équipements.

De nouvelles technologies comme les procédés de microélectrolyses ou ultrasoniques mériteraient également d'être étudiées afin de développer leur intérêt dans la lutte contre l'entartrage.

ANNEXE 1

Comparaison entre les eaux de surface et les eaux souterraines (5)

CARACTERISTIQUE	EAUX DE SURFACE	EAUX SOUTERRAINES
Température	Variable suivant saison	Relativement constante
Turbidité, MES (vraies ou colloïdales)	Variable, parfois élevée	Faible ou nulle (sauf en terrain karstique)
Couleur	Liée surtout aux MES (argiles, algues ...) sauf dans les eaux très douces et acides (acides humiques)	Liée surtout aux matières en solution (acides humiques) ou due à une précipitation (Fe-Mn)
Goût et odeurs	Fréquents	Rares (sauf H ₂ S)
Minéralisation globale	Variable en fonction des terrains, des précipitations, des rejets ...)	Sensiblement constante, en général, nettement plus élevée que dans les eaux de surface de la même région
Fe et Mn divalents (à l'état dissous)	Généralement absents, sauf en profondeur des pièces d'eau en état d'eutrophisation	Généralement présents
CO ₂ agressif	Généralement absent	Souvent présent en grande quantité
O ₂ dissous	Le plus souvent au voisinage de la saturation : absent dans le cas d'eaux très polluées	Absent la plupart du temps
H ₂ S	Généralement absent	Souvent présent
NH ₄	Présent seulement dans les eaux polluées	Présent fréquemment sans être un indice systématique de pollution bactérienne
Nitrates	Peu abondants en général	Teneur parfois élevée
Silice	Teneur en général modérée	Teneur souvent élevée
Micropolluants minéraux et organiques	Présents dans les eaux de pays industrialisés, mais susceptibles de disparaître rapidement après suppression de la source	Généralement absent, mais une pollution accidentelle subsiste beaucoup plus longtemps
Solvants chlorés	Rarement présents	Peuvent être présents
Éléments vivants	Bactéries (dont certaines pathogènes), virus, plancton (animal et végétal)	Ferrobactéries et sulfatoréductrices fréquentes
Caractère eutrophe	Possible : accentué par des températures élevées	Non

ANNEXE 2

Principales maladies hydriques (115)

Type	Maladie	Cause	Contamination	Conséquence	Symptômes	Traitement Préventif	Traitement Curatif
Maladies liées à une toxicité	Arsénicisme	Apport élevé en arsenic sur longue période	Présence d'arsenic dans l'eau de boisson	Toxicité cellulaire	Ulcération du septum nasal, dermatite, irritation des voies respiratoires, hyperpigmentation, dyspnée, asthénie, érythème, douleur abdominale, diarrhée, nausée, vomissement	Aucun	Injection de dimercaprol associé à la butacaine (BAL®)
	Fluorose	Apport excessif en fluor sur une courte ou longue période	Présence de fluor dans l'eau de boisson	Trouble dentaire	Effet sur les dents (tâches, trous) Problèmes osseux (raideur, douleur)	Aucun	Aucun
	Méthémoglobinémie	Apport excessif en nitrate sur une courte ou longue période	Présence de nitrates dans l'eau de boisson	Toxicité cellulaire (hémoglobine)	Troubles respiratoires, vomissements et diarrhées	Aucun	Injection de bleu de méthylène
	Saturnisme	Apport excessif en plomb sur une courte ou longue période	Présence de plomb dans l'eau de boisson	Toxicité cellulaire	Fatigue, hypertension, néphropathie, encéphalopathie, paralysie, tremblement, anémie, douleur abdominale, constipation, anorexie, et insomnie	Aucun	Injection de dimercaprol associé à la butacaine (BAL®), L'EDTA calcique
Maladies parasitaires	Amœbose, ou Amibiase	Parasite protozoaire : <i>Entamoeba histolytica</i>	Oro-fécale : Ingestion des kystes présent dans l'eau ou nourriture souillée	Infection tractus gastro-intestinal	Diarrhée, douleurs abdominales, hémorragie, tumeurs inflammatoires parasitaires	Assainissement, hygiène alimentaire et personnelle	5-nitro-imidazolés : métronidazole (FLAGYL®), tinidazole((FASIGYNE®), ornidazole (TIBERAL®) et secnidazole (SECNOL®)
	Bilharziose ou Schistosomiase	Ver parasite hémaphysome schistosome : <i>S.haematobium</i> , <i>S. intercalatum</i> , <i>S. japonicum</i> , <i>S. mekongi</i> et <i>S. mansoni</i>	Pénétration cutanée des larves présent dans l'eau souillée	Infection des tissus hépatique par formation de granulome	Éruptions ou démangeaisons cutanées, douleurs abdominale, fièvre, toux, diarrhée, hépatosplénomégalie	Assainissement, hygiène alimentaire et personnelle	Praziquantel (BILTRICIDE®)
	Cryptosporidiose	Parasite protozoaire du genre <i>Cryptosporidium</i> : <i>C. hominis</i> et <i>C. parvum</i>	Oro-fécale par la consommation de boissons ou d'aliments souillés.	Infection intestinale	Diarrhée, ictère, fièvre, nausée, vomissement, déshydratation et Ascite	Assainissement, hygiène alimentaire et personnelle	Aucun
	Dracunculose ou Filariose de Médine	Ver parasite : ver de Guinée, ou <i>Dracunculus medinensis</i> .	Ingestion de crustacés microscopiques, les Cyclops, vivant dans l'eau stagnante	Inflammation cutanée	Myalgie, fièvre, nausée, vomissement, prurit et urticaire allergique	Filtration	Exérèse chirurgicale
	Giardiase ou Giardiose, ou lambliaise	Parasite protozoaire flagellé : <i>Giardia duodenalis</i> (<i>G. lamblia</i> , <i>G. intestinalis</i>)	Zoonose Ingestion des kystes présent dans l'eau ou nourriture souillée	Infection tractus gastro-intestinal	Diarrhée, crampes abdominales, nausées, vomissements, asthénie et perte de poids	Assainissement, hygiène alimentaire et personnelle	5-nitro-imidazolés : métronidazole (FLAGYL®), tinidazole (FASIGYNE®) et secnidazole (SECNOL®)

Type	Maladie	Cause	Contamination	Conséquence	Symptômes	Traitement Préventif	Traitement Curatif
Maladies véhiculées par des vecteurs se développant dans l'eau	Dengue et dengue hémorragique	Virus : Flavivirus 4 sérotypes (DENV-1, DENV-2, DENV-3 et DENV-4)	Piqûre de moustique vecteur du genre <i>Aedes</i>	Syndrome grippal	Fatigue, céphalée, arthralgie, myalgie, nausée, adénopathie, vomissement hépatomégalie	Pas de vaccin Moustiquaires, vêtements à manches longues et produits répulsifs	Aucun
	Encéphalite japonaise	Virus : Flavivirus	Piqûre de moustique vecteur du genre <i>Culex tritaeniorhynchus</i> et <i>Culex vishnui</i>	Infection des membranes enveloppant le cerveau	Forme bénigne : Fièvre, céphalées Forme grave : coma, crises convulsives, paralysie spastique	Vaccin Ixiaro® Moustiquaires, vêtements à manches longues et produits répulsifs	Aucun
	Filariose lymphatique	Ver parasite filaire : <i>Wuchereria bancrofti</i> , <i>Brugia malayi</i> et <i>Brugia timori</i>	Piqûre de moustique vecteur des genres <i>Anopheles</i> , <i>Culex</i> , <i>Aedes</i> et <i>Mansonia</i>	Infection des ganglions et du système lymphatique	Œdème, plaies, troubles circulatoires, éléphantiasis	Moustiquaires, vêtements à manches longues et produits répulsifs	Albendazole (ESKAZOL®, ZENTEL®), ivermectine (STROMEKTOL®), diéthylcarbamazine (NOTEZINE®)
	Onchocercose	Ver parasite filaire : <i>Onchocerca volvulus</i>	Piqûre d'une petite mouche noire, la simulie	Infection des yeux et de la peau	Démangeaisons cutanées, Lésions oculaires, cécité	Insecticide	Ivermectine (STROMEKTOL®)
	Paludisme ou Malaria ou Fièvre des marais	Parasites du genre <i>Plasmodium</i> : <i>P. falciparum</i> , <i>P. vivax</i> , <i>P. ovale</i> , <i>P. malariae</i>	Piqûre de moustique vecteur du genre <i>anophèle</i>	Infection des cellules hépatiques et colonisation des hématies	Fièvre intermittente, fièvre périodique, hépatomégalie, anémie, splénomégalie et ictère	Pas de vaccin Moustiquaires, vêtements à manches longues et produits répulsifs	Aucun
Maladies infectieuses	Choléra	Bactérie : <i>Vibrio cholerae</i> , ou bacille virgule	Oro-fécale par la consommation de boissons ou d'aliments souillés.	Infection intestinale aiguë	Diarrhée, vomissement, déshydratation, spasme, hypotension artérielle, oligurie et cyanose	Assainissement, hygiène alimentaire et personnelle	Sels de réhydratation orale
	Diarrhée du voyageur ou turista	Bactérie (80% des cas) : <i>Escherichia coli</i> ou virus, parasites	Oro-fécale par la consommation de boissons ou d'aliments souillés.	Infection gastro-entérique aiguë	Diarrhée, fatigue, douleurs et crampes abdominales, nausées, vomissements ou malaises	Assainissement, hygiène alimentaire et personnelle	Réhydratations
	Fièvres typhoïde et paratyphoïde	Bactéries : <i>Salmonella typhi</i> ou <i>Salmonella paratyphi</i> A, B, C	Oro-fécale par la consommation de boissons ou d'aliments souillés.	Infection des voies intestinales et du courant sanguin	Fièvre, fatigue, céphalée, constipation, rash, bradycardie, hémorragie digestive, perforation intestinale, insomnie, distension abdominale, hépatomégalie et splénomégalie	Vaccin contre la fièvre typhoïde (Tyavax®, Typhim Vi®) Assainissement, hygiène alimentaire et personnelle	Antibiothérapie aux fluoroquinolones (ex : ciprofloxacine, ofloxacine)
	Hépatite A et E	Virus de l'hépatite A Virus de l'hépatite E	Oro-fécale par la consommation de boissons ou d'aliments souillés.	Maladie infectieuse aiguë du foie	Fièvre, céphalées, nausées ou vomissements, diarrhées ou constipations, hépatomégalie, ictère	Vaccin contre l'hépatite A (Tyavax®) Assainissement, hygiène alimentaire et personnelle	Aucun
	Leptospirose	Bactérie : <i>Leptospira spp</i>	Anthropozoonoses Ingestion d'urine par la consommation de boissons ou d'aliments souillés	Pénétration cutanée ou muqueuse Infection dans tous les tissus	Fièvre, myalgie, céphalée, insuffisance rénale, myocardite, rash et coagulation intravasculaire disséminée	Vaccin contre la leptospirose (Spirolept®) Assainissement, hygiène alimentaire et personnelle	Antibiothérapie (amoxicilline, céphalosporine et cyclines)
	Salmonellose	Bactéries : <i>Salmonella enterica</i> , <i>bongori</i> et <i>subterranea</i> (entérobactéries)	Oro-fécale par la consommation de boissons ou d'aliments souillés	Infection des voies intestinales et du courant sanguin	Douleur abdominale, frissons, diarrhée, fièvre et vomissement	Assainissement, hygiène alimentaire et personnelle	Réhydratations

ANNEXE 3

Tableau comparatif des normes de l'UE et de l'OMS concernant l'eau potable (116)

PARAMETRES	NORMES DE L'OMS	NORMES DE L'UE
Date de création	1993	1998
Matières en suspension	Pas de lignes directrices	Non mentionnées
DCO	Pas de lignes directrices	Non mentionnée
DBO	Pas de lignes directrices	Non mentionnée
Pouvoir oxydant	NA	5.0 mg/L O ₂
Graisse/huiles	Pas de lignes directrices	Non mentionnées
Turbidité	Pas de lignes directrices ⁽¹⁾	Non mentionnée
pH	Pas de lignes directrices ⁽²⁾	Non mentionnée
Conductivité	250 µS/cm	250 µS/cm
Couleur	Pas de lignes directrices ⁽³⁾	Non mentionnée
Oxygène dissous	Pas de lignes directrices ⁽⁴⁾	Non mentionnée
Dureté	Pas de lignes directrices ⁽⁵⁾	Non mentionnée
Conductivité électrique	Pas de lignes directrices	Non mentionnée
CATIONS		
Aluminium (Al)	0.2 mg/L	0.2 mg/L
Ammoniac (NH ₄)	Pas de lignes directrices	0.50 mg/L
Antimoine (Sb)	0.005 mg/L	0.005 mg/L
Arsenic (As)	0.01 mg/L	0.01 mg/L
Baryum (Ba)	0.3 mg/L	Non mentionnée
Beryllium (Be)	Pas de lignes directrices	Non mentionnée
Bore (B)	0.3 mg/L	0.001 mg/L
Brome (Br)	Pas de lignes directrices	0.01 mg/L
Cadmium (Cd)	0.003 mg/L	0.005 mg/L
Chrome (Cr)	0.05 mg/L	0.05 mg/L
Cuivre (Cu)	2.0 mg/L	2.0 mg/L
Fer (Fe)	Pas de lignes directrices ⁽⁶⁾	0.2mg/L
Plomb (Pb)	0.01 mg/L	0.01 mg/L
Manganèse (Mn)	0.5 mg/L	0.05 mg/L
Mercure (Hg)	0.001 mg/L	0.001 mg/L
Molybdène (Mo)	0.07 mg/L	Non mentionnée
Nickel (Ni)	0.02 mg/L	0.02 mg/L
Azote (total N)	50 mg/L	Non mentionnée
Sélénium (Se)	0.01 mg/L	0.01 mg/L
Argent (Ag)	Pas de lignes directrices	Non mentionnée
Sodium (Na)	200 mg/L	200 mg/L
Etain (Sn) inorganique	Pas de lignes directrices	Non mentionnée

Uranium (U)	1.4 mg/L	Non mentionnée
Zinc (Zn)	3 mg/L	Non mentionnée
ANIONS		
Chlorure (Cl)	250 mg/L	250 mg/L
Cyanure (CN)	0.07 mg/L	0.05 mg/L
Fluorure (F)	1.5 mg/L	1.5 mg/L
Sulfate (SO ₄)	500 mg/L	250 mg/L
Nitrate (NO ₃)	(voir azote)	50 mg/L
Nitrite (NO ₂)	(voir azote)	0.50 mg/L
PARAMETRES MICROBIOLOGIQUES		
<i>Escherichia coli</i>	Non mentionnée	0 in 250 mL
Enterococci	Non mentionnée	0 in 250 mL
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Non mentionnée	0 in 250 mL
<i>Clostridium perfringens</i>	Non mentionnée	0 in 100 mL
Bactérie coliforme	Non mentionnée	0 in 100 mL
Nombre de colonie à 22°C	Non mentionnée	100/mL
Nombre de colonie à 37°C	Non mentionnée	20/mL
AUTRES PARAMETRES		
Acrylamide	Non mentionnée	0.0001 mg/L
Benzène (C ₆ H ₆)	Non mentionnée	0.001 mg/L
Benzo(a)pyrène	Non mentionnée	0.00001 mg/L
Dioxyde de chlore (ClO ₂)	0.4 mg/L	Non mentionnée
1,2-dichloroéthane	Non mentionnée	0.003 mg/L
Epichlorhydrine	Non mentionnée	0.0001 mg/L
Pesticides	Non mentionnée	0.0001 mg/L
Pesticides - Totaux	Non mentionnée	0.0005 mg/L
PAHs	Non mentionnée	0.0001 mg/L
Tetrachloroéthène	Non mentionnée	0.01 mg/L
Trichloroéthène	Non mentionnée	0.01 mg/L
Trihalométhanes	Non mentionnée	0.1 mg/L
Tritium (H3)	Non mentionnée	100 Bq/L
Chlorure de vinyle	Non mentionnée	0.0005 mg/L

(1) Valeur souhaitée : < 5 UTN

(2) Valeur souhaitée : 6.5-8.5

(3) Valeur souhaitée : 15 mg/L Pt-Co

(4) Valeur souhaitée : < 75% de la concentration de saturation

(5) Valeur souhaitée : 150-500 mg/L

(6) Valeur souhaitée : 0,3 mg/L

ANNEXE 4

Pharmacopées européenne, américaine et japonaise sur l'eau purifiée en vrac (EPUv)(16–19,21,36)

PHARMACOPEE	EUROPEENNE (EU)	AMERICAINE (USP)	JAPONAISE (JP)
VERSION	10	43	17
Mode de production	Toutes les techniques sont autorisées	Toutes les techniques sont autorisées	Echange d'ions, distillation, Osmose inverse, ultrafiltration Combinaison de ces procédés
Eau d'alimentation	Eau destinée à la consommation humaine selon directive n° 98/83/CE	Eau potable selon 40 CFR, part 141 (US-EPA) ou selon EU, JP autorités ou WHO Drinking water guideline	Eau potable selon monographie de la pharmacopée japonaise
Aspect	Liquide limpide et incolore	N/A	Liquide limpide, insipide, inodore et incolore
Carbone organique total (COT)	≤ 0,50 mg/L	≤ 0,50 mg/L	N/A
Substances oxydables au Permanganate de potassium (KMnO ₄)	Coloration légèrement rose	N/A	Persistance couleur rouge
Conductivité à 20°C	≤ 4,3 µS/cm	≤ 1,1 µS/cm	≤ 1,1 µS/cm
Conductivité à 25°C	≤ 5,1 µS/cm	≤ 1,3 µS/cm	≤ 1,3 µS/cm
Métaux lourds	≤ 0,1 ppm (0,1 mg/L)	N/A	Testé par colorimétrie Indétectable
Ammonium (NH ₄ ⁺)	≤ 0,2 ppm (0,2 mg/L)	N/A	0,05 mg/L
Aluminium (Al ³⁺)	≤ 10 ppb (0,01 mg/L)	≤ 0,01 mg/L	N/A
Chlore total disponible	≤ 0,1 ppm (0,1 mg/L)	≤ 0,1 mg/L	N/A
Chlorure (Cl ⁻)	≤ 0,5 ppm (0,5 mg/L)	≤ 0,5 mg/L	Pas de précipité avec AgNO ₃ : Indétectable
Cuivre (Cu ²⁺)	N/A	≤ 0,1 mg/L	N/A
Fluorure (F ⁻)	≤ 0,2 ppm (0,2 mg/L)	≤ 0,2 mg/L	N/A
Plomb (Pb ²⁺)	N/A	≤ 0,005 mg/L	N/A
Nitrate (NO ₃ ⁻)	≤ 0,2 ppm (0,2 mg/L)	≤ 2 mg/L	Testé par colorimétrie Indétectable
Sulfate (SO ₄ ²⁻)	≤ 50 ppm (50 mg/L)	≤ 100 mg/L	Pas de précipité avec BaCl ₂ : Indétectable
Zinc (Zn ²⁺)	≤ 0,1 ppm (0,1 mg/L)	≤ 0,1 mg/L	N/A
Calcium (Ca ²⁺)	≤ 2 ppm (2 mg/L)	≤ 2 mg/L	N/A
Magnésium (Mg ²⁺)	≤ 2 ppm (2 mg/L)	≤ 4 mg/L	N/A
Potassium (K ⁺)	≤ 2 ppm (2 mg/L)	≤ 8 mg/L	N/A
Sodium (Na ⁺)	≤ 50 ppm (50 mg/L)	≤ 70 mg/L	N/A
Antimoine (Sb ³⁺)	N/A	≤ 0,006 mg/L	N/A
Arsenic (As ³⁺)	N/A	≤ 0,005 mg/L	N/A
Baryum (Ba ²⁺)	N/A	≤ 0,1 mg/L	N/A
Béryllium (Be ²⁺)	N/A	≤ 0,0004 mg/L	N/A
Cadmium (Cd ²⁺)	N/A	0,001 mg/L	N/A
Chrome (Cr ²⁺)	N/A	≤ 0,014 mg/L	N/A
Mercurure (Hg ²⁺)	≤ 0,001 ppm (0,001 mg/L)	≤ 0,0002 mg/L	N/A
Sélénium (Se)	N/A	≤ 0,09 mg/L	N/A
Argent (Ag ⁺)	N/A	≤ 0,005 mg/L	N/A
Thallium (Tl ⁺)	N/A	≤ 0,002 mg/L	N/A
pH	Testé par indicateurs colorés	N/A	Testé par indicateurs colorés
Résidus secs	≤ 0,001 %	N/A	≤ 1,0 mg/100 mL
Endotoxines bactériennes	< 0,25 UI/mL	< 0,25 UI/mL	N/A
Dénombrement des germes aérobies totaux (DGAT)	100 UFC/mL	100 UFC/mL	100 UFC/mL
Pseudomonas aeruginosa	N/A	Indétectable	N/A

Concentrations maximum supplémentaires si l'EPUv est destinée à des préparations pour dialyse

ANNEXE 5

*Pharmacopées européenne, américaine et japonaise sur l'eau pour préparations injectables vrac
(EPPIV)(18,19,21-23,36)*

PHARMACOPEE	EUROPEENNE (EU)	AMERICAINE (USP)	JAPONAISE (JP)
VERSION	10	43	17
Mode de production	Production exclusivement par distillation	Distillation ou procédés équivalents ou supérieurs en termes d'abattement des endotoxines et de micro-organismes	Distillation, RO/UF (Seulement si source = PW) Combinaison de ces procédés
Eau d'alimentation	Eau destinée à la consommation humaine selon directive n° 98/83/CE Eau purifiée	Eau potable selon 40 CFR, part 141 (US-EPA) ou selon EU, JP autorités ou WHO Drinking water guideline	Eau potable selon monographie de la pharmacopée japonaise Eau purifiée d'après JP si procédé RO/UF
Aspect	Liquide limpide et incolore	N/A	N/A
Carbone organique total (COT)	≤ 0,50 mg/L	≤ 0,50 mg/L	≤ 0,50 mg/L (test si RO/UF)
Substances oxydables au Permanganate de potassium (KMnO ₄)	Coloration légèrement rose	N/A	Persistance couleur rouge
Conductivité à 20°C	≤ 1,1 µS/cm	≤ 1,1 µS/cm	≤ 1,1 µS/cm
Conductivité à 25°C	≤ 1,3 µS/cm	≤ 1,3 µS/cm	≤ 1,3 µS/cm
Métaux lourds	≤ 0,1 ppm (0,1 mg/L)	N/A	Testé par colorimétrie Indétectable
Ammonium (NH ₄ ⁺)	≤ 0,2 ppm (0,2 mg/L)	N/A	0,05 mg/L
Aluminium (Al)	≤ 10 ppb (0,01 mg/L)	≤ 0,01 mg/L	N/A
Chlore total disponible	≤ 0,1 ppm (0,1 mg/L)	≤ 0,1 mg/L	N/A
Chlorure (Cl ⁻)	≤ 0,5 ppm (0,5 mg/L)	≤ 0,5 mg/L	Pas de précipité avec AgNO ₃ : Indétectable
Cuivre (Cu ²⁺)	N/A	≤ 0,1 mg/L	N/A
Fluorure (F ⁻)	≤ 0,2 ppm (0,2 mg/L)	≤ 0,2 mg/L	N/A
Plomb (Pb ²⁺)	N/A	≤ 0,005 mg/L	N/A
Nitrate (NO ₃ ⁻)	≤ 0,2 ppm (0,2 mg/L)	≤ 2 mg/L	Testé par colorimétrie Indétectable
Sulfate (SO ₄ ²⁻)	≤ 50 ppm (50 mg/L)	≤ 100 mg/L	Pas de précipité avec BaCl ₂ : Indétectable
Zinc (Zn ²⁺)	≤ 0,1 ppm (0,1 mg/L)	≤ 0,1 mg/L	N/A
Calcium (Ca ²⁺)	≤ 2 ppm (2 mg/L)	≤ 2 mg/L	N/A
Magnésium (Mg ²⁺)	≤ 2 ppm (2 mg/L)	≤ 4 mg/L	N/A
Potassium (K ⁺)	≤ 2 ppm (2 mg/L)	≤ 8 mg/L	N/A
Sodium (Na ⁺)	≤ 50 ppm (50 mg/L)	≤ 70 mg/L	N/A
Antimoine (Sb ³⁺)	N/A	≤ 0,006 mg/L	N/A
Arsenic (As ³⁺)	N/A	≤ 0,005 mg/L	N/A
Baryum (Ba ²⁺)	N/A	≤ 0,1 mg/L	N/A
Béryllium (Be ²⁺)	N/A	≤ 0,0004 mg/L	N/A
Cadmium (Cd ²⁺)	N/A	0,001 mg/L	N/A
Chrome (Cr ²⁺)	N/A	≤ 0,014 mg/L	N/A
Mercurure (Hg ²⁺)	≤ 0,001 ppm (0,001 mg/L)	≤ 0,0002 mg/L	N/A
Sélénium (Se)	N/A	≤ 0,09 mg/L	N/A
Argent (Ag ⁺)	N/A	≤ 0,005 mg/L	N/A
Thallium (Tl ⁺)	N/A	≤ 0,002 mg/L	N/A
pH	Testé par indicateurs colorés	N/A	Testé par indicateurs colorés
Résidu à l'évaporation	≤ 0,004%	N/A	≤ 1,0 mg/100 mL
Endotoxines bactériennes	< 0,25 UI/mL	< 0,25 UI/mL	< 0,25 UI/mL
Dénombrement des germes aérobies totaux (DGAT)	10 UFC/100mL	10 UFC/100 mL	10 UFC/100mL
Pseudomonas aeruginosa	N/A	Indétectable	N/A

Concentrations maximum supplémentaires si l'EPPIV est destinée à des préparations pour dialyse

ANNEXE 6

Classification des eaux thermales et de leurs usages

CATEGORIE	CONSTITUANT MAJORITAIRE	SOUS CATEGORIE	COMPOSITION	PARTICULARITE	INDICATIONS THERAPEUTIQUES	EXEMPLES DE SOURCES	INDICATIONS
Eaux sulfurées	Riche en ions sulfures	Sodique (pyrénéen)	Sodium Silice soluble Fluor	pH : basique (8 à 10) Température : 30 à 65°C	Maladies des voies respiratoires (rhinites, asthme, bronchite) et otites	Luchon	Utilisée à des fins thérapeutiques uniquement Non embouteillée
		Calcique	Calcium	pH : basique (7 à 8) Température : froide		Uriage Enghien	
Eaux sulfatées	Riche en ions sulfates	Sodique	Sodium Magnésium Strontium (10 à 15 mg/l)	-	Maladies urinaires et rénales Maladies métaboliques	Néris-les-Bains Montmirail	Utilisée à des fins thérapeutiques Embouteillée
		Calcique	Calcium Magnésium Strontium (10 à 15 mg/l)	-		Vittel, Contrexville	
		Mixte	Calcium, Sodium Magnésium Strontium (10 à 15 mg/l)	-		Brides	
Eaux Chlorurées Sodiques (eaux salines)	Riche en ions chlorure de sodium	« Fortes » Froides	Chlorure de sodium (proche de la saturation 300g/l)	pH : acide Température : froide Très corrosives vis à vis des métaux	Troubles du développement Enurésie	Balaruc-les-Bains	Utilisée à des fins thérapeutiques uniquement Non embouteillée
		« Faibles » Chaudes	Chlorure de sodium (quelque g/l)	pH : acide Température : chaude Très corrosives vis à vis des métaux			
Eaux Bicarbonatées « gazeuses »	Riche en ions hydrogénocarbonates (plus de 600 mg/l)	Sodique	Sodium Fluor, Silice, Arsenic	pH : acide Température : chaude	Maladies métaboliques Maladies rhumatologiques	Vichy	Utilisée à des fins thérapeutiques Embouteillée
	Riche en dioxyde de carbone libre en excès (plus de 250 mg/l)	Calcique	Calcium Fluor, Silice, Arsenic		Maladies gastro-intestinales Maladies hépatobiliaires Maladies dermatologique	Alet Avène	
		Mixte	Bicarbonate Calcium, Sodium Fluor, Silice, Arsenic		Maladies cardio-vasculaire	Bains-les-Bains	
Eaux faiblement minéralisées « oligominérales »	Pas d'éléments Tous inférieurs à 500mg/l	Cuivre	Trace (quelque µg/l)	-	Dermatologies	Saint-Christau	Utilisée à des fins thérapeutiques uniquement Non embouteillée
		Sélénium	Trace (quelque µg/l)	-	Dermatologies	La Roche-Posay	
		Arsenic	Trace (quelque µg/l)	-	Maladie ORL et respiratoire	Le Mont-Dore La Bouboule	
		Autres : zinc, lithium, bore, uranium, radium, béryllium, vanadium	Trace (quelque µg/l)	-	Dermatologies Affections psychosomatiques	Saujon (lithium)	
Eaux Ferrugineuses	Riche en ions ferreux (Fe ²⁺) (0,5 et 20 mg/l)	-	Manganèse	-	Anémies	Amnéville Spa	Utilisée à des fins thérapeutiques Embouteillée mais traitement pour éliminer le fer

ANNEXE 7

Mentions d'étiquetage d'une EMN conditionnée (41)

MENTION	ELEMENT CONCERNE	TENEUR
« Très faiblement minéralisée »	Sels minéraux	< 50 mg/L
« Faiblement minéralisée » ou « oligo-minérale »		< 500 mg/L
« Riche en sels minéraux »		> 1500 mg/L
« Bicarbonatée »	HCO ₃ ⁻	> 600 mg/L
« Sulfatée »	SO ₄ ⁻	> 200 mg/L
« Chlorurée »	Cl ⁻	> 200 mg/L
« Calciue »	Ca ²⁺	>150 mg/L
« Magnésienne »	Mg ²⁺	> 50 mg/L
« Fluorée »	F ⁻	> 1mg/L
« Ferrugineuse »	Fe ²⁺	> 1mg/L
« Acidulée »	CO ₂	> 250 mg/L
« Sodique »	Na ⁺	> 200 mg/L
« Pauvre en sodium »		< 20 mg/L
« Convient pour la préparation des aliments des nourrissons »	Exigences de qualité et mentions d'étiquetage relatives à l'alimentation des nourrissons	

ANNEXE 8

Mentions d'étiquetage d'une EMN conditionnée (41)

MICROBIOLOGIQUE	ECHANTILLON	LIMITE	LIEU DU PRELEVEMENT
Escherichia coli	250 mL	0	A l'émergence Au cours de la commercialisation
Entérocoques	250 mL	0	A l'émergence Au cours de la commercialisation
Pseudomonas aeruginosa	250 mL	0	A l'émergence Au cours de la commercialisation
Coliformes totaux	250 mL	0	A l'émergence Au cours de la commercialisation
Numération de germes aérobies revivifiables mesurés à 22°C	Nombre par mL	-	A l'émergence
		100	Au cours de la commercialisation
Numération de germes aérobies revivifiables mesurés à 37°C.		-	A l'émergence
		20	Au cours de la commercialisation
Microorganismes pathogènes : Cryptosporidium, Giardia, Legionella species et Legionella pneumophila.	Nombre par volume filtré	Non détectable	A l'émergence Au cours de la commercialisation

ANNEXE 9

Limites de qualité physico-chimique de l'eau minérale naturelle conditionnée ou distribuée en buvette publique (41)

PARAMETRES	LIMITES DE QUALITE	UNITES
Antimoine	5,0	µg/L
Arsenic total	10	µg/L
Baryum	1,0	mg/L
Bore	Pas de limite provisoirement.	mg/L
Cadmium	3,0	µg/L
Chrome	50	µg/L
Cuivre	1,0	mg/L
Cyanures	70	µg/L
Fluorures	5,0	mg/L
Plomb	10	µg/L
Manganèse.	500	µg/L
Mercure	1,0	µg/L
Nickel	20	µg/L
Nitrates.	50	mg/L
Nitrites	0,1	mg/L
Sélénium	10	µg/L

ANNEXE 10

Avantages et Inconvénients des principaux procédés de désinfection (13)

PROCEDE	MISE EN ŒUVRE	AVANTAGES	INCONVENIENTS
Chloration	L'OMS préconise une turbidité <0,5 NTU et un pH <8 pour désinfecter au chlore. Le résiduel de chlore libre doit être > 0,5 mg/L après 30 min de contact.	Action rémanente	Réaction avec les matières organiques et formation du trihalométhane (THM) nocif pour l'homme Si mal appliqué : ne détruit pas les virus Goût de l'eau
Ozonation	Destruction bactérienne à 99,9% : 0,1 à 0,2 mg/L d'ozone maintenu pendant 5 min Inactivation virale : concentration et temps plus importants	Action rémanente Si bien appliqué : détruit les virus et bactéries Oxydant à large spectre	Formation possible de bromates
Ultraviolets	Passage de l'eau à travers une chambre d'irradiation composée de plusieurs lampes d'UV avec une exposition minimale de 25 000 uWs/cm ² (selon la circulaire du 19/01/87 de la Direction Générale de la Santé)	Inhibition des microorganismes uniquement Qualité physico-chimique de l'eau en amont est inchangée (aucun additif)	Action non rémanente Impossible de réguler une lampe UV type basse pression

ANNEXE 11

Avantages et inconvénients des traitements à utiliser pour la production d'eau purifiée (40)

N°	TECHNIQUES	AVANTAGES	INCONVENIENTS
1	Distillateur thermocompression (TC)	Coût maintenance modéré Fonctionnement en discontinu possible sans pertes de qualité microbiologique et ionique	Investissement important
2	Osmoseurs en série (RO/RO)	La plus performante au niveau de l'élimination des matières organiques et microorganismes Meilleur rapport qualité prix / performances à l'investissement.	Insuffisante ou limite dans des cas de mauvaise qualité ionique d'eau potable Fonctionnement en continu pour assurer la meilleure qualité microbiologique
3*	Osmoseur suivi par l'électrodéionisation (RO/EDI)	La plus performante au niveau de l'élimination des matières inorganiques (ions)	Facilement contaminé par des microorganismes difficiles à éliminer Durée de vie des membranes d'EDI courte Coût maintenance et changement des membranes importants Fonctionnement en continu pour assurer la meilleure qualité microbiologique

* à proscrire sauf en cas d'impossibilité de la solution 1 ou 2

ANNEXE 12

Avantages et inconvénients des traitements à utiliser pour la production d'eau pour préparations injectables (40)

N°	TECHNIQUES	AVANTAGES	INCONVENIENTS
1	Distillateur thermocompression (TC)	Coût maintenance modéré Fonctionnement en discontinu possible sans pertes de qualité microbiologique et ionique	Investissement important
2	Distillateur multi effet	Fonctionnement en discontinu possible sans perte de qualité microbiologique et ionique	Coût maintenance modéré
3	2 Osmoseurs en série suivis par l'ultrafiltration (RO/RO/UF) OU Osmoseur suivi par l'électrodéionisation puis l'ultrafiltration (RO/EDI/UF)	La plus performante au niveau de l'élimination des matières organiques et microorganismes Faible coût investissement	Coût maintenance et changement des membranes importants Fonctionnement en continu pour assurer la meilleure qualité microbiologique

ANNEXE 13

Traitements autorisés pour les EMN destinées à être conditionnées ou distribuées en buvette

Traitement	Principe	Etape	Méthode	Rôle
Séparation des éléments instables par décantation ou filtration éventuellement précédée d'une oxygénation	Eliminer : Fer Souffre	<ul style="list-style-type: none"> - dégazage (si besoin) - oxydation des sels (ferreux, manganeux) avec un oxydant, air ou oxygène - séparation des particules insolubles par décantation-filtration - regazéification (si besoin) 	Aération/oxygénation	De l'air ou oxygène (préalablement filtré à 0,2 micromètre puis épuré par passage de charbon actif) oxyde l'ion ferreux qui précipite en milieu basique. D'autres éléments tels que l'arsenic co-précipite.
			Décantation ou filtration	Dans des bassins en béton (ou acier inoxydables) compartimentés et composés de chicanes pour faciliter la sédimentation. L'eau passe ensuite à travers des filtres (à sable ou membrane) pour éliminer les particules en suspension restantes
Séparation des composés du fer, du manganèse, du soufre et de l'arsenic, à l'aide d'air enrichi en ozone	Eliminer : Fer Manganèse Souffre Arsenic	<ul style="list-style-type: none"> - dégazage (si besoin) - oxydation des sels (ferreux, manganeux) avec un oxydant, ozone - séparation des particules insolubles par décantation-filtration - regazéification (si besoin) 	Ozonation	De l'ozone (souvent mélangé à de l'air) oxyde l'ion ferreux ou manganeux qui précipite en milieu basique. D'autres éléments tels que l'arsenic co-précipite.
			Décantation ou filtration	Dans des bassins en béton (ou acier inoxydables) compartimentés et composés de chicanes pour faciliter la sédimentation. L'eau passe ensuite à travers des filtres (à sable ou membrane) pour éliminer les particules en suspension restantes
Elimination de gaz carbonique libre	Eliminer le gaz carbonique pour obtenir une eau plate d'origine gazeuse	- recueil de gaz carbonique	Sous vide	Dégazage par la création d'un vide dans une tour d'extraction munie d'anneaux de rachig qui augmentent les surfaces d'échange
			Ruissellement	Dégazage par ruissellement sur des gradins inclinés dans une tour libérant le gaz en sur saturation
Incorporation ou réincorporation de gaz carbonique	Ajouter de gaz carbonique pour obtenir une eau gazéifiée	<ul style="list-style-type: none"> - recueil de gaz carbonique - ajout du carbonateur utilisé pour la dissolution du dioxyde de carbone - ajout du dioxyde de carbone naturel ou de synthèse 	Adjonction	Ajout de gaz carbonique dans une EMN non gazeuse. Ce gaz carbonique naturel ne provenant pas de la nappe ou du gisement permet la gazéification d'eau plate L'eau est commercialisée sous l'appellation « EMN avec adjonction de gaz carbonique »
			Réincorporation	Ajout de gaz carbonique dans une EMN déjà gazeuse permettant de restituer sa teneur initiale en CO ₂ . Pour celle dont la teneur est supérieure à l'eau de l'émergence, celle-ci est commercialisée sous l'appellation « EMN renforcée au gaz de la source »
Séparation de constituants indésirables	Eliminer : Arsenic Manganèse Fluor A envisager pour : Sélénium, Antimoine, Nickel, Uranium, Radium	<ul style="list-style-type: none"> - séparation des constituants indésirables avec l'utilisation d'un média-filtrant - polissage : opération finale de filtration (filtre à sable ou membrane) 	Adsorption sélective	Elimination de l'arsenic et du manganèse se réalise par adsorption sélective sur un support de filtration (sables ou autres médias) recouverts d'oxyde métallique. Utilisation de l'alumine activée de synthèse est utilisée dans le cadre de l'élimination des ions fluorures

ANNEXE 14

Caractérisation des eaux selon le pH

TEST	METHODE	RESULTAT
Test au marbre	Mise en contact de l'eau avec du marbre pulvérisé en excès dans un flacon fermé sous agitation dans un bain régulé à 20°C ou 25°C pendant 24 ou 48h. Comparaison pH, TAC et TH mesurés après filtration aux valeurs initiales	Valeurs à la fin du test > Valeurs initiales alors eau dite agressive Valeurs à la fin du test < Valeurs initiales alors eau dite entartrante Valeurs à la fin du test = Valeurs initiales alors eau dite à l'équilibre
Indice de Langelier (ou indice de saturation)	Calcul de la différence entre pH mesuré de l'eau et son pH _s , la valeur de pH obtenue à l'équilibre entre l'eau et le carbonate de calcium selon la formule : $I_s = \text{pH}_{\text{mesuré}} - \text{pH}_s$	$I_s < 0$ alors eau dite agressive ou corrosive $I_s > 0$ alors eau dite agressive ou incrustante
Indice de Larson	Calcul prenant en compte les concentrations des principaux anions présents dans l'eau en degré français selon la formule : $I_{La} = ([\text{Cl}^-] + [\text{SO}_4^{2-}]) / [\text{HCO}_3^-]$	$I_{La} < 0.8$ alors eau dite stable $I_{La} > 1$ alors eau dite corrosive
Indice de Ryznar	Calcul utilisé principalement en industrie selon la formule : $I_R = 2 \text{ pH}_s - \text{pH}_{\text{mesuré}} = \text{pH}_s - I_s$	$I_{La} < 6$ alors eau dite entartrante $I_{La} > 7$ alors eau dite corrosive

ANNEXE 15

Gamme de fréquence et exemples d'applications (117)

FREQUENCE	GAMME	EXEMPLES D'APPLICATIONS
0 Hz	Champs statiques	Électricité statique
50 Hz	Extrêmement basses fréquences (ELF)	Lignes électriques et courant domestique
20 kHz	Fréquences intermédiaires	Écrans vidéo, plaques à induction culinaires
88 – 107 MHz	Radiofréquences	Radiodiffusion FM
300 MHz – 3 GHz	Radiofréquences micro-ondes	Téléphonie mobile
	400 – 800 MHz	Téléphone analogique (Radiocom 2000), télévision
	900 MHz et 1800 MHz	GSM (standard européen)
	1900 MHz – 2,2 GHz	UMTS
	2400 MHz - 2483.5 MHz	Four, Wi-Fi, Bluetooth
3 – 100 GHz	Radars	Radars
385 – 750 THz	Visible	Lumière, lasers
750 THz — 30 PHz	Ultra-violets	Soleil, photothérapie
30 PHz — 30 EHz	Rayons X	Radiologie
30 EHz et plus	Rayons gamma	Physique nucléaire

ANNEXE 16

Tableau résumé des expériences réalisées

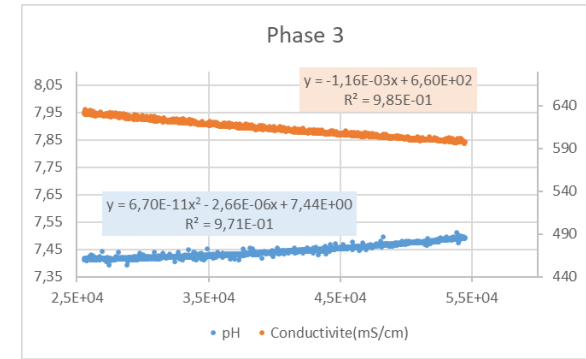
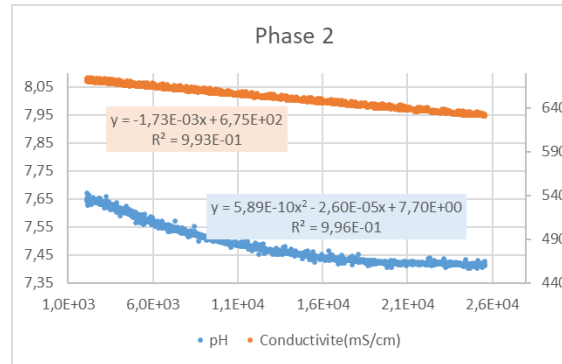
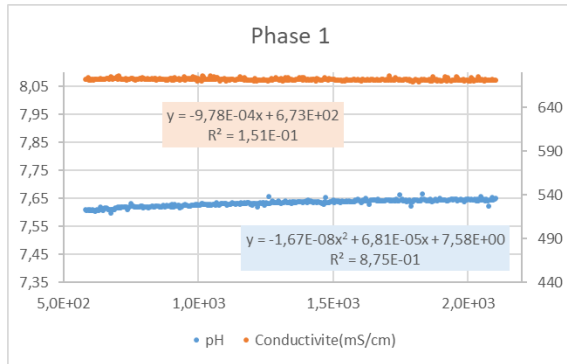
Expériences	n°1	n°2	n°3	n°4	n°5	n°6	n°7	n°8
Date de prélèvement d'eau	29/1/2019	31/1/2019	5/2/2019	20/2/2019	21/2/2019	27/2/2019	4/3/2019	7/3/2019
Aspect de l'eau	Limpide	Limpide	Limpide	Limpide	Limpide	Limpide	Limpide	Limpide
Origine de l'eau	Champagneville	Champagneville	Champagneville	Champagneville	Champagneville	Champagneville	Champagneville	Champagneville
Champ électromagnétique	SANS	SANS	AVEC	AVEC	SANS	AVEC	SANS	SANS
Ajustement	NON	NON	NON	NON	OUI	OUI	OUI	OUI
Début de manipulation	29/1/2019	31/1/2019	5/2/2019	20/2/2019	21/2/2019	25/2/2019	4/3/2019	7/3/2019
Heure de début	13h40	10h58	11h50	12h31	14h07	11h04	12h24	15h15
Fin de manipulation	30/1/2019	1/2/2019	6/2/2019	21/2/2019	22/2/2019	27/2/2019	6/3/2019	12/3/2019
Heure d'arrêt	11h40	8h58	9h50	10h32	12h14	8h40	9h18	10h40
Durée de manipulation souhaitée	22h	22h	22h	22h	22h	44h	44h	114h25min
Conditions initiales								
pH	7,49	7,14	7,11	7,17	7,19	7,1	7,2	7,41
Température (°C)	21,5	13,6	13,5	14,4	15,2	14,1	15,6	17,3
Conductivité (mS/cm)	698	649	591,2	611,8	468,8	469,4	473,2	621,8
pH à ajout de silice					7,35	7,35	7,41	7,47
Température (°C) à ajout de silice					13	13,8	15,6	17
Conductivité (mS/cm) à ajout de silice					409,0	463,7	593,8	25
Conditions finale								
pH	7,55	7,55	7,68	7,58	7,9	7,83	7,93	8,08
Température (°C)	44,6	44,4	42,5	43,2	44,4	42,9	44,7	44,4
Conductivité (mS/cm)	584	474	465,6	447,3	460,7	372,7	346,9	354,6
Analyse MEB								
Polymorphisme	Calcite	Calcite	Calcite	Aragonite/Calcite		Calcite/Aragonite	Amorphe	Calcite/Amorphe
Ordre de taille des cristaux (µm)	10-20	10-20	5-10	5-10		20-50	10-20	20-50
Analyse ICP								
Référence de début de manipulation	12901SSEMFAV	33101SSEMFAV	50502AVEMFAV	62002AVEMFAV	72102SSEMFAV	92702AVEMFAV	100403SSEMFAV	
Ca2+ (mg/Libuppm)	129,03	124,25	123,06	117,49	116,42	113,78	111,31	
Mg2+ (mg/Libuppm)	7,83	7,26	7,22	6,98	7,00	6,85	6,64	
Si (mg/Libuppm)	3,42	3,09	3,30	2,95	2,98	2,86	2,82	
SiO2 (mg/Libuppm)	7,32	6,61	7,06	6,31	6,38	6,12	6,03	
Référence de début à ajout de silice					72102SSEMFAVS	92702AVEMFAVS	100403SSEMFAVS	
Ca2+ (mg/Libuppm)					117,22	109,18	112,72	
Mg2+ (mg/Libuppm)					6,96	6,56	6,80	
Si (mg/Libuppm)					22,27	28,79	22,12	
SiO2 (mg/Libuppm)					47,64	61,58	47,32	
Référence fin de manipulation	12901SSEMFAV	33101SSEMFAV	50502AVEMFAV	62002AVEMFAV	72102SSEMFAV	92702AVEMFAV	100403SSEMFAV	
Ca2+ (mg/Libuppm)	64,30	70,77	72,96	75,48	91,61	60,47	52,28	
Mg2+ (mg/Libuppm)	7,14	7,12	7,25	6,78	6,83	6,91	6,67	
Si (mg/Libuppm)	3,26	3,84	3,87	3,25	47,38	40,65	42,64	
SiO2 (mg/Libuppm)	6,97	8,22	8,28	6,95	101,37	86,96	91,23	
Analyse Carbone								
Référence de début de manipulation	12901SSEMFCO3	33101SSEMFCO3	50502AVEMFCO3	62002AVEMFCO3	72102SSEMFCO3	92702AVEMFCO3	100403SSEMFCO3	
IC (mg/Libuppm)	59,43	59,45	59,32	58,6	58,47	58,82	57,62	
HCo3- (mol/L)	8,73E-04	8,32E-04	8,25E-04	8,28E-04	8,51E-04	8,58E-04	8,39E-04	
Co32- (mol/L)	2,40E-06	1,02E-06	9,11E-07	1,10E-06	1,68E-06	1,65E-06	1,66E-06	
H4SiO4 (mol/L)	5,65E-05	5,12E-05	5,50E-05	4,90E-05	7,94E-04	7,95E-04	7,89E-04	
H3SiO4- (mol/L)	4,60E-07	1,80E-07	1,70E-07	1,80E-07	4,61E-06	4,40E-06	4,58E-06	
HCo3- (mg/Libuppm)	53,27	50,77	50,34	50,52	51,92	52,35	51,17	
Co32- (mg/Libuppm)	0,14	0,06	0,05	0,07	0,10	0,10	0,10	
H4SiO4 (mg/Libuppm)	5,43	4,92	5,28	4,71	76,29	76,39	75,81	
H3SiO4- (mg/Libuppm)	0,04	0,02	0,02	0,02	0,44	0,42	0,44	
b(CaCO3) à l'ajout de H2O max	0,29	0,33	0,47	0,56	0,65	0,66	0,66	
Référence fin de manipulation	13001SSEMFCO3	30102SSEMFCO3	50602AVEMFCO3	62102AVEMFCO3	72202SSEMFCO3	92902AVEMFCO3	100603SSEMFCO3	
IC (mg/Libuppm)	21,08	25,95	26,02	30,82	37,93	23,23	18,94	
HCo3- (mol/L)	3,20E-04	3,90E-04	3,98E-04	4,68E-04	5,75E-04	3,52E-04	2,87E-04	
Co32- (mol/L)	9,50E-07	1,17E-06	1,60E-06	1,50E-06	3,90E-06	2,39E-06	1,95E-06	
H4SiO4 (mol/L)	5,40E-05	6,30E-05	6,40E-05	5,40E-05	7,73E-04	6,63E-04	6,96E-04	
H3SiO4- (mol/L)	4,90E-07	5,80E-07	7,42E-07	5,10E-07	1,58E-05	1,36E-05	1,42E-05	
HCo3- (mg/Libuppm)	19,53	23,80	24,28	28,56	35,08	21,48	17,51	
Co32- (mg/Libuppm)	0,06	0,07	0,10	0,09	0,23	0,14	0,12	
H4SiO4 (mg/Libuppm)	5,19	6,05	6,15	5,19	74,27	63,70	66,87	
H3SiO4- (mg/Libuppm)	0,05	0,06	0,07	0,05	1,50	1,29	1,35	
Dureté de l'eau								
Début de manipulation								
Dureté de Calcium (°F)	32,26	31,06	30,77	29,37	29,11	28,45	27,83	
Dureté de Magnésium (°F)	3,26	3,03	3,01	2,91	2,92	2,85	2,77	
Dureté totale (°F)	35,52	34,09	33,77	32,28	32,02	31,30	30,59	
Statut de l'eau	Très dure	Très dure	Très dure	Très dure	Très dure	Très dure	Très dure	
Fin de manipulation								
Dureté de Calcium (°F)	16,08	17,69	18,24	18,87	22,90	15,12	13,07	
Dureté de Magnésium (°F)	2,98	2,97	3,02	2,83	2,85	2,88	2,78	
Dureté totale (°F)	19,05	20,66	21,26	21,70	25,75	18,00	15,85	
Statut de l'eau	Dure	Dure	Dure	Dure	Dure	Dure	Douce	

ANNEXE 17

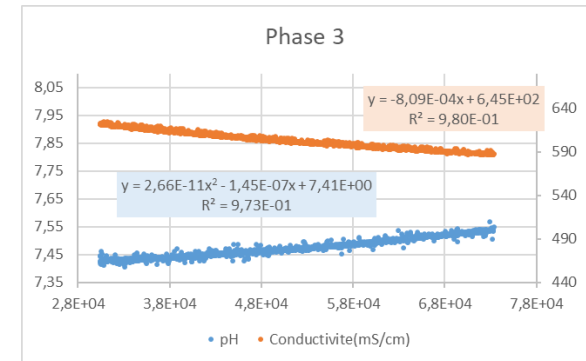
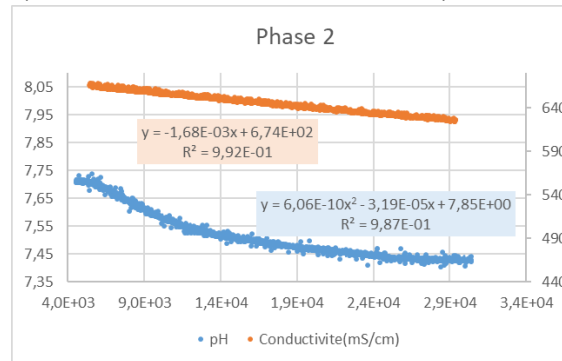
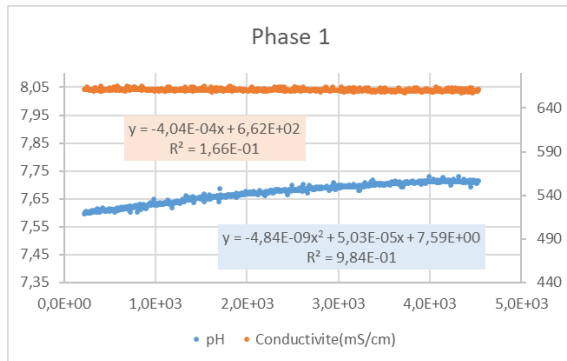
Méthodes graphiques et calculatoires permettant de représenter les cinétiques de pH et conductivité pour chaque phase observée dans chaque expérience de cette étude

(a) Ensemble des résultats obtenus pour l'expérience n°1 et n°2

Expérience n°1 : SANS CHAMP EM pendant 22h



Expérience n°2 : SANS CHAMP EM pendant 22h

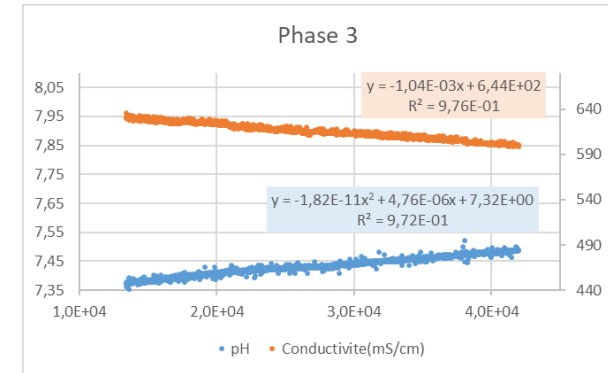
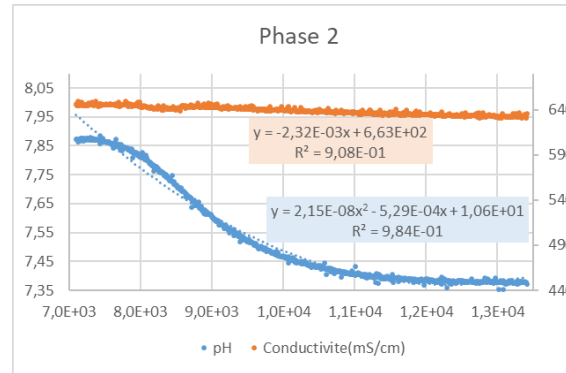
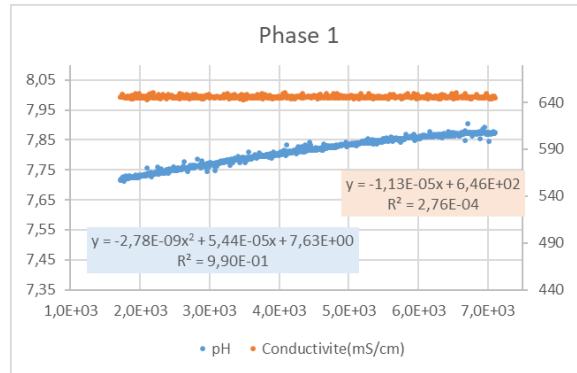


Expérience		Durée	Conductivité $\mu\text{S}/\text{cm}^3$		pH			$\Delta\text{pH}/\Delta t$	$\Delta\text{cd}/\Delta t$	Δt max	Δt min
		h	a ($\mu\text{S}/\text{cm}/\text{s}$)	b ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	a (s-2)	b (s-1)	c	h-1	$\mu\text{S}/\text{cm}^3/\text{h}$	(h) à gauche	(h) à droite
n°1 (Sans EMF)	Phase 1	0,42	-9,78E-04	6,73E+02	-1,67E-08	6,81E-05	7,58	3,65E-02	5,8	0,28	3,34
	Phase 2	6,52	-1,73E-03	6,75E+02	5,89E-10	-2,60E-05	7,70				
	Phase 3	8,03	-1,16E-03	6,60E+02	6,70E-11	-2,66E-06	7,44				
Expérience		Durée	Conductivité $\mu\text{S}/\text{cm}^3$		pH			$\Delta\text{pH}/\Delta t$	$\Delta\text{cd}/\Delta t$	Δt max	Δt min
		h	a ($\mu\text{S}/\text{cm}/\text{s}$)	b ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	a (s-2)	b (s-1)	c	h-1	$\mu\text{S}/\text{cm}^3/\text{h}$	(h) à gauche	(h) à droite
n°2 (Sans EMF)	Phase 1	1,20	-4,04E-04	6,62E+02	-4,8E-09	5,03E-05	7,59	4,06E-02	5,4	0,27	0,36
	Phase 2	7,19	-1,68E-03	6,74E+02	6,09E-10	-3,19E-05	7,85				
	Phase 3	11,93	-8,09E-04	6,45E+02	2,66E-11	-1,45E-07	7,41				

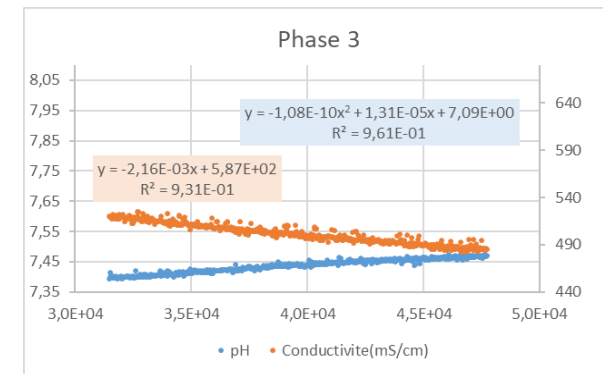
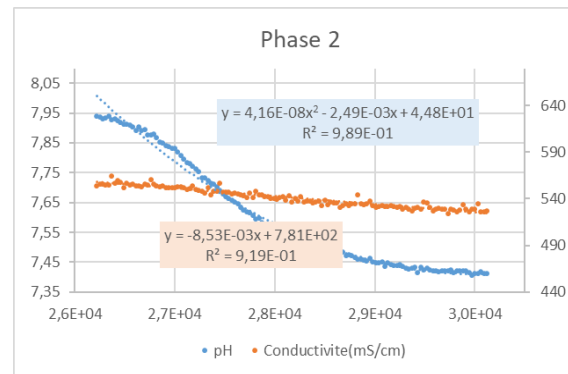
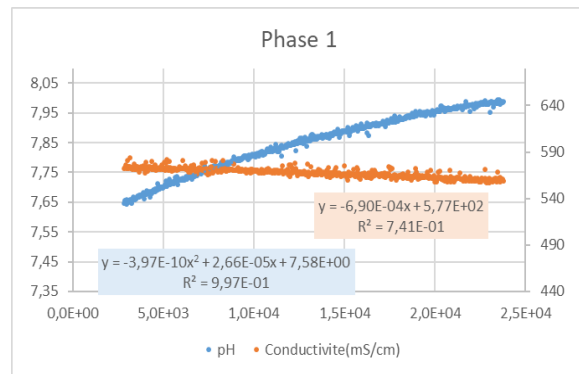
Ecart		Durée	Conductivité $\mu\text{S}/\text{cm}^3$		pH		
		h	a ($\mu\text{S}/\text{cm}/\text{s}$)	b ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	a (s-2)	b (s-1)	c
n°1 et n°2	Phase 1 moyenne	0,81	-6,91E-04	6,68E+02	-1,08E-08	5,92E-05	7,59
	Incertitude	48,1%	41,5%	0,8%	55,1%	15,0%	0,1%
	Ecart	49%	30%	2%	60%	95%	0%
	Phase 2 moyenne	6,86	-1,71E-03	6,75E+02	5,99E-10	-2,90E-05	7,78
	Incertitude	4,9%	1,5%	0,1%	1,7%	10,2%	1,0%
	Ecart	9%	3%	0%	3%	18%	2%
	Phase 3	9,98	-9,85E-04	6,53E+02	4,68E-11	-1,40E-06	7,43E+00
	Incertitude	19,5%	17,8%	1,1%	43,2%	89,7%	0,2%
	Ecart	33%	43%	2%	152%	1734%	0%

(b) Ensemble des résultats obtenus pour l'expérience n°3 et n°4

Expérience n°3 : AVEC CHAMP EM pendant 22h



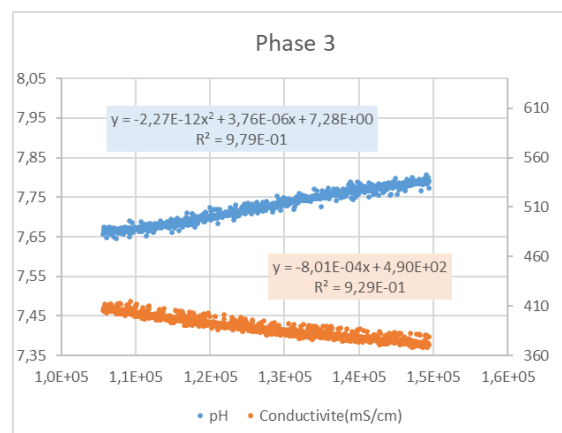
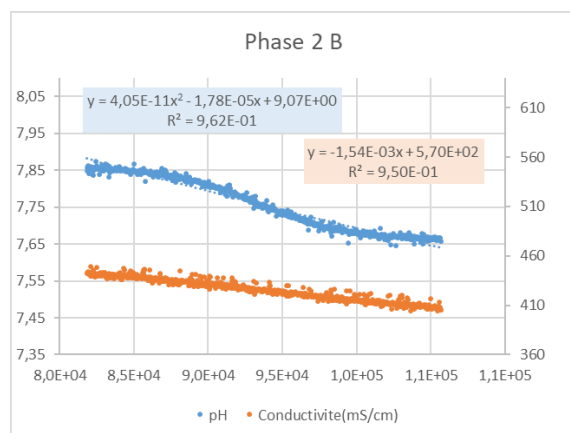
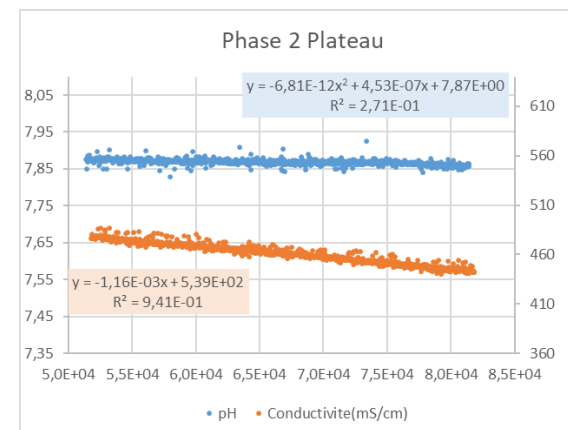
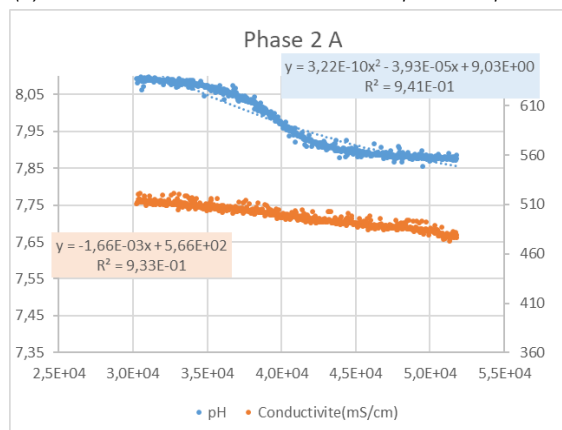
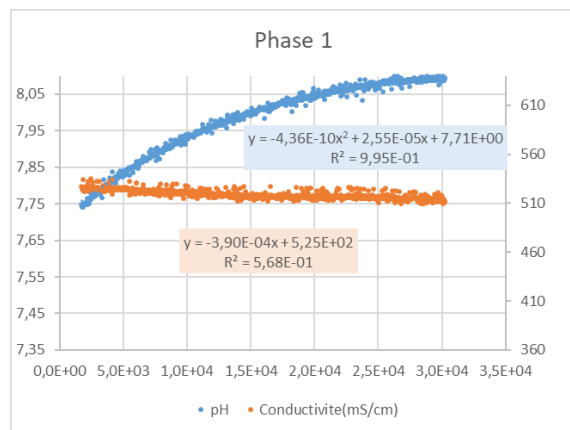
Expérience n°4 : AVEC CHAMP EM pendant 22h



Expérience		Durée	Conductivité $\mu\text{S}/\text{cm}^3$		pH			$\Delta\text{pH}/\Delta t$	$\Delta\text{cd}/\Delta t$	Δt max	Δt min
		h	a ($\mu\text{S}/\text{cm}/\text{s}$)	b ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	a (s-2)	b (s-1)	c	h-1	$\mu\text{S}/\text{cm}^3/\text{h}$	(h) à gauche	(h) à droite
n°3 (Avec EMF)	Phase 1	1,48	-1,13E-05	6,46E+02	-2,8E-09	5,44E-05	7,63	2,90E-01	9,3	0,25	0,61
	Phase 2	1,76	-2,32E-03	6,63E+02	2,15E-08	-5,29E-04	1,06E+01				
	Phase 3	7,94	-1,04E-03	6,44E+02	-1,82E-11	4,76E-06	7,32				
Expérience		Durée	Conductivité $\mu\text{S}/\text{cm}^3$		pH			$\Delta\text{pH}/\Delta t$	$\Delta\text{cd}/\Delta t$	Δt max	Δt min
		h	a ($\mu\text{S}/\text{cm}/\text{s}$)	b ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	a (s-2)	b (s-1)	c	h-1	$\mu\text{S}/\text{cm}^3/\text{h}$	(h) à gauche	(h) à droite
n°4 (Avec EMF)	Phase 1	5,81	-6,90E-04	5,77E+02	-3,97E-10	2,66E-05	7,58	2,80E-01	26,0	0,70	-0,05
	Phase 2	2,14	-8,53E-03	7,81E+02	4,16E-08	2,49E-03	4,48E+01				
	Phase 3	4,52	-2,16E-03	5,87E+02	-1,08E-10	1,31E-05	7,09				

Ecart		Durée	Conductivité $\mu\text{S}/\text{cm}^3$		pH		
		h	a ($\mu\text{S}/\text{cm}/\text{s}$)	b ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	a (s-2)	b (s-1)	c
n°3 et n°4	Phase 1 moyenne	3,65	-3,51E-04	6,12E+02	-1,59E-09	4,05E-05	7,61
	Incertitude	59,40%	96,78%	5,64%	75,01%	34,32%	0,33%
	Ecart	43,07%	107,69%	8,85%	493,41%	175,21%	3,14%
	Phase 2 moyenne	1,95	-5,43E-03	7,22E+02	3,16E-08	9,81E-04	27,70
	Incertitude	9,74%	57,24%	8,17%	31,85%	153,95%	61,73%
	Ecart	17,76%	72,80%	15,11%	48,32%	121,24%	76,34%
	Phase 3	6,23	-1,60E-03	6,16E+02	-6,31E-11	8,93E-06	7,21E+00
	Incertitude	27,45%	35,00%	4,63%	71,16%	46,70%	1,60%
	Ecart	75,66%	51,85%	9,71%	83,15%	63,66%	3,24%

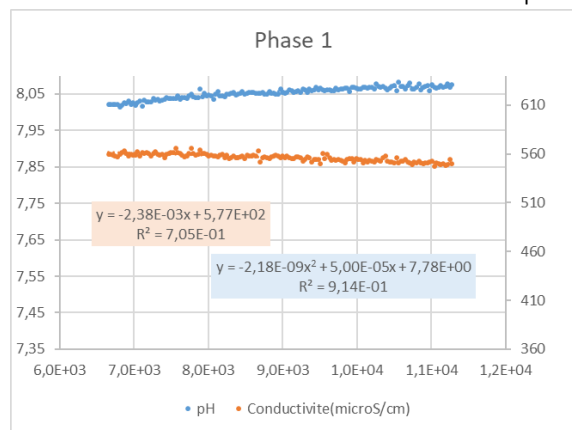
(c) Ensemble des résultats obtenus pour l'expérience n°6



Expérience n°6 :
AVEC CHAMP EM + 100mg/L de silice
pendant 44h

Expérience		Durée	Conductivité $\mu\text{S}/\text{cm}^3$		pH			$\Delta\text{pH}/\Delta t$	$\Delta\text{cd}/\Delta t$	Δt max	Δt min
		h	a ($\mu\text{S}/\text{cm}^3/\text{s}$)	b ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	a (s-2)	b (s-1)	c	h-1	$\mu\text{S}/\text{cm}^3/\text{h}$	(h) à gauche	(h) à droite
n°6 (Avec EMF + SiO_2)	Phase 1	6,92	-3,90E-04	5,25E+02	-4,36E-10	2,55E-05	7,71	2,08E-02	5,1	0,73	1,06
	Phase 2 A	5,99	-1,66E-03	5,66E+02	3,22E-10	-3,93E-05	9,03				
	Phase 2 P	8,34	-1,16E-03	5,39E+02	-6,81E-12	4,53E-07	7,87				
	Phase 2 B	6,62	-1,54E-03	5,70E+02	4,05E-11	-1,78E-05	9,07				
	Phase 3	12,15	-8,01E-04	4,90E+02	-2,27E-12	3,76E-06	7,28				

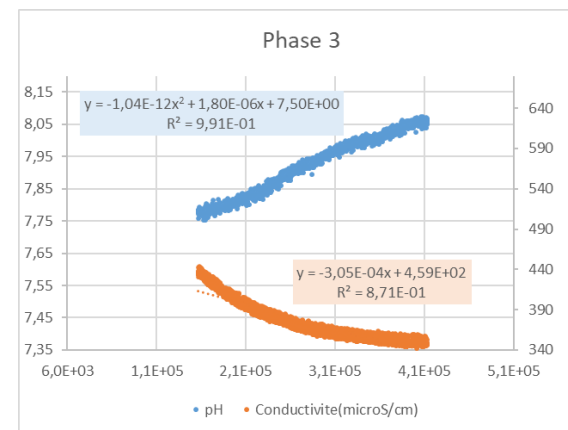
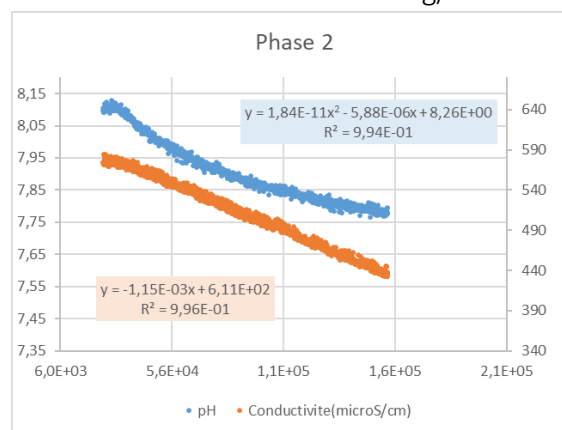
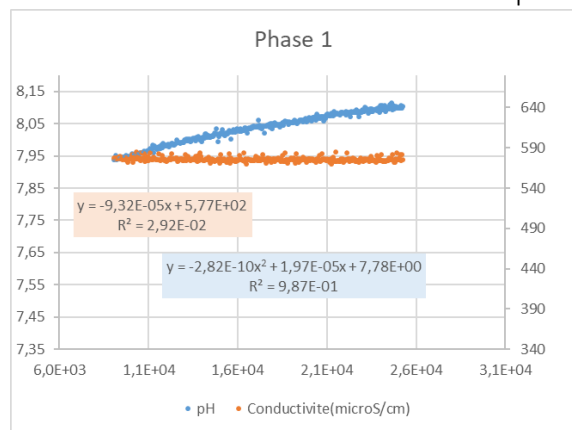
(d) Ensemble des résultats obtenus pour les expériences n°7 et n°8
 Expérience n°7 : SANS CHAMP EM + 100mg/L de silice pendant 44h



Phase 2
NA

Phase 3
NA

Expérience n°8 : SANS CHAMP EM + 100mg/L de silice pendant 114h



Expérience		Durée	Conductivité $\mu\text{S}/\text{cm}^3$		pH			$\Delta\text{pH}/\Delta t$	$\Delta\text{cd}/\Delta t$	Δt max	Δt min
		h	a ($\mu\text{S}/\text{cm}^3/\text{s}$)	b ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	a (s-2)	b (s-1)	c	h-1	$\mu\text{S}/\text{cm}^3/\text{h}$	(h) à gauche	(h) à droite
n°7 (Sans EMF + SiO2)	Phase 1	1,28	-2,38E-03	5,77E+02	-2,18E-09	5,00E-05	7,78				
	Phase 2 A										
	Phase 2 P										
	Phase 2 B										
	Phase 3										
Expérience		Durée	Conductivité $\mu\text{S}/\text{cm}^3$		pH			$\Delta\text{pH}/\Delta t$	$\Delta\text{cd}/\Delta t$	Δt max	Δt min
		h	a ($\mu\text{S}/\text{cm}^3/\text{s}$)	b ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	a (s-2)	b (s-1)	c	h-1	$\mu\text{S}/\text{cm}^3/\text{h}$	(h) à gauche	(h) à droite
n°8 (Sans EMF + SiO2)	Phase 1	4,49	-9,32E-05	5,77E+02	-2,82E-10	1,97E-05	7,78	9,27E-03	3,9	1,65	5,65
	Phase 2	35,09	-1,15E-03	6,11E+02	1,84E-11	-5,88E-06	8,26				
	Phase 3	71,21	-3,05E-04	4,59E+02	-1,04E-12	1,80E-06	7,5				

ANNEXE 18

Tableaux résumant les résultats obtenus pour la composition, la conductivité, le pH, le degré de sursaturation

Résumé composition moyenne AVANT et APRES expérience										
Expériences	22h						44h			
	Sans EMF (n°1 et 2)		Avec EMF (n°3 et 4)		Sans EMF + SiO ₂ (n°5)		Sans EMF + SiO ₂ (n°7)		Avec EMF + SiO ₂ (n°6)	
	AVANT	APRES	AVANT	APRES	AVANT	APRES	AVANT	APRES	AVANT	APRES
Ca ²⁺ (mg/L ou ppm)	126,64	67,54	120,28	74,22	117,22	91,61	109,18	52,28	109,18	60,47
	-	53,33%	-	61,71%	-	78,16%	-	47,89%	-	55,38%
Mg ²⁺ (mg/L ou ppm)	7,55	7,13	7,10	7,02	6,96	6,83	6,64	6,67	6,56	6,91
	-	94,50%	-	98,80%	-	98,21%	-	100,52%	-	105,40%
Si (mg/L ou ppm)	3,26	3,55	3,13	3,56	22,27	47,38	2,82	42,64	28,79	40,65
	-	109,06%	-	113,92%	-	212,78%	-	1511,66%	-	141,21%
SiO ₂ (mg/L ou ppm)	6,96	7,59	6,69	7,62	47,64	101,37	6,03	91,23	61,58	86,96
	-	109,06%	-	113,92%	-	212,78%	-	1511,66%	-	141,21%
IC (mg/L ou ppm)	59,44	23,52	58,96	28,42	58,47	37,93	57,62	18,94	58,82	23,23
	-	39,56%	-	48,20%	-	64,87%	-	32,87%	-	39,49%
HCO ₃ ⁻ (mg/L ou ppm)	52,02	21,66	50,43	26,42	51,92	35,08	51,17	17,52	52,35	21,49
	-	41,64%	-	52,39%	-	67,57%	-	34,24%	-	41,04%
CO ₃ ²⁻ (mg/L ou ppm)	0,10	0,06	0,06	0,09	0,10	0,23	0,10	0,12	0,10	0,14
	-	61,99%	-	154,15%	-	232,14%	-	115,69%	-	144,76%
H ₂ SiO ₄ (mg/L ou ppm)	5,17	5,62	5,00	5,67	76,29	74,27	75,77	66,84	76,39	63,71
	-	108,64%	-	113,46%	-	97,36%	-	88,21%	-	83,41%
H ₃ SiO ₄ ⁻ (mg/L ou ppm)	0,03	0,05	0,02	0,06	0,44	1,50	0,44	1,35	0,42	1,29
	-	167,19%	-	357,71%	-	342,73%	-	310,56%	-	308,03%
Dureté Calcium (°F)	31,66	16,88	30,07	18,56	29,11	22,90	27,83	13,07	28,45	15,12
Dureté Magnésium (°F)	3,14	2,97	2,96	2,92	2,92	2,85	2,77	2,78	2,85	2,88
Dureté totale (°F)	34,80	19,85	33,03	21,48	32,02	25,75	30,59	15,85	31,30	18,00
Incertitude rel. Dureté tot	2,06%	4,05%	2,26%	1,01%	-	-	-	-	-	-
Ecart Dureté Av/ Ap	Référence	42,95%	Référence	34,97%	Référence	19,59%	Référence	48,18%	Référence	42,50%
Statut de l'eau	Très dure	Dure	Très dure	Dure	Très dure	Dure	Très dure	Douce	Très dure	Dure
Polymorphisme	Calcite		Calcite + Aragonite		Calcite + Amorphe		Amorphe		Calcite/ Aragonite + Amorphe	
Dimension cristaux (µm)	10-20		5-10		20-50		< 1		20-50	

Résumé résultats pour conductivité						
Expériences		22h		44h		115h
		Sans EMF	Avec EMF	Sans EMF + SiO ₂	Avec EMF + SiO ₂	Sans EMF + SiO ₂
Phase 1	a moy (µS/cm/s)	6,91E-04	3,51E-04	2,38E-03	3,90E-04	9,32E-05
	Incertitude rel.	41,53%	96,78%	-	-	-
	Ecart	-49%		-84%		-
Phase 2	a moy (µS/cm/s)	1,71E-03	5,43E-03	NA	1,45E-03	1,15E-03
	Incertitude rel.	1,47%	57,24%	-	-	-
	Ecart	218%		NA		NA
Phase 3	a moy (µS/cm/s)	9,85E-04	1,60E-03	NA	8,01E-04	3,05E-04
	Incertitude rel.	17,83%	35,00%	-	-	-
	Ecart	63%		NA		NA
Δcd/Δt moyen (µS/cm/h)		5,60	17,65	NA	5,10	3,93
Incertitude rel. Δcd/Δt		3,57%	47,31%	-	-	-
Ecart		215%		NA		NA

Résumé résultats pour pH					
Expériences	22h		44h		115h
	Sans EMF	Avec EMF	Sans EMF + SiO ₂	Avec EMF + SiO ₂	Sans EMF + SiO ₂
ΔpH/Δt moyen (h ⁻¹)	3,85E-02	2,85E-01	NA	2,08E-02	9,27E-03
Incertitude rel. ΔpH/Δt	5,35%	1,75%	-	-	-
Ecart	639,50%		NA		124,43%

Résumé résultats du temps d'écart entre conductivité et pH					
Expériences	22h		44h		115h
	Sans EMF	Avec EMF	Sans EMF + SiO ₂	Avec EMF + SiO ₂	Sans EMF + SiO ₂
Δt max à gauche (h ⁻¹)	0,28	0,48	NA	0,73	1,65
Incertitude rel. Δt max	1,82%	47,37%	-	-	-
Δt min à droite (h ⁻¹)	1,85	0,28	NA	1,06	5,65
Incertitude rel. Δt min	80,54%	117,86%	-	-	-

Résumé degré de sursaturation moyen au pH max							
Expériences	22h				44h		
	Sans EMF		Avec EMF		Sans EMF + SiO ₂	Sans EMF + SiO ₂	Avec EMF + SiO ₂
	n°1	n°2	n°3	n°4	n°5	n°7	n°6
pH max	7,65	7,71	7,87	7,98	8,06	8,08	8,09
IC début (mg/L ou ppm)	59,43	59,45	59,32	58,6	58,47	57,62	58,82
log(β(CaCO ₃))	0,29	0,33	0,47	0,56	0,65	0,65	0,66
β(CaCO ₃)	1,95	2,14	2,95	3,63	4,47	4,47	4,57
β(CaCO ₃) moyen	2,04		3,29		4,47		4,57
Incertitude rel. β	4,60%		10,32%		0,00%		-

BIBLIOGRAPHIE

1. OMS , Eau et santé [Internet]. Organisation Mondiale de la Santé. [cité 8 févr 2020]. Disponible sur: <https://www.who.int/globalchange/ecosystems/water/fr/>
2. Journée mondiale de l'eau : les chiffres étonnants de l'or bleu [Internet]. Futura planète. [cité 8 févr 2020]. Disponible sur: <https://www.futura-sciences.com/planete/actualites/developpement-durable-journee-mondiale-eau-chiffres-etonnants-or-bleu-45364/>
3. Comment l'eau est-elle prélevée et utilisée dans le monde ? | Centre d'information sur l'eau [Internet]. Le Centre d'Information sur l'Eau. [cité 8 févr 2020]. Disponible sur: <https://www.cieau.com/le-metier-de-leau/ressource-en-eau-eau-potable-eaux-usees/comment-leau-est-elle-prelevee-et-utilisee-dans-le-monde/>
4. Cycle de l'eau. In: Wikipédia [Internet]. 2019 [cité 26 déc 2019]. Disponible sur: https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Cycle_de_l%27eau&oldid=164774002
5. Beldi M. Contrôle de l'eau à usage pharmaceutique [Internet] [Mémoire]. 2016 [cité 26 déc 2019]. Disponible sur: <http://fac.umc.edu.dz/snv/faculte/biblio/mmf/2017/Contr%C3%B4le%20de%20l%27eau%20%C3%A0%20usage%20pharmaceutique.pdf>
6. La part d'eau douce sur Terre [Internet]. 2017 [cité 23 juin 2020]. Disponible sur: <https://www.oieau.fr/Mediatheque/illustrations/la-part-deau-douce-sur-terre>
7. Organisation Mondiale de la Santé. Eau, assainissement et santé ; Maladies liées à l'eau [Internet]. Disponible sur: https://www.who.int/water_sanitation_health/diseases/fr/
8. World Health Organization, éditeur. Guidelines for drinking-water quality. 4th ed. Geneva: World Health Organization; 2011. 541 p.
9. Conseil de l'Union Européenne. Directive 98/83/CE du conseil du relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine [Internet]. nov 3, 1998. Disponible sur: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/PDF/?uri=CELEX:31998L0083&from=FR>
10. Legifrance. Article L1321-1 [Internet]. Code de la santé publique déc 20, 2001. Disponible sur: <https://www.legifrance.gouv.fr/affichCodeArticle.do?idArticle=LEGIARTI0000036511464&cidTexte=LEGITEXT000006072665&dateTexte=20180119>
11. Le centre d'information sur l'eau. Les nappes phréatiques, des réservoirs naturels d'eaux souterraines [Internet]. [cité 26 déc 2019]. Disponible sur: <https://www.cieau.com/connaitre-leau/leau-dans-la-nature/les-nappes-phreatiques-comment-se-forment-elles-et-ou-les-trouve-t-on/>

12. Maison des Eaux Minérales Naturelles 2019. Eau minérale, eau du robinet et eau de source, quelles différences ? [Internet]. Maison des Eaux Minérales Naturelles. [cité 26 déc 2019]. Disponible sur: <https://eaumineralenaturelle.fr/qualite/qualite-de-leau-minerale>
13. Graindorge J., Landot E. La qualité de l'eau potable, techniques et responsabilités. Territorial éditions. 2018. 162 p.
14. Legifrance. Arrêté du 11 janvier 2007 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine mentionnées aux articles R. 1321-2, R. 1321-3, R. 1321-7 et R. 1321-38 du code de la santé publique. Code de la santé publique janv 11, 2007.
15. EDQM - Direction européenne de la qualité du médicament. Suppression de la monographie Eau hautement purifiée (1927) de la Pharmacopée Européenne [Internet]. 2018 [cité 26 déc 2019]. Disponible sur: <https://www.edqm.eu/fr/actualites/suppression-de-monographie-eau-hautement-purifiee-1927-de-pharmacopee-europeenne>
16. Eau purifiée. In: Pharmacopée Européenne. 10.1. p. 2679-80.
17. Purified Water. In: USP-NF, United States Pharmacopeia. USP43-NF38-4653^e éd.
18. <1231> Water For Pharmaceutical Purposes. In: USP-NF, United States Pharmacopeia [Internet]. USP43-NF38-8242^e éd. Disponible sur: https://online.uspnf.com/uspnf/document/1_GUID-07416921-813B-43A7-A494-F190E610AD6F_6_en-US?source=Search%20Results&highlight=1231
19. Solutions concentrées pour hémodialyse (eau pour dilution des). In: Pharmacopée Européenne. 10.1. p. 4120-1.
20. Water for Hemodialysis. In: USP-NF, United States Pharmacopeia. USP43-NF38-4651^e éd.
21. <1230> Water for Hemodialysis Applications. In: USP-NF, United States Pharmacopeia [Internet]. USP43-NF38-8240^e éd. Disponible sur: https://online.uspnf.com/uspnf/document/1_GUID-03C831A5-CB53-4A4A-A907-ECD3BCAB6CAB_1_en-US
22. Eau pour préparations injectables. In: Pharmacopée Européenne. 10.1. p. 2676-9.
23. Water for Injection. In: USP-NF, United States Pharmacopeia. USP43-NF38-4651^e éd.
24. Pure Steam. In: USP-NF, United States Pharmacopeia. USP43-NF38-4654^e éd.
25. Legifrance. Arrêté du 22 octobre 2013 relatif aux analyses de contrôle sanitaire et de surveillance des eaux conditionnées et des eaux minérales naturelles utilisées à des fins thérapeutiques dans un établissement thermal ou distribuées en buvette publique [Internet]. Code de la santé publique. Disponible sur: <https://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000028220863&categorieLien=id>

26. Legifrance. Article R1322-2 [Internet]. Code de la santé publique. Disponible sur: <https://www.legifrance.gouv.fr/affichCodeArticle.do?idArticle=LEGIARTI000006909666&cidTexte=LEGITEXT000006072665&dateTexte=20070112>
27. Journal officiel de l'Union Européenne 2011/C 97/01. Liste des eaux minérales naturelles reconnues par les états membres [Internet]. 2011 [cité 26 déc 2019]. Disponible sur: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/HTML/?uri=OJ:C:2011:097:FULL&from=SL>
28. ANSES - Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail. Lignes directrices pour l'évaluation des eaux minérales naturelles au regard de la sécurité sanitaire [Internet]. 2008 mai [cité 26 déc 2019]. Disponible sur: <https://www.anses.fr/fr/content/lignes-directrices-pour-l%C3%A9valuation-des-eaux-min%C3%A9rales-naturelles-au-regard-de-la-s%C3%A9curit%C3%A9-0>
29. Conseil de l'Union Européenne. Directive 2009/54/CE du Parlement européen et du Conseil du 18 juin 2009 relative à l'exploitation et à la mise dans le commerce des eaux minérales naturelles (Refonte) [Internet]. p. 14. Disponible sur: <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:164:0045:0058:FR:PDF>
30. Dr. Farshid S. Eau pour l'usage pharmaceutique [Internet]. [cité 26 déc 2019]. Disponible sur: https://pharmacie.hug-ge.ch/sites/pharmacie/files/ens/cours/pfpq/PPPQ08_T5_Eau_pharmaceutique.pdf
31. Groupe BWT (Best Water Technology). L'eau dans l'industrie pharmaceutique et cosmétique [Internet]. Disponible sur: https://international-bwt.fr/IMG/pdf/l_eau_dans_l_industrie_pharma.pdf
32. Observatoire des services publics de l'eau et de l'assainissement. Le traitement de l'eau potable [Internet]. [cité 26 déc 2019]. Disponible sur: <http://www.services.eaufrance.fr/gestion/services/eau-potable/le-traitement>
33. Legube B. Production d'eau potable filières et procédés de traitement. 2015.
34. Melkia C. Etude de phénomène d'entartrage et de corrosion des installations de refroidissement dans la Wilaya de Tebessa (cimentrie d'Elma labiod) [Internet] [Mémoire]. 2009. Disponible sur: http://www.univ-tebessa.dz/fichiers/Theses_dissertations/docs/ThesesMag/Genieminier/Electromecanique/MELKIAchaouki.pdf
35. Décret n°2001-1220 du 20 décembre 2001 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux minérales naturelles. 2001-1220 déc 20, 2001.
36. Kson S. Les exigences des différentes pharmacopées en matière d'eau pharmaceutique | Archives | ProcessPropre.fr. Salles Propres [Internet]. janv 2012 [cité 26 déc 2019];(0078). Disponible sur: <http://processpropre.fr/Archives-article/Fiche/954/Les-exigences-des-differentes-pharmacopees-en-matiere-d-eau-pharmaceutique>

37. Organisation Mondiale de la Santé. Bonnes pratiques de fabrication de l'OMS : eau à usage pharmaceutique [Internet]. 2012. Disponible sur: http://origin.who.int/medicines/areas/quality_safety/quality_assurance/FR-GMPWatePharmaceuticalUseTRS970Annex2.pdf
38. Le Hir A., Chaumeil J-C., Brossard D., Charrueau C., Mr. CRAUSTE-MANCIET S. Pharmacie galénique, Bonnes pratiques de fabrication des médicaments. 10^e éd. 2016. (Abrégés).
39. Tresch. Production d'eau déminéralisée par électrodéionisation [Internet]. [cité 26 déc 2019]. Disponible sur: <http://www.tresch-sa.fr/electrodeionisation.aspx>
40. Mr. NERI R. Présent et futur des eaux à usage pharmaceutique (EUP). Disponible sur: https://a3p.org/wp-content/uploads/2012/09/article_scientifique_vague35_0pdf_articles_35pdf5.pdf
41. Legifrance. Arrêté du 14 mars 2007 relatif aux critères de qualité des eaux conditionnées, aux traitements et mentions d'étiquetage particuliers des eaux minérales naturelles et de sources conditionnées ainsi que de l'eau minérale naturelle distribuée en buvette publique [Internet]. Code de la santé publique. Disponible sur: <https://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000000274485&categorieLien=id>
42. Dekkouche S., Bechar B. Étude du phénomène d'entartrage et de son inhibition par un tartrifuge vert par la méthode de dégazage contrôlé du CO₂ [Internet] [Mémoire]. Disponible sur: <http://www.univ-bejaia.dz/dspace/bitstream/handle/123456789/7909/Etude%20du%20ph%C3%A9nom%C3%A8ne%20d%E2%80%99entartrage%20et%20de%20son%20inhibition%20par%20un%20artrifuge%20vert%20par%20la%20m%C3%A9thode%20de%20d%C3%A9gazage%20contr%C3%B4l%C3%A9%20du%20CO2.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
43. Lafferrere L. Nucléation et transitions de phases en chimie pharmaceutique. [Internet] [Thèse]. Disponible sur: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00784677/document>
44. Devos O, Gabrielli C, Tlili M, Tribollet B. Nucleation-Growth Process of Scale Electrodeposition. Journal of The Electrochemical Society. 2003;150(7):C494.
45. Devos O, Gabrielli C, Tribollet B. Nucleation-Growth Processes of Scale Crystallization under Electrochemical Reaction Investigated by In Situ Microscopy. Electrochemical and Solid-State Letters. 2001;4(10):C73.
46. Wei H, Shen Q, Zhao Y, Wang D-J, Xu D-F. Influence of polyvinylpyrrolidone on the precipitation of calcium carbonate and on the transformation of vaterite to calcite. Journal of Crystal Growth. avr 2003;250(3-4):516-24.
47. Teghidet H. Etude de la cristallisation contrôlée de la calcite par voie électrochimique. Effet des ions étrangers au système calcocarbonique sur la nucléation-croissance de la calcite. [Internet] [Thèse]. Disponible sur: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00788536/document>

48. Puel F, Veesler S, Mangin D. Cristallisation - Aspects théoriques. Ref : TIP452WEB - « Opérations unitaires Génie de la réaction chimique » [Internet]. 10 juin 2005 [cité 4 mars 2019]; Disponible sur: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/operations-unitaires-extractions-fluide-fluide-et-fluide-solide-42332210/cristallisation-j2710/>
49. Boistelle R, Astier JP. Crystallization mechanisms in solution. *Journal of Crystal Growth*. juill 1988;90(1-3):14-30.
50. Boukerche M. Cristallisation en solution d'une molécule pharmaceutique: recherche de nouveaux polymorphes. [Lyon 1, LAGEP]; 2005.
51. O. Söhnel, J. Garside. Precipitation : basic principles and industrial applications. In Oxford [England] ; Boston : Butterworth-Heinemann; 1992. p. 391. Disponible sur: <https://www.worldcat.org/title/precipitation-basic-principles-and-industrial-applications/oclc/26127982>
52. Burton WK, Cabrera N, Frank FC. The Growth of Crystals and the Equilibrium Structure of their Surfaces. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 12 juin 1951;243(866):299-358.
53. Allan S. Myerson. Molecular Modeling Applications in Crystallization [Internet]. 1999 [cité 4 mars 2019]. Disponible sur: [/core/books/molecular-modeling-applications-in-crystallization/01845068B05A0821DD7832B81260D69C](https://core/books/molecular-modeling-applications-in-crystallization/01845068B05A0821DD7832B81260D69C)
54. Gonzatti K. et al. Colloidal Dispersion Stability: Kinetic Modeling of Agglomeration and Aggregation. *ResearchGate* [Internet]. 2014 [cité 4 mars 2019]; Disponible sur: https://www.researchgate.net/publication/277945566_Colloidal_Dispersion_Stability_Kinetic_Modeling_of_Agglomeration_and_Aggregation
55. David R, Paulaime A-M, Espitalier F, Rouleau L. Modelling of multiple-mechanism agglomeration in a crystallization process. *Powder Technology*. 19 févr 2003;130(1):338-44.
56. Schnebelen M. Étude de l'agglomération lors de la précipitation de carbonate de calcium par un procédé de carbonatation d'une suspension d'hydroxyde de calcium. :259.
57. Verwey, E., Overbeek, W. Theory of the stability of lyophobic colloids : the interaction of sol particles having an electric double layer. Dover Publications Inc. 1948; Disponible sur: <http://www.damtp.cam.ac.uk/user/gold/pdfs/teaching/VerweyOverbeek.pdf>
58. Everett, D. Basic principles of colloid science. Ed. Royal Society of Chemistry. 1998; Disponible sur: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jctb.280450412>
59. Hunter RJ. Foundations of Colloid Science. Second Edition. Oxford, New York: Oxford University Press; 2000. 820 p.
60. Eremin Vadim V. Examples of van der Waals interactions. [Internet]. Disponible sur: <http://eng.thesaurus.rusnano.com/wiki/article619>

61. Derjaguin B, Landau L. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Progress in Surface Science*. mai 1993;43(1-4):30-59.
62. Jean Rodier. *L'analyse de l'eau*. 9ème. 2009.
63. Brečević L, Nielsen AE. Solubility of amorphous calcium carbonate. *Journal of Crystal Growth*. nov 1989;98(3):504-10.
64. Ma HY, Lee I-S. Characterization of vaterite in low quality freshwater-cultured pearls. *Materials Science and Engineering: C*. mai 2006;26(4):721-3.
65. Dědek J. *Le Carbonate de Chaux*. Libr. Universitaire; 1966. 360 p.
66. Behrens G, Kuhn LT, Ubig R, Heuer AH. Raman Spectra of Vateritic Calcium Carbonate. *Spectroscopy Letters*. sept 1995;28(6):983-95.
67. Ogino T, Suzuki T, Sawada K. The formation and transformation mechanism of calcium carbonate in water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. oct 1987;51(10):2757-67.
68. Levi-Kalishman Y, Raz S, Weiner S, Addadi L, Sagi I. Structural Differences Between Biogenic Amorphous Calcium Carbonate Phases Using X-ray Absorption Spectroscopy. *Advanced Functional Materials*. 1 janv 2002;12(1):43.
69. Dorange G, Marchand A, Le Guyader M. Produit de solubilité de la calcite et constantes de dissociation de CaHCO_3^+ et CaCO_3 entre 5 et 75 °C. *Revue des sciences de l'eau*. 1990;3(3):261.
70. Lin S-H, Dexter SC. Effects of Temperature and Magnesium Ions on Calcareous Deposition. *CORROSION*. 1 sept 1988;44(9):615-22.
71. Pääkkönen TM, Riihimäki M, Puhakka E, Muurinen E, Simonson CJ, Keiski RL. Crystallization fouling of CaCO_3 – effect of bulk precipitation on mass deposition on the heat transfer surface. 2009;8.
72. Deer W. A., Howie R. A. and Zussman J. *An Introduction to the Rock Forming Minerals*. In: 13th éd. Longman, London; 1982.
73. Herzog RE, Shi Q, Patil JN, Katz JL. Magnetic water treatment: the effect of iron on calcium carbonate nucleation and growth. *Langmuir*. 1 mai 1989;5(3):861-7.
74. Augustin W, Bohnet M. Influence of the ratio of free hydrogen ions on crystallization fouling. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. avr 1995;34(2):79-85.
75. Drochon M. *Cristallisation sous champ magnétique: applications dans la prévention du phénomène d'entartrage*. [Internet] [Thèse]. Disponible sur: <https://dumas.ccsd.cnrs.fr/dumas-01835212/document>

76. Ellingsen F. T. and Vik E. A. A revue of scale formation with emphasis on magnetic water treatment. In Proc. 14th World Congr. Int. Wat. Suppl. Assoc, Zurich SS8, 12-25. 1982;
77. Abouali E, Jean O, Lédion J. Influence du cuivre et du zinc sur le pouvoir entartrant de l'eau. Journal européen d'hydrologie. 1996;27(2):109-26.
78. Journal officiel de l'Union européenne. Règlement (UE) No 231/2012 de la Commission du 9 mars 2012 établissant les spécifications des additifs alimentaires énumérés aux annexes II et III du règlement (CE) no 1333/2008 du Parlement européen et du Conseil [Internet]. Disponible sur: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/HTML/?uri=CELEX:32012R0231&from=FR>
79. Codex Alimentarius. Renseignements détaillés sur l'additif alimentaire pour Carbonate de calcium [Internet]. 2019 [cité 27 déc 2019]. Disponible sur: <http://www.fao.org/gsfaonline/additives/details.html?id=185>
80. Journal officiel de l'Union européenne. Règlement (CE) No 889/2008 de la Commission du 5 septembre 2008 portant modalités d'application du règlement (CE) no 834/2007 du Conseil relatif à la production biologique et à l'étiquetage des produits biologiques en ce qui concerne la production biologique, l'étiquetage et les contrôles [Internet]. Disponible sur: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/HTML/?uri=CELEX:02008R0889-20140101&from=FR>
81. Le calcium [Internet]. Anses - Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail. 2019 [cité 27 déc 2019]. Disponible sur: <https://www.anses.fr/fr/content/le-calcium>
82. Médicament antiacide, Rennie [Internet]. EurekaSanté par VIDAL. [cité 27 déc 2019]. Disponible sur: <https://eurekasante.vidal.fr/medicaments/vidal-famille/medicament-orenni01-RENNIE.html>
83. Commission Européenne. Opinion of the Scientific Committee on Food on the Tolerable Upper Intake Level of Calcium (expressed on 4 April 2003) [Internet]. 2003. Disponible sur: https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/safety/docs/sci-com_scf_out194_en.pdf
84. Hypercalcémie (taux élevé de calcium dans le sang) - Troubles hormonaux et métaboliques [Internet]. Manuels MSD pour le grand public. [cité 27 déc 2019]. Disponible sur: <https://www.msdmanuals.com/fr/accueil/troubles-hormonaux-et-m%C3%A9taboliques/%C3%A9quilibre-%C3%A9lectrolytique/hypercalc%C3%A9mie-taux-%C3%A9lev%C3%A9-de-calcium-dans-le-sang>
85. Champs électromagnétiques. Ce qu'il faut retenir - Risques [Internet]. INRS. 2017 [cité 27 déc 2019]. Disponible sur: <http://www.inrs.fr/risques/champs-electromagnetiques/ce-qu-il-faut-retenir.html>
86. Que sont les champs électromagnétiques ? [Internet]. Organisation Mondiale de la Santé. [cité 27 déc 2019]. Disponible sur: <http://www.who.int/peh-emf/about/WhatisEMF/fr/>

87. Koubikova H. Research of the effects of magnetic treatment of water, Centre Belge d'Etude doc. Eaux. 132, 564-567. 1969;
88. Kronenberg K. Experimental evidence for effects of magnetic fields on moving water. IEEE Transactions on Magnetics. sept 1985;21(5):2059-61.
89. Donaldson J, Grimes S. Lifting the scales from our pipes. :4.
90. Higashitani K, Kage A, Katamura S, Imai K, Hatade S. Effects of a Magnetic Field on the Formation of CaCO₃ Particles. Journal of Colloid and Interface Science. mars 1993;156(1):90-5.
91. Deren E. Le traitement des dépôts calcaires dans l'eau par le procédé CEPI L'Eau, L'Industrie, Les Nuisances 91, 49-52. 1985;(91).
92. Nielsen AE. Kinetics of precipitation. Oxford, New York: Pergamon Press; [distributed in the Western Hemisphere by Macmillan, New York]; 1964. x, 153 p.
93. Crolet J. L. and Ledion J. Experimental evaluation of the effectiveness of a magnetic antiscaling device. Techn. Sci. Meth. L'Eau 83, 435-442. 1988;
94. Baker JS, Judd SJ. Magnetic amelioration of scale formation. Water Research. févr 1996;30(2):247-60.
95. Tai CY, Wu C-K, Chang M-C. Effects of magnetic field on the crystallization of CaCO₃ using permanent magnets. Chemical Engineering Science. déc 2008;63(23):5606-12.
96. Raisen E. (. The control of scale and corrosion in water systems using magnetic fields. 1984;(Paper No. 117, Corrosion 84 National Association of Corrosion Engineers). Disponible sur: https://www.gmxinternational.com/downloads/pdf/c84/Corrosion_84_Paper_117.pdf
97. Coey JMD, Cass S. Magnetic water treatment. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1 févr 2000;209(1):71-4.
98. Knez S, Pohar C. The magnetic field influence on the polymorph composition of CaCO₃ precipitated from carbonized aqueous solutions. Journal of Colloid and Interface Science. janv 2005;281(2):377-88.
99. Kobe S, Dražić G, McGuinness PJ, Stražičar J. The influence of the magnetic field on the crystallisation form of calcium carbonate and the testing of a magnetic water-treatment device. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. oct 2001;236(1-2):71-6.
100. Gabrielli C, Maurin G, Poindessous G, Rosset R. Nucleation and growth of calcium carbonate by an electrochemical scaling process. Journal of Crystal Growth. avr 1999;200(1-2):236-50.
101. Meyer HJ. The influence of impurities on the growth rate of calcite. Journal of Crystal Growth. mai 1984;66(3):639-46.

102. Ellingsen F. T. and Kristiansen. H. Does magnetic treatment influence precipitation of calcium carbonate from supersaturated solutions. *Vatten* 35, 309-315. 1979;
103. Dalas E, Koutsoukos PG. The effect of magnetic fields on calcium carbonate scale formation. *Journal of Crystal Growth*. août 1989;96(4):802-6.
104. Barrett RA, Parsons SA. The influence of magnetic fields on calcium carbonate precipitation. *Water Research*. 1 mars 1998;32(3):609-12.
105. Duffy, Edward Aloysius. Investigation of magnetic water treatment devices . Ph.D. thesis at Clemson University, Clemson, S.C. [Internet]. 1977 [cité 3 mars 2019]. Disponible sur: https://www.researchgate.net/publication/34365680_Investigation_of_magnetic_water_treatment_devices/stats
106. Hasson D, Bramson D. Effectiveness of magnetic water treatment in suppressing calcium carbonate scale deposition. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*. juill 1985;24(3):588-92.
107. Kney AD, Parsons SA. A spectrophotometer-based study of magnetic water treatment: Assessment of ionic vs. surface mechanisms. *Water Research*. févr 2006;40(3):517-24.
108. Chou S. F. and Lin S. C. Magnetic effects on silica fouling. *Heat Transf. Equip. Fundament. Design, Appl. Op. Prob.* 108, 239-244. 1989; Disponible sur: https://www.researchgate.net/publication/289089627_Magnetic_effects_on_silica_fouling
109. Bernardin J. D. and Chan S. H. Magnetic effects on simulated brine properties pertaining to magnetic water treatment. *Fouling and Enhancement Interactions*, HTD- 164, 109-117. Am. Soc. Mech. Eng., Heat Transfer Div., New York. 1991;
110. Szkatula A, Balanda M, Kopeć M. Magnetic treatment of industrial water. Silica activation. *The European Physical Journal Applied Physics*. avr 2002;18(1):41-9.
111. Tye A. The magnetic treatment of water to prevent scaling. *Resource* 1, 25--26. 1993;
112. Aqua-4D Water Solutions | Irrigation | La Technologie [Internet]. [cité 4 mars 2019]. Disponible sur: <https://www.aqua4d-irrigation.com/fr/technologie.html>
113. Composition eau Rozana [Internet]. Rozana. [cité 4 mars 2019]. Disponible sur: <https://www.eau-rozana.com/rozana-cest-bon-pour-moi/composition/>
114. Peng W, Chen X, Zhu S, Guo C, Raston C. Room temperature vortex fluidic synthesis of monodispersed amorphous proto-vaterite. *Chemical communications (Cambridge, England)* [Internet]. 22 août 2014;50. Disponible sur: https://www.researchgate.net/publication/264986637_Room_temperature_vortex_fluidic_synthesis_of_monodispersed_amorphous_proto-vaterite
115. Organisation Mondiale de la Santé. Eau, assainissement et santé ; Principales maladies liées à l'eau [Internet]. Disponible sur: https://www.who.int/water_sanitation_health/diseases/diseasefact/fr/

116. Lenntech. Normes sur l'eau potable : comparaison entre l'UE et l'OMS [Internet]. [cité 26 déc 2019]. Disponible sur: <https://www.lenntech.fr/francais/norme-eau-potable-oms-ue.htm>
117. Champ électromagnétique. In: Wikipédia [Internet]. 2019 [cité 27 déc 2019]. Disponible sur: https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Champ_%C3%A9lectromagn%C3%A9tique&oldid=164260725

ENGAGEMENT DE NON PLAGIAT

Je, soussigné (e)

Déclare être pleinement conscient(e) que le plagiat de documents ou d'une partie d'un document publiés constitue une violation des droits d'auteur ainsi qu'une fraude caractérisée. (*Décret n°92-657 du 13 juillet 1992*)

En conséquence, je m'engage à citer toutes les sources que j'ai utilisées pour écrire ce mémoire.

Signature :



SIGNATURES DU DIRECTEUR DE THESE ET DU DOYEN

N° Étudiant : 21201094

N° Thèse : 61

Nom et Prénom : VIROLLE Charlène

Sujet :
Production des eaux à usage pharmaceutique : le champ électromagnétique,
une nouvelle application dans la lutte contre l'entartrage

Tours, le : 27/01/2021

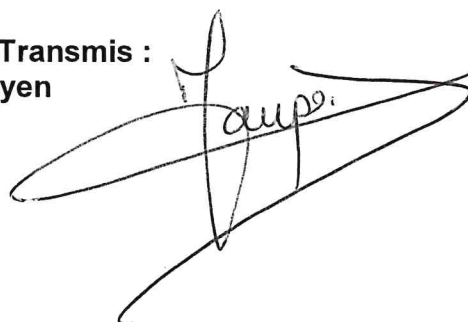
Le(s) Directeur(s) de Thèse :

27/01/2021
Allouche
cy

Hervé Muhr



Vu et Transmis :
Le Doyen



Production des eaux à usage pharmaceutique : le champ électromagnétique, une nouvelle application dans la lutte contre l'entartrage**RÉSUMÉ DE LA THÈSE**

En industrie pharmaceutique, l'eau est l'utilité la plus consommée lors de la fabrication des médicaments. Elle peut donc se retrouver en contact direct et/ou indirect avec le produit.

Il existe de nombreux procédés pour obtenir les différentes qualités d'eaux pharmaceutiques telles que l'eau purifiée, l'eau pour hémodialyse, l'eau pour préparations injectables ou encore la vapeur pure dont les normes sont décrites dans les pharmacopées. L'eau thermale est quant à elle définie par le code de la santé publique et possède une réglementation particulière.

Cependant, les divers ions contenus dans l'eau sont responsables de la formation de dépôt de calcaire que ce soient en industrie ou dans les réseaux domestiques. Le tartre, constitué principalement de carbonate de calcium, a pour conséquence : une baisse d'efficacité des installations ou encore du transfert thermique, une hausse des coûts de maintenance et favorise l'adhésion de biofilm et la contamination microbienne. Il existe des moyens de lutte contre ce phénomène d'entartrage comme les méthodes chimiques (adoucisseur, complexant, acide). Néanmoins, ces différents traitements restent peu efficaces, coûteux voire nocifs pour l'environnement et la santé. Une technologie alternative antitartre est présentée : l'action du champ électromagnétique. L'influence du champ électromagnétique sur la précipitation du carbonate de calcium est ainsi étudiée au travers des recherches bibliographiques. Diverses expériences sont réalisées afin de mettre en évidence les facteurs (composition, pH, conductivité, silice) influençant les mécanismes de cristallisation du carbonate de calcium en présence ou absence de champ, l'objectif étant d'évaluer l'efficacité de cette technologie pour le milieu industriel dans la prévention des dépôts de tartre. Un effet significatif du champ électromagnétique est observé sur la précipitation du carbonate de calcium, via sa qualité physique (polymorphisme, granulométrie) et aussi via les cinétiques de nucléation et de croissance cristalline.

MOTS-CLÉS SIGNIFICATIFS DE SON CONTENU, ATTRIBUÉS PAR LE CANDIDAT EN LIAISON AVEC LA BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE ET LES MEMBRES DU JURY

Eau, Pharmacopée, EPPI, Eau purifiée, Eau thermale, procédé, entartrage, cristallisation, carbonate de calcium, champ électromagnétique

JURY**PRÉSIDENT :**

M. ALLOUCHI Hassan, Pharmacien, Professeur des Universités, UFR des Sciences Pharmaceutiques - TOURS

MEMBRES :

Mme LE PAGE-MOSTEFA, Maître de conférences, Ecole Nationale des Industries Chimiques - NANCY

M. MARCHAIS Hervé, Pharmacien, Maître de conférences, UFR des Sciences Pharmaceutiques - TOURS

M. MUHR Hervé, Directeur de recherche CNRS, Ecole Nationale des Industries Chimiques - NANCY

Mme REGALIN Amanda, Pharmacien, eCOA & Digital Global Study Manager, Excelya - BOULOGNE-BILLANCOURT

DATE ET LIEU DE SOUTENANCE : 27 OCTOBRE 2020 à UFR des Sciences Pharmaceutiques - TOURS