

anses

agence nationale de sécurité sanitaire
alimentation, environnement, travail



Connaître, évaluer, protéger

Procédés anti-tartre non conventionnels dans les réseaux de distribution d'eau destinée à la consommation humaine

Avis de l'Anses
Rapport d'expertise collective

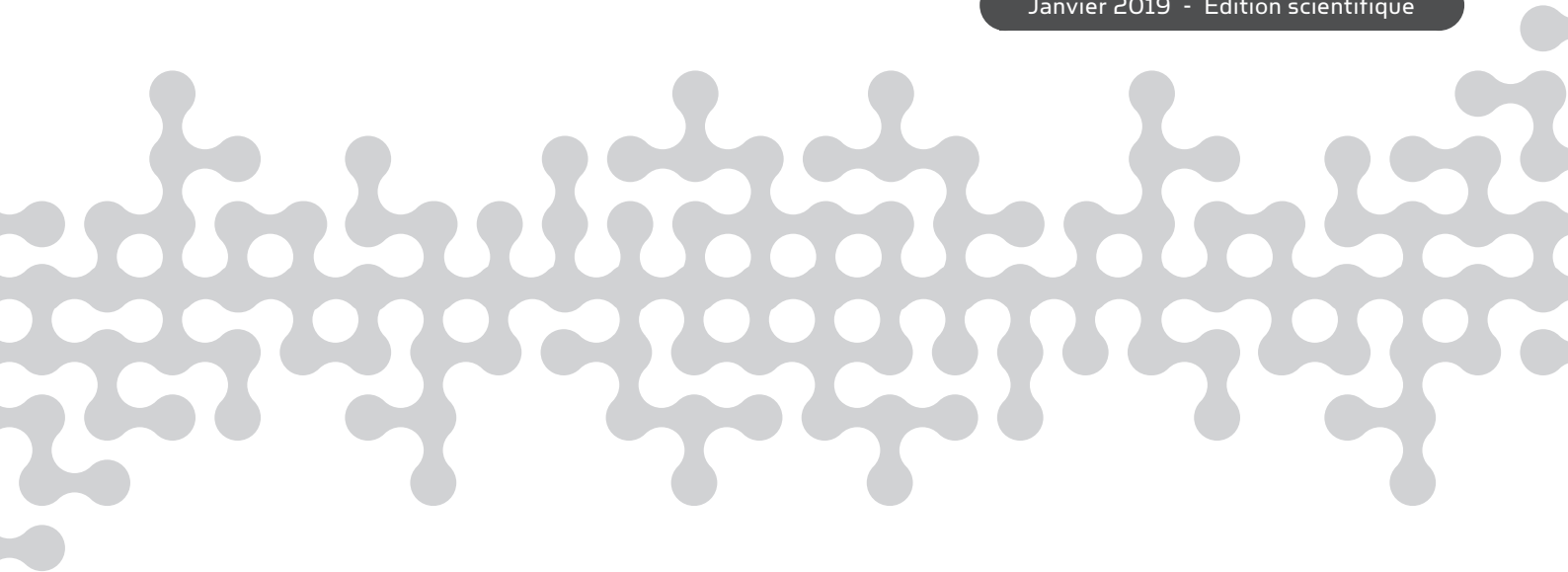
Janvier 2019 - Édition scientifique



Procédés anti-tartre non conventionnels dans les réseaux de distribution d'eau destinée à la consommation humaine

Avis de l'Anses
Rapport d'expertise collective

Janvier 2019 - Édition scientifique



Le directeur général

Maisons-Alfort, le 9 janvier 2019

AVIS

de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail

relatif à l'évaluation de l'innocuité et de l'efficacité de procédés anti-tartre « non conventionnels » dans les réseaux de distribution d'eau destinée à la consommation humaine

-

Procédés catalytiques et électrolytiques

L'Anses met en œuvre une expertise scientifique indépendante et pluraliste.

L'Anses contribue principalement à assurer la sécurité sanitaire dans les domaines de l'environnement, du travail et de l'alimentation et à évaluer les risques sanitaires qu'ils peuvent comporter.

Elle contribue également à assurer d'une part la protection de la santé et du bien-être des animaux et de la santé des végétaux et d'autre part à l'évaluation des propriétés nutritionnelles des aliments.

Elle fournit aux autorités compétentes toutes les informations sur ces risques ainsi que l'expertise et l'appui scientifique technique nécessaires à l'élaboration des dispositions législatives et réglementaires et à la mise en œuvre des mesures de gestion du risque (article L.1313-1 du code de la santé publique).

Ses avis sont publiés sur son site internet.

L'Anses a été saisie le 2 novembre 2015 par la Direction générale de la santé (DGS) pour la réalisation de l'expertise suivante : « *demande d'avis sur les risques sanitaires associés à l'utilisation des systèmes anti-tartre non conventionnels placés dans les réseaux de distribution d'eau destinée à la consommation humaine (EDCH)* ».

1. CONTEXTE ET OBJET DE LA SAISINE

1.1. Contexte

Les phénomènes d'entartrage (formation de dépôts, principalement constitués de carbonate de calcium (CaCO₃), sur les surfaces au contact de l'eau) dans les réseaux d'EDCH peuvent avoir des conséquences à la fois techniques et économiques, voire sanitaires¹. Cependant, le calcium

¹ Par exemple dans l'hypothèse où le tartre favoriserait la présence d'un biofilm, la survie et/ou prolifération de micro-organismes pourrait altérer la qualité microbiologique de l'eau.

est aussi un minéral essentiel à la santé et l'EDCH une source d'apport en calcium contribuant aux besoins nutritionnels (Anses, 2016a, 2016b, 2017).

Afin de réduire l'impact des eaux incrustantes (dites aussi calcifiantes ou entartrantes), des produits et procédés de traitement anti-tartre, dits « conventionnels », sont disponibles sur le marché français depuis de nombreuses années. Il s'agit des procédés dont l'effet est mesurable (action sur le pH², le TH³ et/ou le TAC⁴ ou ajout de phosphates) et dont l'efficacité est reconnue par l'autorité compétente :

- ceux listés dans les circulaires du 28 mars 2000 (produits et procédés de traitement pour la potabilisation des EDCH) et du 7 mai 1990 (annexe III relative aux produits et procédés de correction de la qualité des EDCH dans les réseaux d'eau à l'intérieur des bâtiments), du ministère en charge de la santé, relatives aux produits et procédés de traitement des EDCH (P&PTE) ;
- ceux autorisés par le ministère en charge de la santé après avis de l'Anses ;
- ceux possédant une attestation de conformité sanitaire (ACS) « produits et procédés de traitement » (par exemple membranes de nanofiltration).

Les autres procédés anti-tartre présents sur le marché sont dits « non conventionnels ». Les principaux procédés de traitement anti-tartre « non conventionnels » (« AT-NC ») sont les procédés catalytiques, électrolytiques avec anode de zinc, magnétiques ou électromagnétiques et électriques. Ils sont principalement utilisés à l'intérieur des bâtiments (notamment dans les réseaux d'eau chaude sanitaire (ECS)).

Les procédés « AT-NC » ne font pas l'objet de procédure spécifique d'autorisation pour leur mise sur le marché. Il est par conséquent nécessaire et pertinent de recenser et d'évaluer les données disponibles relatives à l'innocuité et l'efficacité de ces procédés.

1.2. Objet de la saisine

La DGS a saisi l'Anses le 2 novembre 2015 afin d'évaluer les risques sanitaires associés à l'utilisation des systèmes « AT-NC » placés dans les réseaux de distribution d'EDCH. Sa demande est de procéder à une expertise scientifique et technique afin :

- « d'évaluer les risques sanitaires associés à l'utilisation des traitements anti-tartre utilisant l'électrolyse ou la catalyse ;
- de proposer des recommandations pour l'évaluation de l'innocuité sanitaire des procédés anti-tartre utilisant l'électrolyse ou la catalyse ;
- de déterminer les effets des procédés anti-tartre utilisant l'électrolyse ou la catalyse sur la composition de l'eau ;
- de déterminer les éventuelles recommandations d'usage concernant l'utilisation des procédés anti-tartre utilisant l'électrolyse ou la catalyse (réseau public, hôpitaux, établissement recevant du public, etc.). »

En complément, la DGS indique que l'expertise doit permettre de définir le message sanitaire « type » relatif à l'adoucissement des eaux au domicile délivré par les Agences régionales de santé (ARS) dans le cadre de l'information du public (information annuelle, bulletin sanitaire, etc.).

La position actuelle du ministère en charge de la santé est que les procédés qui ne modifient pas la composition chimique de l'eau peuvent être utilisés à l'intérieur de bâtiments, sous réserve de

² Potentiel hydrogène.

³ Titre hydrotimétrique.

⁴ Titre alcalimétrique complet.

respecter les obligations concernant les matériaux en contact avec l'EDCH. Les procédés électromagnétiques et magnétiques sont considérés comme tels par la DGS, aussi la saisine ne porte pas sur ces procédés⁵. Les procédés dits « électriques » (générant des courants dans l'eau sans utilisation d'anode consommable) sont aussi jugés comme hors champ de la saisine ; le rapport d'Hydreos (2014) joint à la saisine a par ailleurs identifié comme procédés électrolytiques uniquement ceux mettant en œuvre une anode sacrificielle en zinc.

Ainsi, conformément à la saisine de la DGS, l'expertise porte sur les procédés « AT-NC » utilisant l'électrolyse avec anode de zinc (utilisée seule ou couplée à la cavitation) ou la catalyse.

En sus, les experts ont jugé pertinent d'ajouter l'injection de CO₂ en réseau intérieur au champ de l'expertise, en raison de cette utilisation dite « non conventionnelle » (au sens où ce type de traitement n'est pas mentionné à l'annexe III de la circulaire du 7 mai 1990 relative aux produits et procédés de correction de la qualité des EDCH autorisés dans les réseaux d'eau à l'intérieur des bâtiments).

Plus largement, tous les produits et procédés anti-tartre recensés sur le marché sont décrits dans le rapport d'expertise collective.

2. ORGANISATION DE L'EXPERTISE

L'expertise a été réalisée dans le respect de la norme NF X 50-110 « Qualité en expertise – Prescriptions générales de compétence pour une expertise (mai 2003) ».

L'expertise relève du domaine de compétences du comité d'experts spécialisé (CES) « Eaux ». L'Anses a confié l'expertise au groupe de travail (GT) « Évaluation des risques sanitaires associés à l'utilisation des systèmes anti-tartre utilisant l'électrolyse ou la catalyse placés dans les réseaux de distribution d'eau destinée à la consommation humaine ». Le GT a produit un rapport d'expertise intitulé « Évaluation de l'innocuité et de l'efficacité de procédés anti-tartre non conventionnels dans les réseaux de distribution d'eau destinée à la consommation humaine - Procédés catalytiques et électrolytiques ».

Les travaux d'expertise du GT ont été présentés au CES tant sur les aspects méthodologiques que scientifiques entre le 6 février 2018 et le 4 septembre 2018. Ils ont été adoptés par le CES « Eaux » réuni le 4 septembre 2018. Le rapport produit par le GT tient compte des observations et éléments complémentaires transmis par les membres du CES.

L'Anses analyse les liens d'intérêts déclarés par les experts avant leur nomination et tout au long des travaux, afin d'éviter les risques de conflits d'intérêts au regard des points traités dans le cadre de l'expertise. Les déclarations d'intérêts des experts sont publiées sur le site internet de l'Anses (www.anses.fr).

L'expertise s'appuie notamment sur :

- le rapport d'HYDREOS (2014) joint à la saisine (Hydreos est le pôle de compétitivité Alsace-Lorraine pour la qualité de la gestion de l'eau) ;
- une recherche bibliographique dans les bases de données SCOPUS, PUBMED, et à l'aide du moteur de recherche GOOGLE SCHOLAR réalisée jusqu'au 29 janvier 2018, sur l'ensemble des documents publiés sans restriction de date, en combinant des mots clés anglophones relatifs à l'eau, au tartre, aux traitements anti-tartre et au biofilm (listés dans le rapport d'expertise) : 143 publications retenues ;

⁵ La saisine précise que : « Les procédés magnétiques et électromagnétiques sont considérés par le ministère chargé de la santé comme hors du champ d'application de l'article R.1321-50 du code de la santé publique estimant que ces procédés agissent sur les propriétés entartrantes de l'eau sans en modifier sa composition chimique. Ces procédés peuvent être installés sous réserve de respecter les dispositions de l'article R.1321-48 du code de la santé publique relatives à l'évaluation des matériaux entrant en contact d'EDCH ».

- les informations relatives aux procédés commercialisés, collectées *via* des moteurs de recherche Internet.
- les auditions de différentes parties prenantes :
 - les principaux fabricants ou distributeurs français recensés commercialisant des procédés catalytiques et électrolytiques avec anode de zinc et ayant répondu favorablement à la sollicitation de l'Anses : ISB WATER, WATERCAT et AQUABION ;
 - des organismes mesurant les performances des procédés « AT-NC » : Centre scientifique et technique du bâtiment (CSTB) et *Technologiezentrum Wasser* (TZW) ;
 - des utilisateurs de procédés « AT-NC » dans les réseaux intérieurs, Immobilière 3F (bailleur social) et Centre d'expertise des techniques d'infrastructure de la défense (CETID) ;
- une consultation par courriel :
 - des utilisateurs potentiels de procédés « AT-NC » en réseaux publics : Fédération professionnelle des entreprises de l'eau (FP2E), Fédération nationale des collectivités concédantes et régies (FNCCR) ;
 - de fabricants de procédés catalytiques et électrolytiques avec anode de zinc : seule la société SOLAVITÉ a répondu à la sollicitation.

3. ANALYSE ET CONCLUSIONS DU CES

3.1. Problématique du tartre

3.1.1. Formation du carbonate de calcium (CaCO₃)

L'entartrage correspond à la formation de dépôts compacts et adhérents de tartre sur une surface, le CaCO₃ étant le principal composant du tartre. L'entartrage dépend des caractéristiques physico-chimiques de l'eau telles que la concentration en calcium, l'alcalinité ou TAC, la température, le pH ainsi que de la nature des surfaces au contact de l'eau et des propriétés d'interface eau/surface du matériau.

Le phénomène de précipitation du CaCO₃ peut être décrit selon un mécanisme classique de germination-croissance. La germination, ou nucléation, est un processus au cours duquel les ions ou les molécules libres en solution se regroupent et s'organisent en formant les germes d'une phase solide cristalline, le grossissement de ces germes donnera le minéral. Au voisinage des surfaces au contact avec l'eau, les conditions de formation des germes de CaCO₃ peuvent être différentes de celles qui existent dans la masse d'eau.

► Précipitation du carbonate de calcium

La germination du CaCO₃ peut être homogène, si les germes se développent au sein de la solution, ou hétérogène, si les germes se forment sur un support comme une particule en suspension ou une paroi. La phase de croissance de germes de CaCO₃ en solution aqueuse (germination homogène) est régie par l'équilibre calco-carbonique. Le processus de précipitation hétérogène peut être divisé en plusieurs étapes : transport des matières vers la surface, adsorption des solutés réactifs (par exemple, ions Ca²⁺ et CO₃²⁻) sur la surface, diffusion en surface jusqu'aux sites réactifs (essentiellement due à un gradient de concentration) puis réaction de formation selon une succession d'étapes (liaisons ou clivages, échanges ioniques, acquisition ou perte d'eau, etc.).

► Structure du carbonate de calcium

Le CaCO_3 peut exister sous plusieurs formes cristallines anhydres : la calcite, la vatérite et l'aragonite. D'un point de vue thermodynamique, la calcite est la forme la plus stable et la vatérite la moins stable.

3.1.2. Inconvénients de l'entartrage

L'équilibre calco-carbonique des eaux potables est un paramètre important dans une démarche de maîtrise de la qualité des eaux. Dans les réseaux, sa bonne maîtrise doit permettre non seulement de limiter les risques de dissolution des métaux constitutifs des canalisations et ainsi préserver l'intégrité des installations de production, de stockage et de distribution d'EDCH, mais aussi de limiter l'entartrage des installations publiques et privées.

Aussi, la réglementation exige que l'eau distribuée soit à l'équilibre calco-carbonique ou légèrement incrustante (arrêté du 11 janvier 2007).

En effet, si l'eau est trop incrustante et/ou de dureté élevée, elle peut engendrer les effets suivants dans les réseaux d'eaux :

- l'entartrage des ouvrages et des équipements (pompes, vannes, compteurs, installations de filtration, etc.) entraînant des perturbations hydrauliques ou des dysfonctionnements (réduction des sections de passage, blocage de pièces mobiles ou colmatage du fait de la précipitation de CaCO_3 sur les surfaces et/ou de l'accumulation de dépôts formés en amont des équipements concernés, etc.) et l'augmentation des coûts d'exploitation ;
- en sus, dans les réseaux intérieurs :
 - l'entartrage des systèmes de production d'ECS et des équipements ménagers entraînant des dysfonctionnements (chute de pression, baisse du débit, temps d'attente plus long pour obtenir de l'eau chaude au robinet, etc.) ;
 - la surconsommation d'énergie du fait de la diminution des rendements d'échange ;
 - la diminution de la durée de vie des installations et équipements (chauffe-eau, mitigeurs, lave-linge, lave-vaisselle, etc.) ;
 - une surconsommation de produits ménagers et d'entretien (ASTEE, 2006, OIEau et al., 2016).

La présence de CaCO_3 est par ailleurs un des motifs fréquents d'insatisfaction des consommateurs vis-à-vis de la qualité de l'eau distribuée, principalement pour des raisons de confort (Communication personnelle d'Immobilier 3F du 06/07/2017, OIEau et al. (2016)).

3.1.3. Relations tartre et biofilms

Les biofilms sont constitués de micro-organismes, adhérant entre eux et à leur support (le matériau constituant une canalisation, par exemple) et d'une matrice de substances polymériques extracellulaires (EPS) qu'ils ont eux-mêmes synthétisée et dans laquelle les cellules sont enrobées (Fish et al., 2015).

Les biofilms des réseaux d'EDCH ne sont pas nécessairement des films uniformes et d'épaisseur définie. Ils sont généralement relativement ténus (au plus quelques dizaines de μm d'épaisseur) et sont répartis de manière hétérogène à la surface du matériau support. Les biofilms des réseaux d'EDCH sont toujours présents, quelle que soit la concentration en nutriments. Leurs caractéristiques dépendent de la nature du support et de la composition de l'eau (apports de nutriments, résiduels de désinfectants, mais aussi d'autres cellules bactériennes susceptibles de contribuer à la diversité des espèces présentes dans le biofilm).

Les biofilms se composent d'un mélange de matières organiques (micro-organismes et leurs polymères) et inorganiques (précipités de CaCO_3 et autres précipités venant du matériau et de la phase aqueuse). En milieu entartrant, la proportion de CaCO_3 dans les biofilms peut être très

importante par rapport à la composante biologique, si bien que ce qui est appelé tartre pourrait parfois aussi correspondre à du biofilm (Trueba, García et Otero, 2014).

Le tartre pouvant être un élément constitutif des biofilms, toute action sur le tartre est susceptible d'avoir un effet sur ceux-ci. La présence de dépôts de CaCO₃ à la surface du biofilm pourrait diminuer l'action désinfectante du chlore (Li *et al.*, 2016, Srinivasan *et al.*, 1995). L'élimination du tartre s'accompagnerait de l'élimination des biofilms qui lui sont associés.

Toutefois, l'existence de biofilms n'est conditionnée ni par la présence ni par l'absence de tartre.

3.2. Réglementations applicables aux produits et procédés de traitement de l'eau

Conformément aux dispositions du code de la consommation, il appartient à tout responsable de la mise sur le marché de produits de s'assurer que ceux-ci sont propres à l'usage qui en sera fait, qu'ils respectent les prescriptions en vigueur et ne sont pas susceptibles de constituer un danger pour la santé des consommateurs. L'article R. 1321-50 du code de la santé publique (CSP) précise que les P&PTE ne doivent pas être susceptibles, intrinsèquement ou par l'intermédiaire de leurs résidus, de présenter directement ou indirectement un danger pour la santé humaine ou d'entraîner une altération de la composition de l'eau définie par référence à des valeurs fixées par un arrêté. De plus, ils doivent être suffisamment efficaces.

L'eau distribuée ne doit être ni agressive, ni corrosive, ni gêner la désinfection (*cf.* article R. 1321-55 du CSP) et doit être à l'équilibre calco-carbonique ou légèrement incrustante. De plus, elle doit respecter les exigences de qualité fixées par le CSP (articles R.1321-2 et R.1321-3) et les limites et références de qualité des EDCH définies à l'annexe I de l'arrêté du 11 janvier 2007.

Les réseaux intérieurs peuvent « *comporter un dispositif de traitement complémentaire de la qualité de l'eau, sous réserve que, dans le cas d'installations collectives, le consommateur final dispose également d'une eau froide non soumise à ce traitement complémentaire* » (article R. 1321-53 du CSP). Toutefois, ils « *ne doivent pas pouvoir, du fait des conditions de leur utilisation, notamment à l'occasion de phénomènes de retour d'eau, perturber le fonctionnement du réseau auquel ils sont raccordés ou engendrer une contamination de l'eau distribuée dans les installations privées de distribution* » (article R.1321-57 du CSP).

Dans le cas où une personne morale souhaite mettre sur le marché un produit ou un procédé de traitement ne correspondant pas à un groupe ou à un usage prévu en application de l'article R.1321-50-I du CSP, le produit ou le procédé est considéré comme « innovant » ; sa mise sur le marché et son utilisation sont alors soumises à autorisation préalable du ministère en charge de la santé, donnée après avis favorable de l'Anses (*cf.* article R. 1321-50-IV du CSP). L'arrêté du 17 août 2007⁶ modifié précise les preuves d'innocuité et d'efficacité à fournir. Jusqu'à présent, bien qu'ils ne soient pas listés dans la circulaire du 7 mai 1990⁷, les procédés « AT-NC » qui ne modifient pas la composition chimique de l'eau placés sur des réseaux intérieurs sont considérés par la DGS comme ne relevant pas des dispositions relatives aux produits « innovants » et ne sont donc pas soumis par la DGS à l'Anses en vue d'une évaluation des risques. En effet, dans sa lettre de saisine, la DGS considère les procédés magnétiques et électromagnétiques comme hors du champ d'application de l'article R.1321-50 du CSP estimant qu'ils agissent sur les propriétés entartrantes de l'eau sans en modifier sa composition chimique. Ils peuvent être installés, y compris sur les canalisations d'eau froide générale (EFG) dans les réseaux intérieurs collectifs,

⁶ Arrêté du 17 août 2007 relatif à la constitution du dossier de demande de mise sur le marché d'un produit ou d'un procédé de traitement d'EDCH humaine mentionné à l'article R.1321-50-IV du CSP modifié par l'arrêté du 4 juin 2009.

⁷ Circulaire DGS/VS4 du 7 mai 1990 relative aux produits et procédés de traitement d'EDCH.

sous réserve de respecter les dispositions relatives aux matériaux au contact de l'eau (MCDE) (cf. article R.1321-48 du CSP et arrêté du 29 mai 1997 modifié⁸).

3.3. Procédés de traitement anti-tartre « non conventionnels »

3.3.1. Procédés « non conventionnels » anti-tartre hors champ d'expertise

► Procédés anti-tartre magnétiques et électromagnétiques

Les traitements magnétique et électromagnétique de l'eau sont basés sur la création d'un champ magnétique généré par un aimant permanent (à l'intérieur ou à l'extérieur de la canalisation) ou un électro-aimant (à l'extérieur de la canalisation).

Les procédés électroniques ou électriques générant un champ magnétique sont considérés comme des procédés « AT-NC » électromagnétiques (HYDREOS, 2014).

► Procédés anti-tartre dits « électriques »

Les procédés dits « électriques » créent des courants permettant une électrolyse de l'eau. Ils utilisent le principe de la décarbonatation par voie électrolytique (étape de traitement approuvée et utilisée pour la production d'EDCH). En réseau intérieur, ce même principe est utilisé mais avec pour effet la génération de micro-germes de CaCO_3 entraînés dans le flux d'eau sans modification mesurable des concentrations en calcium et en hydrogénocarbonates et du pH de l'eau. Ce procédé utilisé en réseau intérieur est considéré comme « non conventionnel ».

► Procédés anti-tartre utilisant la cavitation

La cavitation est la formation et/ou l'expansion, suite à des baisses locales de pression, de cavités et de bulles de gaz et/ou de vapeur d'eau dans un liquide.

La cavitation peut être couplée à des procédés « AT-NC » électrolytiques avec anode de zinc (inclus dans le champ de l'expertise), magnétiques ou électromagnétiques mais aucun procédé l'utilisant seule n'a été recensé en France.

3.3.2. Procédés anti-tartre « non conventionnels » inclus dans le champ d'expertise

La littérature scientifique étant peu abondante sur les procédés « AT-NC », l'expertise a, en complément, pris en compte les brevets et les documentations techniques trouvées sur internet ou mises à disposition par les personnes auditionnées (plaquettes commerciales, rapport de bureau d'étude, rapports de stages, articles scientifiques, rapports techniques de suivi d'efficacité *in situ*, photos d'installations) ainsi que le retour d'expériences des utilisateurs de procédés « AT-NC » en réseau intérieur auditionnés (CETID et Immobilière 3F).

► Procédés anti-tartre catalytiques

Ce type de procédé utilise des résines dites « catalytiques ». Aucune publication scientifique relative aux effets sur le tartre d'un procédé utilisant ces résines n'a été recensée. Toutefois, les experts ont utilisé un brevet déposé en 2003 aux États-Unis et en Europe par une société allemande, relatif à une de ces résines (Walder et Leiter, 2003) ainsi qu'une publication expliquant le processus de germination de CaCO_3 , non pas sur une résine mais au travers d'une membrane (Ananeva, Mesyats et Sergievskii, 2017).

⁸ Arrêté du 29 mai 1997 relatif aux matériaux et objets utilisés dans les installations fixes de production, de traitement et de distribution d'EDCH modifié par les arrêtés du 24 juin 1998, 13 janvier 2000, 22 août 2002 et 16 septembre 2004 (publiés respectivement au Journal Officiel des 1er juin 1997, 25 août 1998, 21 janvier 2000, 3 septembre 2002 et du 23 octobre 2004) et du 8 septembre 1999.

■ Principe de fonctionnement :

Les résines catalytiques sont des résines échangeuses de cations faiblement acides, possédant un squelette polyacrylique, fonctionnalisé avec des groupements carboxyles ($>-COO^-$). Elles peuvent se présenter sous forme de billes ou de granules et sont commercialisées sous la forme H^+ .

La résine est insérée dans un dispositif pour que l'eau à traiter soit filtrée de façon ascendante, maintenant la résine sous forme de lit fluidisé. Durant une première étape dite de « maturation », la résine est saturée avec les ions Ca^{2+} contenus dans l'eau, induisant une période de latence avec une acidification et une réduction de la dureté de l'eau (échange des ions H^+ avec les ions Ca^{2+}).

Durant une seconde étape, les ions Ca^{2+} liés préalablement aux groupements COO^- de la résine agiront comme des germes de cristallisation de $CaCO_3$ (Walder et Leiter, 2003).

Lorsque les grains de $CaCO_3$ atteignent une taille critique (de l'ordre de $0,1 \mu m$), ils se détachent du fait du flux d'eau et sont filtrés/retenus dans les pores de la résine où ils peuvent poursuivre leur cristallisation. Le détachement de ces grains libérerait donc les sites pour de futures nucléations, d'où l'effet qualifié de « catalytique » (Ananeva, Mesyats et Sergievskii, 2017, Walder et Leiter, 2003).

■ Modes d'action sur le tartre :

Les propriétés intrinsèques de la résine semblent primordiales pour son utilisation dans un procédé dit « catalytique ». L'utilisation de résine possédant à la fois une matrice polymérique acrylique et des groupements fonctionnels carboxyliques permettrait d'obtenir majoritairement des cristaux d'aragonite (connus pour être moins adhérents sur les surfaces, faiblement adhérents entre eux et pouvant rester longtemps en solution) et diminuerait ainsi le dépôt de tartre (Ananeva, Mesyats et Sergievskii, 2017, Walder et Leiter, 2003).

► **Procédés anti-tartre utilisant une électrolyse avec anode de zinc**

■ Principe de fonctionnement :

Les procédés « AT-NC » basés sur l'électrolyse utilisent le principe de la corrosion galvanique où l'électrode de zinc correspond au métal 1 et le corps du dispositif au métal 2 (cf. figure 1). Celui-ci est constitué d'un métal ou alliage ayant un potentiel de corrosion plus anodique que le zinc (par exemple l'inox ou le laiton).

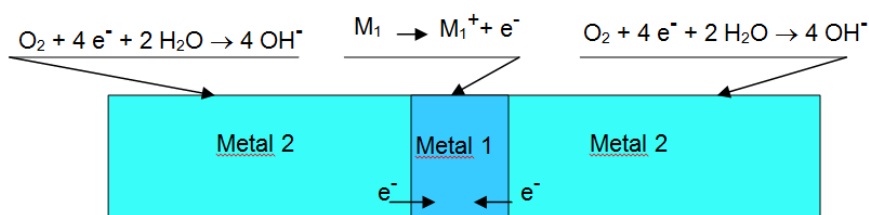


Figure 1 : schéma de la corrosion galvanique.

L'électrode de zinc de petite surface par rapport à l'inox ou au laiton en contact électrique, pourra être polarisée à un potentiel permettant la dissolution du zinc dans la solution. Le zinc jouera le rôle d'anode sacrificielle et fournira ainsi des ions Zn^{2+} à la solution. Le dispositif doit être isolé électriquement du reste des canalisations quand elles sont métalliques. Le zinc est consommé préférentiellement aux autres matériaux constituant le dispositif. La quantité de zinc consommée est fixée essentiellement par le rapport des surfaces anode/cathode.

Les deux principaux procédés « AT-NC » utilisant une électrolyse avec anode de zinc actuellement sur le marché comportent également un dispositif de cavitation hydrodynamique.

■ Modes d'action sur le tartre :

Des études scientifiques ont évalué l'effet des ions Zn^{2+} sur l'entartrage, mais aucune n'a étudié le procédé d'électrolyse avec anode de zinc pour limiter l'entartrage. Les ions Zn^{2+} dans l'eau influencent la cristallisation du $CaCO_3$ en réduisant ou retardant sa précipitation : effets sur la vitesse de croissance du cristal, sur sa taille, sur sa forme et sur la vitesse de nucléation et également diminution du dépôt (Coetzee, Yacoby et Howell, 1996, Ghizellaoui et Euvrard, 2008, Ghizellaoui *et al.*, 2007, Lisitsin *et al.*, 2005, López-Sandoval *et al.*, 2007, MacAdam et Parsons, 2009, Meyer, 1984, Mubenga, 1993, Ras et Ghizellaoui, 2012, Simonič et Ban, 2013). Les mécanismes d'action sont une co-précipitation des ions hydroxyde et carbonate et/ou une adsorption du zinc sur les cristaux de $CaCO_3$.

Les procédés « AT-NC » électrolytiques avec anode de zinc couplés à la cavitation disposent d'éléments induisant une cavitation hydrodynamique et produisant :

- des turbulences qui auraient un effet sur la précipitation du $CaCO_3$ notamment par une élimination des gaz dissous (bulles de gaz) ;
- des bulles de vapeur d'eau qui modifieraient la précipitation du $CaCO_3$ à leur proximité et créeraient, par leur implosion à proximité des parois, des micro-jets et ondes de choc ayant une action mécanique sur le tartre et les canalisations.

► Procédés anti-tartre par injection de CO_2 en réseau intérieur

Si l'acidification par l'injection de CO_2 est une étape de traitement approuvée pour la production d'EDCH (circulaire DGS/VS4 n° 2000-166 du 28 mars 2000), ce traitement n'est pas mentionné à l'annexe III de la circulaire du 7 mai 1990. C'est pourquoi ce type de procédé est considéré comme « non conventionnel » en réseau intérieur.

■ Principe de fonctionnement :

Le CO_2 se dissout dans l'eau et de l'acide carbonique (H_2CO_3) est formé, conduisant à un déplacement de l'équilibre carbonique CO_3^{2-}/HCO_3^- vers CO_2/HCO_3^- , et à une diminution du pH de l'eau.

■ Mode d'action sur le tartre :

L'abaissement du pH diminue le caractère incrustant de l'eau et ainsi le potentiel de précipitation du $CaCO_3$. L'eau peut même devenir agressive et dissoudre des dépôts existants.

3.4. Innocuité des procédés anti-tartre « non conventionnels » inclus dans le champ de l'expertise

3.4.1. Limites de l'expertise

Il n'est pas possible de réaliser une évaluation exhaustive des risques sanitaires associés à l'utilisation des traitements anti-tartre utilisant l'électrolyse avec anode de zinc ou la catalyse. En effet, la caractérisation du risque ne peut être conduite car :

- aucune publication scientifique relative à l'innocuité des procédés « AT-NC » inclus dans le champ de l'expertise n'a été recensée ;
- l'identification des dangers ne peut pas être réalisée de façon exhaustive du fait de l'hétérogénéité des procédés (diversité des matériaux et des techniques de traitement), de l'absence de connaissance précise de la composition des matériaux constitutifs des appareils et des P&PT utilisés dans ces appareils (résine, électrode), de l'absence de données de contamination de l'eau à la suite de leur utilisation et des disparités locales de qualité d'eau jouant sur les équilibres calco-carboniques ;
- l'exposition est impossible à estimer du fait de l'hétérogénéité des sites potentiels d'utilisation (réseau public, réseau intérieur d'un habitat particulier ou collectif ou de bâtiments non destinés au logement), de la méconnaissance des populations exposées

dans des contextes différents et de l'absence de retours d'expériences concernant les modalités d'usage et de mise en œuvre des procédés « AT-NC ».

Aussi, il n'a pas été réalisé d'évaluation « au cas par cas » pour une autorisation individuelle des procédés « AT-NC » comme dans le cadre de l'examen d'un dossier d'industriel (procédé « innovant »). Dans l'objectif de maîtrise des éventuels risques pour la santé des consommateurs, les experts se sont orientés vers des recommandations pour l'évaluation de l'innocuité de ces procédés. Cependant, au regard des éléments disponibles dans la littérature scientifique et malgré les limites associées, les effets potentiels des procédés « AT-NC » inclus dans le champ de l'expertise sont exposés ci-après.

3.4.2. Modification de la qualité de l'eau

La réglementation définit comme modification de la qualité de l'eau « *une altération de la composition de l'eau définie par référence à des valeurs fixées par un arrêté* » (article R. 1321-50 du CSP).

Lorsqu'ils n'ont pas d'effet sur les paramètres chimiques de composition de l'eau, un effet sur la forme cristalline CaCO_3 est souvent évoqué et a été mis en évidence dans plusieurs publications scientifiques (Ananeva, Mesyats et Sergievskii, 2017, Barrett et Parsons, 1998, Coetzee, Yacoby et Howell, 1996, Higashitani *et al.*, 1993, López-Sandoval *et al.*, 2007, MacAdam et Parsons, 2009, Mubenga, 1993, Simonič et Ban, 2013). La formation de microcristaux d'aragonite serait ainsi favorisée par rapport à la formation de calcite. Aucun élément de réponse n'ayant été trouvé dans la littérature scientifique, les experts considèrent que la présence dans l'eau de microcristaux de CaCO_3 n'a pas d'incidence sanitaire quelle que soit la forme, amorphe ou cristalline, sous laquelle ils sont présents.

► **Modification du pH et de l'agressivité/corrosivité de l'eau**

Certains procédés de traitement anti-tartre « non conventionnels » peuvent diminuer le pH de l'eau et la rendre agressive et/ou corrosive pour les matériaux métalliques situés à l'aval et ainsi conduire à une augmentation significative des concentrations en métaux dissous (plomb, cuivre, zinc, fer en particulier).

■ Procédés de traitement « AT-NC » catalytiques :

Les procédés « AT-NC » catalytiques font chuter fortement le pH en début d'utilisation lors de la phase de maturation au cours de laquelle la résine, sous forme H^+ , se sature progressivement. Durant cette phase de 3 à 4 semaines, d'après le responsable de la mise sur le marché auditionné, un mélange d'eau traitée et d'eau non traitée est préconisé par les fabricants pour limiter cet effet. Cela n'élimine toutefois pas le risque de produire une eau agressive et/ou corrosive pendant quelques jours voire quelques semaines. Une meilleure maîtrise de cette phase de maturation ou une utilisation de la résine directement sous forme saturée sont nécessaires pour réduire ce risque.

■ Procédés de traitement « AT-NC » par injection de CO_2 à domicile :

Les dispositifs d'injection de CO_2 destinés à être installés dans les réseaux intérieurs ne disposent pas de moyen de régulation permettant d'ajuster la dose injectée en fonction des caractéristiques de l'eau (réglage manuel uniquement basé sur la dureté de l'eau). Le risque de produire ainsi une eau agressive et corrosive pour les matériaux métalliques situés à l'aval est important.

► **Relargage d'éléments ou composés indésirables ou toxiques**

■ Procédés de traitement « AT-NC » catalytiques :

Dans le cas des résines échangeuses d'ions, les agréments du ministère en charge de la santé sont délivrés pour un usage donné de la résine et pour la forme sous laquelle elle va être utilisée, dans le respect de conditions de régénération et de désinfection indiquées par le fournisseur.

La résine échangeuse d'ions utilisée dans le procédé « AT-NC » commercialisé en France a été agréée pour un usage de décarbonatation en usines de potabilisation, avec l'acide chlorhydrique comme régénérant et le peroxyde d'hydrogène comme désinfectant (agrément renouvelé pour 5 ans en 2013 suite à l'avis de l'Anses (2014)). Cependant, dans le procédé « AT-NC » catalytique, elle n'est utilisée ni pour l'usage autorisé ni dans les conditions pour lesquelles elle a été autorisée. Ces différences portent notamment sur l'utilisation, dans les procédés « AT-NC », en lit fluidisé (filtration ascendante) alors que tous les essais de migration sont réalisés en lit fixe et filtration descendante⁹. Il est à noter également que les plaquettes commerciales examinées par les experts indiquent qu'aucun traitement de désinfection n'est nécessaire et que la « charge catalytique » n'est à changer que tous les 2 ou 3 ans, allant à l'encontre des recommandations de l'Agence (usage en usine de potabilisation, désinfection recommandée et régénération obligatoire). Aussi, dans la mesure où l'évaluation de l'innocuité de la résine n'a pas été réalisée conformément à son utilisation dans le procédé dit « catalytique », il n'est pas possible de conclure sur l'éventuel relargage d'éléments ou composés indésirables ou toxiques.

■ Procédés de traitement « AT-NC » électrolytiques avec anode de zinc

Des procédés « AT-NC » électrolytiques avec anode de zinc libèrent dans l'eau des ions zinc. La quantité de zinc relarguée par l'électrode est théoriquement quantifiable ; toutefois il n'est pas possible de connaître facilement la concentration en zinc présente dans l'EDCH, celle-ci dépendant du débit d'eau, de la surface des électrodes et de la configuration du réseau.

Aucun fabricant ne renseigne, dans ses brochures commerciales, la surface des électrodes de Zn utilisées et les quantités d'ions Zn^{2+} libérées, ce qui rend impossible l'évaluation des concentrations en ions Zn^{2+} attendues dans l'eau, alors que ces dernières déterminent l'efficacité dans les publications scientifiques.

Les quantités d'ions Zn^{2+} libérées sont estimées faibles puisque l'électrode de quelques grammes a une durée de vie de 5 à 12 ans. Pour observer un effet anti-tartre, ils estiment la quantité minimum d'ions Zn^{2+} devant être libérée à quelques microgrammes par litre. Cette libération n'induirait pas une augmentation significative de la concentration en zinc dans l'eau froide ni dans l'eau chaude en cas d'utilisation d'un ballon d'eau chaude individuel (traitement ponctuel). Le risque d'atteindre des concentrations supérieures à 1 mg/L est pratiquement exclu pour un appareil installé en circuit ouvert sur un réseau d'eau froide. Ce risque ne peut toutefois pas être exclu lorsque le dispositif est installé dans une boucle de circulation d'eau chaude du fait de l'enrichissement progressif en zinc, en fonction des soutirages sur le réseau d'eau chaude. De plus, dans le cas fréquent des réseaux d'eau chaude en acier galvanisé, la quantité de zinc apportée par le procédé anti-tartre s'ajouterait à l'apport dû à la corrosion du réseau. Une augmentation de la concentration en zinc pourrait également être observée si le procédé était laissé en eau stagnante.

Toutefois, aucune limite ou référence de qualité réglementaire n'existe actuellement pour le zinc dans l'EDCH. Pour l'évaluation des matériaux métalliques entrant au contact de l'eau, le groupe des « 4 MS » a fixé la valeur de référence dans l'EDCH à 3 mg/L pour le zinc, considérant l'impact sur la qualité organoleptique de l'eau (4MS, 2016). Le risque d'atteindre cette valeur est faible.

3.4.3. Impact sur les dépôts existants et sur le biofilm

Tout procédé de traitement anti-tartre « efficace » aura un effet préventif en inhibant ou ralentissant la formation des dépôts de tartre à l'aval pour les équipements à protéger. Un effet curatif est aussi possible sur les dépôts pré-existants. Dans certains cas, cet effet curatif peut être

⁹ L'utilisation en lit fluidisé de ces résines pourrait augmenter l'abrasion des billes de résine ou des granules de polymère.

à l'origine de dégradations de la qualité de l'eau¹⁰, en particulier si l'effet est rapide (par exemple : eau agressive après traitement) et que l'installation est fortement entartrée.

Ces conséquences prévisibles de la mise en place d'un traitement anti-tartre sont transitoires jusqu'à l'établissement d'un nouvel équilibre (chimique et biologique) entre les dépôts et l'eau qui circule à leur contact.

Passée cette période transitoire, ou dans le cas d'un réseau neuf, le fait de limiter la formation de dépôts de tartre présente un intérêt dans la mesure où une présence excessive de dépôts (tartre, biofilm) pourrait réduire l'efficacité des traitements préventifs ou curatifs de désinfection (Li *et al.*, 2016).

L'inhibition de la prolifération des légionelles, parfois annoncée par certains responsables de mise sur le marché de procédés « AT-NC », n'est pas prouvée scientifiquement. L'accumulation de tartre limite le transfert de chaleur au niveau de la production d'ECS. Des températures inférieures à 50 °C accroissent fortement le risque de prolifération de légionelles.

Aucune donnée scientifique ne permet d'attester l'existence d'un effet anti-biofilm des procédés utilisant la catalyse, l'électrolyse avec anode de zinc ou l'injection de CO₂ mais les traitements anti-tartre dont l'efficacité a été prouvée peuvent, de façon indirecte, limiter le biofilm.

3.5. Efficacité anti-tartre des procédés anti-tartre « non conventionnels »

3.5.1. Limites de l'expertise

Pour les procédés qui induisent un effet mesurable sur les caractéristiques de l'eau (pH, TAC, TH, etc.), l'efficacité peut être déduite des valeurs mesurées sur la base de connaissances scientifiques établies. L'évaluation de l'efficacité des procédés « AT-NC », n'ayant aucun effet facilement mesurable sur les caractéristiques de l'eau, est plus difficile (absence de méthode d'essais normalisée dans ce domaine en France).

Par ailleurs, l'efficacité d'un même dispositif peut être très variable d'un site à un autre en fonction des caractéristiques des eaux à traiter et des réseaux et équipements à protéger (matériaux, débit, nature et caractéristiques des systèmes de production d'ECS et des équipements raccordés, etc.).

Aucune publication scientifique fournissant des informations sur l'efficacité des procédés « AT-NC » en conditions réelles d'utilisation en réseau EDCH n'a été identifiée par les experts. Celles disponibles sont peu nombreuses, concernent des essais en laboratoire et portent souvent sur les paramètres difficiles à associer avec une efficacité vis-à-vis de l'entartrage des réseaux.

La formation de tartre est un phénomène lent et complexe à étudier, dépendant des aspects hydrodynamiques du réseau, des équipements raccordés et de leurs usages. À ce jour, il n'existe pas de consensus scientifique sur les essais à mettre en œuvre pour évaluer les performances des procédés de traitement anti-tartre.

3.5.2. Évaluation de l'efficacité par des essais en pilote

Des bancs d'essais visant à simuler des conditions réelles d'utilisation ont été développés en Allemagne et aux États-Unis et sont en cours de développement en France. Ils visent à évaluer des systèmes anti-tartre dans des conditions standardisées et sont basés sur la comparaison des niveaux d'entartrage de systèmes de production d'eau chaude en présence et en l'absence du traitement à évaluer.

¹⁰ Augmentation de la turbidité ; décrochement du biofilm et altération transitoire de la qualité bactériologique de l'eau ; entraînement de produits de corrosion sous forme de particules d'oxydes métalliques ou d'éléments dissous ; décrochage de particules, d'écailles ou de morceaux de tartre susceptibles d'entraîner des colmatages par accumulation dans des points singuliers de l'installation.

En Allemagne, la certification DVGW¹¹ W 510 « Dispositifs de conditionnement de l'eau pour la prévention de l'entartrage : exigences et essais » de 2004 permet de vérifier l'efficacité des procédés suivant la procédure d'essai DVGW W 512. C'est la seule certification publiée et reconnue dans son pays d'origine. Elle permet de caractériser l'efficacité des dispositifs qui satisfont au critère d'acceptabilité fixé par le protocole. En revanche, la température élevée à laquelle sont réalisés les essais (80 °C) conduit probablement à considérer non efficaces certains dispositifs dont le domaine d'action est limité à des températures plus basses et plus représentatives des réseaux d'ECS. Par ailleurs, le critère retenu pour valider l'efficacité selon la méthode DWGW W 512 est jugé sévère par les experts au regard des conditions d'essai (> 80 % de réduction de la quantité de CaCO₃ formé) : 23 procédés, uniquement des procédés anti-tartre dits « électriques » ou catalytiques, ont obtenu un certificat.

3.5.3. Retours d'expérience relatifs à des essais *in situ*

Une autre approche pour déterminer l'efficacité anti-tartre repose sur des expérimentations *in situ* s'appuyant sur des observations sur site (observation de manchettes témoin, fréquence de détartrage des systèmes de production d'ECS, quantité et aspect des dépôts de tartre, réduction des pannes des appareils raccordés, réduction des pertes de charge).

Des utilisateurs de procédés « AT-NC », indépendants des responsables de la mise sur le marché, ont effectué des expérimentations *in situ* en France, réalisées sur plusieurs bâtiments de taille importante (immeubles d'habitation et hôpitaux) alimentés par des eaux de dureté variable (auditions de la société Immobilière 3F et du CETID). L'efficacité des différentes technologies apparaît inégale.

Certaines technologies ne vont traiter que l'entartrage et ne vont avoir d'application que sur l'eau chaude sanitaire, tandis que d'autres vont traiter à la fois l'entartrage et la corrosion et peuvent être déployées sur d'autres types de réseaux. L'efficacité des dispositifs dépend notamment des températures, de l'état du réseau initial, du dimensionnement des équipements. Ces témoignages font état de constats de réduction des problèmes d'entartrage dans des bâtiments collectifs mais ne concernent que des situations particulières propres à chaque installation et ne relèvent pas d'une démarche scientifique.

3.5.4. Efficacité anti-tartre des procédés anti-tartre « non conventionnels » inclus dans le champ de l'expertise

► Procédés anti-tartre catalytiques

Le procédé catalytique commercialisé en France a rempli les critères d'acceptabilité en terme d'efficacité lors d'essais réalisés par le TZW¹² en 2004 selon la procédure DVGW W 512. D'autres appareils catalytiques utilisant une résine échangeuse d'ions sont actuellement certifiés DVGW 510.

Les résultats de l'essai effectué en 2004 montrent une modification du pH, de la dureté et de l'alcalinité et aboutissent à une très bonne réduction de la masse de CaCO₃ formé (> 80 %). Toutefois, l'essai a été réalisé principalement pendant la phase de maturation de la résine aussi ces résultats ne sont pas représentatifs de l'effet du procédé dans sa phase de fonctionnement « catalytique » après saturation totale de la résine.

Même si ces observations demeurent subjectives, un des utilisateurs de ce procédé catalytique en réseau intérieur a rapporté, lors de son audition, des effets curatifs et préventifs sur le tartre. Ce n'est toutefois pas ce dispositif qu'il recommande en première intention pour les immeubles

¹¹ Deutsche Vereinigung des Gas-und Wasserfaches, association allemande pour le gaz et l'eau.

¹² Technologiezentrum Wasser.

d'habitation dont il a la gestion, lui préférant deux autres types de procédés (communication de la société Immobilière 3F).

► **Procédés de traitement « AT-NC » électrolytiques avec anode de zinc**

Les procédés commercialisés en France n'ont pas été évalués suivant le protocole d'essais DVGW W 512.

Un des deux distributeurs auditionnés considère, au vu de ses expérimentations, que la cavitation assure principalement l'efficacité du procédé de traitement anti-tartre alors que le second considère que la cavitation empêche l'encrassement de l'anode de zinc mais que l'électrolyse est responsable de l'efficacité du procédé.

Un des utilisateurs auditionnés a indiqué avoir obtenu des résultats satisfaisants sur site avec un dispositif de ce type et recommande son utilisation pour les immeubles d'habitation dont il a la gestion (communication de la société Immobilière 3F).

Selon l'un des responsables de la mise sur le marché auditionnés, l'efficacité n'est observable qu'entre environ 5 et 200 m en aval du dispositif.

► **Procédés de traitement « AT-NC » par injection de CO₂ en réseau intérieur**

L'efficacité de l'injection de CO₂ dans les filières de production d'EDCH vis-à-vis de la formation et l'élimination du CaCO₃ étant connue et non controversée (traitement autorisé par la circulaire du 28 mars 2000 relative aux produits et procédés de potabilisation des EDCH), il n'a pas été réalisé de recherche bibliographique sur le mode d'action de ce procédé.

3.6. Conclusions du CES « Eaux »

Les éléments d'information objectifs et indiscutables permettant de juger de l'efficacité des traitements « AT-NC » sont très succincts voire inexistantes.

De plus, l'efficacité réelle sur site dépend de différents facteurs propres aux caractéristiques de l'eau et des installations à protéger, en sus de l'efficacité intrinsèque du dispositif et du respect des conditions d'installation.

La définition et la mise en œuvre d'une méthode standardisée, permettant de comparer les performances des dispositifs de traitement dans des conditions identiques et reproductibles et avec des critères objectifs et quantifiables, est ainsi nécessaire pour évaluer l'efficacité de ce type de traitement.

Par ailleurs, pour ne pas induire de risque sanitaire, les procédés anti-tartre ne doivent pas rendre l'eau agressive et corrosive pour les matériaux métalliques, ni libérer d'éléments ou de composés indésirables ou représentant un danger pour le consommateur.

Un traitement « AT-NC » efficace sur les propriétés entartrantes de l'eau peut induire des effets indirects sur la qualité de l'eau (libération de particules de CaCO₃, augmentation de la turbidité, décrochement de produits de corrosion et de biofilm, etc.), même si intrinsèquement il n'en modifie pas la composition chimique (en particulier TH, pH, TAC).

Concernant les procédés « AT-NC » électrolytiques avec anode de zinc, la quantité de zinc libérée dans l'eau est estimée faible tant que l'appareil n'est pas installé dans une boucle de circulation d'eau chaude ou que l'eau ne stagne pas, l'électrode de Zn ayant une masse de quelques grammes pour une durée de vie de 5 à 12 ans. Les concentrations émises dans l'eau ne devraient pas augmenter de façon significative les apports en Zn de la population française, ces derniers étant très inférieurs à la limite supérieure de sécurité¹³ (25 mg/j).

¹³ Limite supérieure de sécurité (LSS) : apport journalier chronique maximal d'une vitamine ou d'un minéral considéré comme peu susceptible de présenter un risque d'effets indésirables sur la santé de toute la population.

Les données disponibles ne permettent pas d'attester l'existence d'un effet spécifique des procédés « AT-NC » catalytique ou électrolytique (avec anode de zinc) ou par injection de CO₂ sur les biofilms. Un effet indirect, résultant de l'action du traitement sur les dépôts existants (tartre, corrosion, biofilm) est possible, comme c'est le cas avec tous les procédés de traitement anti-tartre (conventionnels et « non conventionnels »).

D'autre part, aucun élément faisant état d'un effet sanitaire dû à la présence dans l'eau de microcristaux de CaCO₃ (quelle que soit la forme, amorphe ou cristalline, sous laquelle ils sont présents) n'a été trouvé dans la littérature scientifique.

Enfin, le CES « Eaux » rappelle que la justification des propriétés alléguées et que la sécurité du consommateur relèvent de la responsabilité de la personne qui met les P&PTE sur le marché, conformément aux articles L. 121-1 et L. 212-1 du code de la consommation. Au vu de ce qui précède, les experts considèrent que la réglementation actuelle sur les produits et procédés de traitement complémentaire de l'eau autorisés en réseaux intérieurs mériterait d'être clarifiée et mise à jour au regard des recommandations suivantes.

3.7. Recommandations du CES « Eaux »

► Procédés de traitement « AT-NC » par injection de CO₂ en réseau intérieur

Considérant que ces procédés ont un impact sur le pH de l'eau et que la maîtrise du risque de la rendre agressive n'est pas garantie dans les conditions d'utilisation en réseaux intérieurs (cf. § 3.4.2), le CES « Eaux » préconise de ne pas autoriser leur utilisation en réseau intérieur.

► Évaluation de l'innocuité et de l'efficacité

Un traitement efficace sur les propriétés entartrantes de l'eau peut induire des effets indirects sur la qualité de l'eau (formation de particules de CaCO₃, augmentation de la turbidité, décrochement de produits de corrosion, etc.) même dans les cas où il n'en modifie pas la composition chimique globale (TH, pH, TAC, etc.).

Par conséquent, la vérification de la conformité des matériaux placés au contact de l'eau (ACS notamment) est nécessaire mais n'est pas suffisante pour garantir son innocuité. Aussi, en réseau intérieur, le CES « Eaux » recommande d'appliquer à tous les procédés anti-tartre, qu'ils soient conventionnels ou « non conventionnels », les dispositions de l'article R1321-53 du CSP : « *Le réseau intérieur de distribution mentionné au 3° de l'article R. 1321-43 peut comporter, dans le cas d'installations collectives, un dispositif de traitement complémentaire de la qualité de l'eau, sous réserve que le consommateur final dispose également d'une eau froide non soumise à ce traitement complémentaire.* ».

Le CES « Eaux » estime que les procédés « AT-NC » devraient être considérés comme des procédés « innovants » au titre de l'article R 1321-50-IV du CSP, qu'ils soient utilisés en réseau public ou en réseau intérieur, ce qui nécessite d'apporter des preuves d'efficacité et d'innocuité telles que précisées ci-dessous.

Considérant que la conformité de l'EDCH doit être garantie au point d'usage (cf. article R. 1321-5 du CSP), le CES « Eaux » recommande en outre que :

- pour une utilisation en réseau public, les procédés de traitements « AT-NC » soient soumis à une autorisation préalable du ministère en charge de la santé après avis de l'Anses sur leur innocuité et leur efficacité (cf. arrêté du 17 août 2007) ;
- pour une utilisation en réseau intérieur, le responsable de la mise sur le marché dispose des preuves d'innocuité et d'efficacité qu'il devra tenir à disposition des autorités compétentes. Par ailleurs, il devra y faire référence dans la fiche technique et/ou la notice du procédé (cf. tableau 1).

L'ensemble des produits et procédés anti-tartre recensés sur le marché sont décrits dans le rapport d'expertise collective. S'agissant des procédés « AT-NC » magnétiques,

électromagnétiques et dits « électriques », leur innocuité et efficacité n'ont pas été évaluées au regard du champ de la saisine. Cependant, le CES « Eaux » note que s'ils sont efficaces, ils pourraient induire les mêmes effets indirects sur la qualité de l'eau que les procédés « AT-NC » expertisés, aussi il recommande que les mêmes dispositions leur soient appliquées.

Les preuves d'innocuité et d'efficacité reposent sur les éléments des paragraphes 3.4 et 3.5 et sur les points suivants.

■ Évaluation de l'innocuité des procédés de traitement anti-tartre « non conventionnels » :

Le CES « Eaux » recommande que l'innocuité des procédés « AT-NC » soit évaluée au cas par cas en fonction des spécificités de chaque procédé de traitement (par exemple en sus de la conformité des matériaux, émission de zinc par les procédés électrolytiques avec anode de zinc, autorisation des résines dans les conditions d'utilisation dans les « AT-NC » catalytiques, effets mesurables sur la composition de l'eau par exemple le pH). Pour les dispositifs susceptibles d'être installés sur la boucle d'ECS, des essais en eau chaude pourront être exigés.

De plus, pour les procédés « AT-NC » catalytiques, les conditions suivantes doivent être réunies :

- la résine doit être évaluée et autorisée dans les conditions dans lesquelles elle est utilisée (filtration ascendante en lit fluidisé, régénération, désinfection, eau chaude éventuellement, etc.)¹⁴ ;
- la différence de pH entre l'amont et l'aval du traitement ne doit pas excéder 0,2 unité pH (utilisation de la résine sous forme Ca^{2+} dès la mise en service sur site).

En sus, pour les procédés électrolytiques utilisant une anode de zinc, le CES « Eaux » considère que les quantités de zinc émises dans l'eau ne sont pas de nature à en dégrader la qualité (turbidité, goût, etc.) dans le cas d'un dispositif en simple passage et d'une eau non stagnante (cf. § 3.4.2) ; le CES « Eaux » préconise cependant que les responsables de la mise sur le marché apportent des éléments d'information en ce qui concerne la concentration en zinc dans les eaux dans le cas de dispositifs installés dans une boucle de circulation d'ECS (essai en eau chaude). Par ailleurs, la pureté de l'électrode en Zn devra être contrôlée au regard des recommandations des « 4MS » sur les matériaux métalliques : 99,9 % de Zn, Pb < 0,1 %, Cd < 0,01 %¹⁵.

■ Évaluation de l'efficacité des procédés de traitement anti-tartre « non conventionnels » :

La méthode allemande DVGW W 512 étant actuellement la seule disponible, le CES « Eaux » recommande son utilisation comme moyen de vérification de l'efficacité des procédés « AT-NC » en attendant que des bancs d'essai permettent d'évaluer l'efficacité des procédés « AT-NC » en France. Une réflexion doit être menée concernant le critère d'efficacité à retenir, celui adopté en Allemagne (80 %) étant jugé sévère par le GT au regard des conditions d'essai (80 °C).

Aussi, il est recommandé de développer en France des bancs d'essai et des protocoles permettant d'évaluer l'efficacité des procédés « AT-NC » dans des conditions plus représentatives de leur utilisation dans les réseaux intérieurs. Ces méthodes viseront à vérifier l'efficacité des procédés pour le traitement anti-tartre des ECS et s'appliqueront aux dispositifs destinés à être installés en réseaux intérieurs.

Pour un réseau public de distribution, la vérification d'efficacité par l'une de ces méthodes d'essai peut être un élément de preuve mais cela n'est pas suffisant au vu des différences avec un réseau intérieur, en particulier, la rémanence de l'effet du traitement sur toute la longueur du réseau n'est pas évaluée par l'essai. Les preuves minimales à fournir sont mentionnées à l'annexe III

¹⁴ Les lignes directrices de l'Agence (Afssa, 2009) et la norme d'essai des résines (PR NF EN 12873-3) prévoyant un essai en filtration descendante devront être adaptées aux résines catalytiques.

¹⁵ Site <http://www.umweltbundesamt.de/en/topics/water/drinking-water/distributing-drinking-water/approval-harmonization-4ms-initiative> consulté le 26 juin 2018.

(informations minimales à fournir concernant les preuves de l'efficacité du procédé de traitement de l'eau) de l'arrêté du 17 août 2007 modifié.

► **Conditions d'utilisation**

Avant d'installer un procédé de traitement anti-tartre (« conventionnel » ou « non conventionnel »), il est nécessaire de vérifier localement son utilité au regard de la dureté de l'eau distribuée et des équipements à protéger. Pour une dureté inférieure à 15 °f, l'utilisation d'un traitement anti-tartre est rarement justifiée.

Les experts recommandent que les procédés anti-tartre, qu'ils soient conventionnels ou « non conventionnels », ne soient pas installés sur le réseau d'EFG des bâtiments individuels et collectifs¹⁶ de telle sorte que les eaux destinées aux usages alimentaires et notamment la boisson ne soient pas traitées. Ainsi, les dispositions de l'article R. 1321-53 du CSP mériteraient d'être précisées et étendues à l'habitat individuel.

Afin de prévenir tout risque d'interconnexion et de retour d'eau, il est primordial que les prescriptions techniques de la norme NF EN 1717 (protection du réseau d'EDCH) et du guide du CSTB (2004) soient respectées.

Par ailleurs, les préconisations du fabricant doivent être suivies pour le dimensionnement, l'installation, l'entretien et la maintenance des équipements.

¹⁶ Y compris dans les établissements de soins et de santé et les établissements recevant du public (ERP).

Tableau 1 : Recommandations d'exigences minimales en vue d'une autorisation de mise sur le marché des procédés de traitement anti-tartre « non conventionnels »

Type de réseau	Avis du CES « Eaux »	Exigences techniques
Public	<p>À considérer comme procédé innovant (R 1321-50-IV du CSP)</p> <p>→ Autorisation préalable du ministère en charge de la santé après avis de l'Anses sur leur innocuité et efficacité.</p>	<p>Évaluation de l'innocuité et de l'efficacité au cas par cas en fonction des spécificités de chaque procédé de traitement (dossier répondant aux exigences de l'arrêté du 17 août 2007 modifié)</p>
Intérieur	<p>À considérer comme procédé innovant (R 1321-50-IV du CSP)</p> <p>→ Le responsable de la mise sur le marché doit disposer de preuves d'efficacité et d'innocuité qu'il tient à disposition des autorités compétentes et il doit y faire référence dans la fiche technique et/ou la notice du procédé.</p> <p>Ne pas autoriser le procédé « AT-NC » par injection de CO₂ en réseau intérieur en raison de son impact difficilement maîtrisable sur le pH de l'eau.</p>	<p>Preuves d'innocuité :</p> <p>En fonction des spécificités de chaque procédé de traitement</p> <p>+ Respect des dispositions relatives aux MCDE (R.1321-48 du CSP et Arrêté du 29 mai 1997)</p> <p>Preuves d'efficacité :</p> <p>Efficacité vérifiée par DVGW W 512 en attendant que des bancs d'essai permettent d'évaluer l'efficacité des procédés « AT-NC » en France</p> <p>Conditions d'utilisation :</p> <p>Respect de l'article R 1321-53 (eau froide non soumis au traitement) pour tous les bâtiments individuels ou collectifs.</p> <p>+ Respect des prescriptions techniques de la norme NF EN 1717</p> <p>+ Respect des préconisations du fabricant pour le dimensionnement, la mise en œuvre, la mise en service, l'entretien et la maintenance des équipements.</p>

► **Message sanitaire délivré par les ARS sur les traitements complémentaires de l'eau au domicile**

Le message sanitaire « type » recommandé relatif à l'adoucissement des eaux au domicile, pouvant être délivré par les ARS dans le cadre de l'information du public est : « Un traitement complémentaire de l'eau du robinet (anti-tartre, anti-corrosion, désinfection, filtration, etc.) installé sur le réseau intérieur d'un immeuble ou d'une habitation peut entraîner une altération de la qualité de l'eau. Aussi, il est indispensable qu'une eau froide non traitée soit disponible dans chaque logement pour les usages alimentaires (boissons, préparations des aliments). Avant d'installer un procédé de traitement complémentaire sur un réseau intérieur, il est nécessaire de vérifier son utilité au regard des caractéristiques de l'eau distribuée et des équipements à protéger. Une maintenance et un entretien adaptés du dispositif de traitement sont par ailleurs indispensables pour réduire le risque de dégradation de la qualité de l'eau distribuée. »

4. CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS DE L'AGENCE

L'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail adopte les conclusions et recommandations portant sur le volet scientifique de l'expertise collective, en rapport avec l'évaluation des risques liés aux procédés analysés, menée au sein du GT « Anti-tartre » validées par le CES « Eaux ».

L'EDCH est une source potentiellement importante de calcium, nutriment indispensable nécessitant un apport minimal pour un bon état nutritionnel. Cependant, des eaux riches en calcium, en carbonates et hydrogénocarbonates peuvent aussi être à l'origine de l'entartrage des installations publiques et privées de distribution d'eau. Ce phénomène peut générer des désagréments pour l'utilisateur. Il peut aussi entraîner des perturbations hydrauliques dans les réseaux et des dysfonctionnements d'équipements. Ce peut particulièrement être le cas dans les réseaux d'eau chaude sanitaire.

Même si la réglementation exige que l'eau distribuée soit à « *l'équilibre calco-carbonique ou légèrement incrustante* » (arrêté du 11 janvier 2007 modifié relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des EDCH mentionnées aux articles R. 1321-2, R. 1321-3, R. 1321-7 et R. 1321-38 du CSP), l'émergence et la multiplication de produits et procédés de traitement dits « AT-NC »¹⁷, principalement utilisés à l'intérieur des bâtiments, ont conduit la DGS à saisir l'Agence afin d'évaluer les risques sanitaires associés à leur utilisation.

Les données disponibles sont peu nombreuses et ne couvrent pas la diversité des matériaux constitutifs des appareils et des P&PTE utilisés dans ces appareils, ni celle des sites potentiellement équipés et des caractéristiques des EDCH traitées (cf. § 3.4.1). Ainsi, le corpus documentaire ne permet en aucun cas de réaliser une évaluation des risques sanitaires associés à l'utilisation des procédés « AT-NC » utilisant l'électrolyse avec anode de zinc ou la catalyse.

De plus, l'absence de méthode d'essais normalisée en France ou au niveau européen (norme EN), permettant de comparer les performances des dispositifs de traitement dans des conditions identiques et reproductibles et avec des critères objectifs et quantifiables constitue un frein à une évaluation standardisée et objectivable de l'efficacité de ce type de traitement.

La disponibilité des éléments de preuves d'innocuité et d'efficacité tels qu'exigés, par l'arrêté du 17 août 2007 modifié, dans un dossier de demande de mise sur le marché d'un produit ou d'un procédé de traitement d'EDCH, mentionné à l'article R 1321-50-IV du CSP (procédé dit « innovant ») aurait permis d'analyser les volets innocuité et efficacité. De tels dossiers, élaborés sous la responsabilité de la profession et qui pourraient être génériques par type de dispositifs, gagneraient à être soumis à l'appui de futures éventuelles expertises par l'Anses.

Même si les données actuellement disponibles ne permettent pas de conclure sur l'innocuité et l'efficacité des procédés « AT-NC » utilisant l'électrolyse avec anode de zinc ou la catalyse, des recommandations pour ces évaluations ont été émises par les experts.

De l'expertise, il ressort qu'un traitement « AT-NC » agissant de manière efficace sur les propriétés entartrantes de l'eau peut induire des effets indirects sur la qualité de l'eau (formation de particules de CaCO₃, augmentation de la turbidité, décrochement de produits de corrosion et de biofilm, etc.) même dans les cas où il n'en modifie pas la composition chimique globale (en particulier TH, pH, TAC).

¹⁷ Au sens où ils ne figurent pas dans une liste de procédés ou de familles de procédés autorisés et ne modifient pas la composition chimique de l'eau.

Aussi et compte tenu :

- de la rareté des données publiées dans la littérature scientifique, permettant d'évaluer l'innocuité des types de traitement pris en compte dans le champ de l'expertise,
- des données, relatives à la phénoménologie¹⁸ des traitements, issues de l'analyse de la littérature et des documentations disponibles,

L'Anses recommande que les procédés « AT-NC » électrolytiques avec anode de zinc et catalytiques fassent l'objet, qu'ils soient utilisés en réseau public de distribution ou en réseau intérieur, d'une démonstration appropriée d'efficacité et d'innocuité, dont les modalités d'élaboration et d'examen sont à établir par l'autorité compétente (par ex. en référence aux dispositions de l'article R 1321-50-IV du CSP et de ses textes d'application).

L'Agence appelle par ailleurs l'attention de l'autorité compétente sur le fait que les mêmes raisonnements sur la phénoménologie des procédés de traitement posent question quant aux effets indirects associés à des procédés anti-tarte dit « non conventionnels » non examinés dans le cadre de la présente expertise.

Plus globalement, l'Agence considère qu'en intégrant la problématique d'ensemble des procédés de type « AT-NC », la réglementation actuelle sur les produits et procédés de traitement complémentaire de l'eau autorisés en réseaux intérieurs (circulaire du 7 mai 1990) mériterait d'être clarifiée et mise à jour, en regard des dispositions générales du CSP relatives aux P&PTE.

L'Anses encourage le développement de la normalisation et de la certification qui pourraient être au cœur d'un dispositif d'évaluation et d'autorisation des dispositifs placés sur les réseaux intérieurs et utilisés sur une eau déjà conforme aux exigences de qualité.

Les actions de communication à destination des consommateurs d'eau du robinet devraient être poursuivies et renforcées afin qu'ils puissent faire un choix éclairé lors de l'achat d'un P&PTE à domicile au regard de la qualité de l'EDCH délivrée à leur robinet. Ce public large et varié, souvent de non-spécialistes, devrait être informé :

- sur la nécessité de connaître la qualité de l'eau potable distribuée à son domicile¹⁹ ;
- sur la nécessité de vérifier l'utilité d'installer un P&PTE complémentaire sur un réseau intérieur au regard de la qualité de l'eau distribuée et des équipements à protéger ; à titre d'exemple, l'utilisation d'un procédé anti-tarte « conventionnel » ou « non conventionnel » est rarement justifiée lorsque que la dureté de l'eau est inférieure à 15 °f ;
- sur l'efficacité et l'innocuité des P&PTE qu'il est susceptible d'acheter afin de vérifier l'adéquation entre ses besoins et les revendications du responsable de sa mise sur le marché ;
- sur la nécessité de disposer d'une eau froide non soumise au traitement pour la boisson et les usages alimentaires ; l'Anses recommande que les dispositions de l'article R. 1321-53 du CSP soient étendues à l'habitat individuel ;
- sur les règles techniques d'installation afin notamment de prévenir tout risque d'interconnexion et de retour d'eau ;

¹⁸ Mécanismes d'action sur le tartre et effets des traitements sur la composition chimique de l'eau.

¹⁹ Les données de qualité de l'eau potable sont disponibles :

- sur le site internet du Ministère chargé de la santé : www.eaupotable.sante.gouv.fr ;
- en mairie ;
- auprès du responsable de la production et de la distribution d'eau ;
- avec la facture d'eau.

- sur la nécessité d'une maintenance adaptée et d'un entretien régulier du dispositif de traitement.

En cas d'utilisation d'un P&PTE anti-tartre à domicile diminuant la concentration des minéraux présents dans l'eau potable (résines échangeuses d'ions notamment), l'importance de l'apport en calcium par l'EDCH devrait être rappelée dans certains régions.

Dr Roger Genet

MOTS-CLÉS

Eau destinée à la consommation humaine, traitement, tartre, carbonate de calcium, CaCO_3 , anti-tartre, électrolyse, anode de zinc, traitement électrolytique, catalyse, résine catalytique, traitement catalytique, innocuité, efficacité

Drinking water, treatment, scaling, calcium carbonate, CaCO_3 , anti-scaling, scale-up, electrolysis, zinc anode, electrolytic treatment, catalysis, catalytic resin et/ou catalytic treatment, safety, efficiency

BIBLIOGRAPHIE

► Publications

- 4MS. 2016. Procedure for the acceptance of metallic materials for PDW. Acceptance of Metallic Materials Used for Products in Contact with Drinking Water, 4 MS Common Approach. Part A – Procedure for the acceptance. Part B – 4MS Common Composition List. 2nd Revision 07.03.2016.
https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/374/dokumente/4ms_approach_for_metallic_materials_part_a_2nd_revision.pdf.
- Afssa. 2009. Lignes directrices pour l'évaluation des résines échangeuses d'ions utilisées pour le traitement d'eau destinée à la consommation humaine -saisines 2006-SA-0286 et 2006-SA-0350, 60pp, décembre 2009.
- Ananeva, E. A., E. A. Mesyats et V. V. Sergievskii. 2017. "Crystallization of calcium carbonate with the filtration of aqueous solutions through a microporous membrane." *Russian Journal of Physical Chemistry A* 91 (11):2121-2123. doi: 10.1134/S0036024417100041.
- Anses. 2014. Avis de l'Anses relatif à la demande de renouvellement d'agrément des résines échangeuses de cations « LEWATIT® CNP P », « LEWATIT® CNP C », « LEWATIT® S 8227 » sous forme hydronium (H^+) et « LEWATIT® S 8229 » sous forme mixte hydronium / sodium (H^+/Na^+) pour le traitement d'eau destinée à la consommation humaine. 2013-SA-0135. <https://www.anses.fr/fr/system/files/EAUX2013sa0135.pdf>.
- Anses. 2016a. "AVIS et RAPPORTS de l'Anses relatifs à l'actualisation des repères du PNNS : élaboration des références nutritionnelles" <https://www.anses.fr/fr/system/files/NUT2012SA0103Ra-2.pdf>."
- Anses. 2016b. "AVIS et RAPPORTS de l'Anses relatifs à l'actualisation des repères du PNNS : révision des repères de consommations alimentaires. 2012-SA-0103" <https://www.anses.fr/fr/system/files/NUT2012SA0103Ra-1.pdf>."
- Anses. 2017. Étude individuelle nationale des consommations alimentaires 3 (INCA 3). Avis et rapport d'expertise. 2014-SA-0234.
- ASTEE. 2006. La réglementation et les traitements des eaux destinées à la consommation humaine, 474 pp.
- Barrett, R. A. et S. A. Parsons. 1998. "The influence of magnetic fields on calcium carbonate precipitation." *Water Research* 32 (3):609-612. doi: 10.1016/S0043-1354(97)00277-7.
- Coetzee, P. P., M. Yacoby et S. Howell. 1996. "The role of zinc in magnetic and other physical water treatment methods for the prevention of scale." *Water SA* 22 (4):319-326.
- CSTB. 2004. Réseaux d'eau destinée à la consommation humaine à l'intérieur des bâtiments. Partie 1 Guide technique de conception et de mise en œuvre.
- Fish, K. E., R. Collins, N. H. Green, R. L. Sharpe, I. Douterelo, A. M. Osborn et J. B. Boxall. 2015. "Characterisation of the physical composition and microbial community structure of biofilms

- within a model full-scale drinking water distribution system." *PLoS ONE* 10 (2). doi: 10.1371/journal.pone.0115824.
- Ghizellaoui, S. et M. Euvrard. 2008. "Assessing the effect of zinc on the crystallization of calcium carbonate." *Desalination* 220 (1-3):394-402. doi: 10.1016/j.desal.2007.02.044.
- Ghizellaoui, S., M. Euvrard, J. Ledion et A. Chibani. 2007. "Inhibition of scaling in the presence of copper and zinc by various chemical processes." *Desalination* 206 (1-3):185-197. doi: 10.1016/j.desal.2006.02.066.
- Higashitani, Ko, Akiko Kage, Shinichi Katamura, Katsunori Imai et Shintaro Hatade. 1993. "Effects of a Magnetic Field on the Formation of CaCO₃ Particles." *Journal of Colloid and Interface Science* 156 (1):90-95. doi: <https://doi.org/10.1006/jcis.1993.1085>.
- HYDREOS. 2014. Procédés non conventionnels pour limiter la formation des dépôts, biofilms et entartrage dans les canalisations d'eau.
- Li, X., D. L. Chopp, W. A. Russin, P. T. Brannon, M. R. Parsek et A. I. Packman. 2016. "In situ biomineralization and particle deposition distinctively mediate biofilm susceptibility to chlorine." *Applied and Environmental Microbiology* 82 (10):2886-2892. doi: 10.1128/AEM.03954-15.
- Lisitsin, D., Q. Yang, D. Hasson et R. Semiat. 2005. "Inhibition of CaCO_a scaling on RO membranes by trace amounts of zinc ions." *Desalination* 183 (1-3):289-300. doi: 10.1016/j.desal.2005.10.002.
- López-Sandoval, E., C. Vázquez-López, B. E. Zendejas-Leal, G. Ramos, E. San Martín-Martínez, N. Muñoz Aguirre et E. Reguera. 2007. "Calcium carbonate scale inhibition using the "allotropic cell" device." *Desalination* 217 (1-3):85-92. doi: 10.1016/j.desal.2007.02.007.
- MacAdam, J. et S. A. Parsons. 2009. "The effect of metal ions on calcium carbonate precipitation and scale formation." 1st International Conference on Sustainability in Energy and Buildings, SEB'09, Brighton.
- Meyer, H. J. 1984. "The influence of impurities on the growth rate of calcite." *Journal of Crystal Growth* 66 (3):639-646. doi: 10.1016/0022-0248(84)90164-7.
- Mubenga, S. 1993. "The role of zinc in physical water treatment for prevention of scale. MSc Thesis. Thèse de l'université de Rand Afrikaans".
- OIEau, WRc, KWR et IzVRS. 2016. Rapport de la Commission européenne "Materials coming into contact with drinking water at home. What to watch out for."
- Ras, H. S. et S. Ghizellaoui. 2012. "Influence of copper and zinc on the power furring of encrusting water." Terragreen 2012: Clean Energy Solutions for Sustainable Environment, CESSE 2012, Beirut.
- Simonič, M. et I. Ban. 2013. "The influence of electrogalvanic device on scaling." *Central European Journal of Chemistry* 11 (5):698-705. doi: 10.2478/s11532-013-0206-7.
- Srinivasan, R., P. S. Stewart, T. Griebel, C. I. Chen et X. Xu. 1995. "Biofilm parameters influencing biocide efficacy." *Biotechnol Bioeng* 46 (6):553-60. doi: 10.1002/bit.260460608.
- Trueba, A., S. García et F. M. Otero. 2014. "Mitigation of biofouling using electromagnetic fields in tubular heat exchangers-condensers cooled by seawater." *Biofouling* 30 (1):95-103. doi: 10.1080/08927014.2013.847926.
- Walder, G. et K. Leiter. 2003. US Patent # 6660167 B1. Method for precipitating or flocculating substances out of solutions.

► **Législation et réglementation**

Articles du Code de la Santé Publique : R. 1321-2, R. 1321-3, R. 1321-44, R. 1321-46, R.1321-48, R.1321-50, R.1321-53, R. 1321-54, R. 1321-55, R1321-57

Articles du Code de la Consommation : L. 121-1 et L. 212-1

Arrêté du 29 mai 1997 relatif aux matériaux et objets utilisés dans les installations fixes de production, de traitement et de distribution d'eau destinée à la consommation humaine modifié par les arrêtés du 24 juin 1998, 13 janvier 2000, 22 août 2002 et 16 septembre 2004 (publiés respectivement au Journal Officiel des 1er juin 1997, 25 août 1998, 21 janvier 2000, 3 septembre 2002 et du 23 octobre 2004) et du 8 septembre 1999. NOR: TASP9722602A

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.

Arrêté du 17 août 2007 relatif à la constitution du dossier de demande de mise sur le marché d'un produit ou d'un procédé de traitement d'eau destinée à la consommation humaine mentionné à l'article R.1321-50-IV du CSP modifié par l'arrêté du 4 juin 2009.

Circulaire DGS/VS4 du 7 mai 1990 relative aux produits et procédés de traitement d'eau destinée à la consommation humaine. NOR : SPSP9001032C (JO du 26-05-1990).

Circulaire DGS/VS4 n°2000-166 du 28 mars 2000 relative aux produits et procédés de traitement d'eau destinée à la consommation humaine. NOR : MESP0030113C (texte non paru au JO).

Évaluation de l'innocuité et de l'efficacité de procédés anti-tartre « non conventionnels » dans les réseaux de distribution d'eau destinée à la consommation humaine

-

Procédés catalytiques et électrolytiques

Saisine « 2015-SA-0228 Anti-tartre »

RAPPORT
d'expertise collective

CES « Eaux »

GT « Anti-tartre »

Décembre 2018

Mots clés

Eau destinée à la consommation humaine, traitement, tartre, carbonate de calcium, CaCO_3 , anti-tartre, électrolyse, anode de zinc, traitement électrolytique, catalyse, résine catalytique, traitement catalytique, innocuité, efficacité

Drinking water, treatment, scaling, calcium carbonate, CaCO_3 , anti-scaling, scale-up, electrolysis, zinc anode, electrolytic treatment, catalysis, catalytic resin et/ou catalytic treatment, safety, efficiency

Présentation des intervenants

PRÉAMBULE : les experts membres de comités d'experts spécialisés, de groupes de travail ou désignés rapporteurs sont tous nommés à titre personnel, *intuitu personae*, et ne représentent pas leur organisme d'appartenance.

GROUPE DE TRAVAIL

Président

M. Jean BARON – Responsable de département/Ingénieur de recherche – Eau de Paris – Matériaux au contact de l'eau, produits et procédés de traitement de l'eau (filiales de traitement), corrosion.

Membres

M. Mickaël BONI – Vétérinaire en chef – Ministère des armées, 9^e centre médical des armées, 1^{er} groupe vétérinaire – Microbiologie, chimie, traitement de l'eau.

M. Jean-Luc BOUDENNE – Professeur – Université Aix-Marseille, Laboratoire Chimie de l'environnement.– Métrologie des eaux, chimie et qualité des eaux.

M. Olivier HORNER – Directeur de la recherche, Professeur – EPF – Catalyse, cristallographie, électrochimie, équilibre calco-carbonique, réglementation biocides, gestion des réseaux d'eau.

M. Frédéric JORAND – Professeur des universités – Université de Lorraine – Biofilm, corrosion, microbiologie.

M. Hubert PERROT – Docteur en chimie – CNRS – Cristallographie, électrochimie, équilibre calco-carbonique, procédés individuels de traitement de l'eau.

M. Bernard TRIBOLLET – Directeur de recherche émérite – CNRS – Cristallographie, équilibre calco-carbonique, catalyse, électrochimie, biofilm.

RELECTEURS

M. Gilles BORNERT – Chef de service – Groupe vétérinaire des armées de Rennes – Microbiologie, réglementation, situations dégradées, water defense.

M. Nicolas CIMETIÈRE – Enseignant chercheur – Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes – Analyse et traitement des eaux (EDCH, micropolluants organiques).

M. Pierre-André LEROY – Retraité – Équilibre calco-carbonique, corrosion, entartrage, réseaux de distribution, dissolution du plomb, traitements filmogènes

Mme Bénédicte WELTÉ – Retraîtée, Docteur en sciences – Produits et procédés de traitement de l'eau (tous procédés, filiales de traitement).

COMITÉ D'EXPERTS SPÉCIALISÉ

Les travaux, objets du présent rapport ont été suivis et adoptés par le CES « Eaux » :

Président

M. Gilles BORNERT – Chef de service – Groupe vétérinaire des armées de Rennes – Microbiologie, réglementation, situations dégradées, water defense.

Membres

Mme Claire ALBASI – Directrice de recherche/Docteur ingénieur – UMR 5503, Laboratoire de génie chimique, CNRS-INPT-UPS, Toulouse – Produits et procédés de traitement de l'eau dont membranes, assainissement, chimie de l'eau, utilisation de ressources en eau alternatives.

Mme Sophie AYRAULT – Responsable du Thème Cycle biogéochimiques et Traceurs dans l'Environnement/Docteur habilité à diriger des recherches – Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE) du CEA, Gif-sur-Yvette – Géochimie des métaux dans l'environnement.

M. Jean BARON – Responsable de département/Ingénieur de recherche – Eau de Paris – Matériaux au contact de l'eau, produits et procédés de traitement de l'eau (filiales de traitement), corrosion.

M. Jean-Luc BOUDENNE – Professeur – Université Aix-Marseille – Métrologie des eaux, chimie et qualité des eaux. Laboratoire Chimie de l'environnement.

Mme Corinne CABASSUD – Professeure – INSA, Toulouse – Laboratoire d'ingénierie des systèmes biologiques et des procédés, UMR INSA-CNRS-INRA – Produits et procédés de traitement de l'eau dont membranes, chimie de l'eau.

Mme Véronique CARON – Expert médical en santé au travail – INRS – Médecin du travail en charge du risque biologique (zoonotique) et milieu de travail.

M. Jean CARRÉ – Retraité, Docteur en sciences – Hydrogéologie, ressources en eau, périmètres de protection des captages et expérience terrain.

Mme Hélène CELLE-JEANTON – Professeure – Université Franche Comté – Hydrogéologie, hydrogéochimie.

M. Nicolas CIMETIÈRE – Enseignant chercheur – Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes – Analyse et traitement des eaux (EDCH, micropolluants organiques).

M. Christophe DAGOT – Directeur adjoint/Professeur – ENSIL, Limoges – Eaux usées, procédés de traitement, Antibiorésistance, environnement, utilisation de ressources en eau alternatives.

Mme Isabelle DUBLINEAU – Chargée de mission auprès du directeur de la radioprotection de l'Homme/Docteur habilité à diriger des recherches – IRSN, Fontenay-aux-Roses – Toxicologie, Radioéléments.

M. Johnny GASPERI – Chercheur – Université Paris Est Créteil – LEESU – Micropolluants organiques, eaux urbaines, eaux de surface, traitements des eaux usées.

M. Jean-Louis GONZALEZ – Chercheur/Docteur habilité à diriger des recherches – IFREMER – Milieu marin, contaminants chimiques, spéciation, modélisation, échantillonnages passifs.

M. Jean-François HUMBERT – Directeur de recherche/Docteur habilité à diriger des recherches – UMR BIOENCO, INRA, Paris – Microbiologie de l'eau dont cyanobactéries, écologie microbienne.

M. Frédéric HUNEAU – Chef du département Géologie Hydrogéologie – Université de Corse – Hydrogéologie, hydrogéochimie.

M. Yves LÉVI – Professeur de santé publique et environnement – Université Paris Sud – Santé publique, Santé environnement, polluants émergents, évaluation de risques sanitaires, écologie microbienne.

M. Laurent MOULIN – Responsable du département recherche et développement – Eau de Paris – Microbiologie, virologie, traitements de désinfection, amibes.

M. Daniel PERDIZ – Maître de conférences/Pharmacien toxicologue – Université Paris 11 Sud – Toxicologie, génotoxicité, perturbateurs endocriniens dans l'eau.

Mme Fabienne PETIT – Enseignant chercheur/Professeur – Université de Rouen/UMR CNRS M2C – Écologie microbienne.

M. Mohamed SARAKHA – Professeur – Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, Université Blaise Pascal – Produits et procédés de traitement de l'eau, photochimie, oxydation avancée, chimie réactionnelle de l'eau.

Mme Marie-Pierre SAUVANT-ROCHAT – Professeur – Université d'Auvergne/Faculté de Pharmacie, Clermont-Ferrand – Santé publique et environnement, épidémiologie, évaluation de risques sanitaires.

Mme Anne TOGOLA – Chef de projet de recherche – BRGM – Micropolluants organiques, chimie analytique, eaux souterraines

Mme Michèle TREMBLAY – Docteur en médecine spécialiste en santé communautaire/Médecin conseil en santé au travail et en maladies infectieuses – Institut de santé publique du Québec/Direction de santé publique de Montréal – Santé travail, microbiologie de l'eau.

Mme Michèle VIALETTE – Chef de service/Docteur habilité à diriger des recherches – Institut Pasteur de Lille – Microbiologie de l'eau dont virologie.

Mme Bénédicte WELTÉ – Retraitée, Docteur en sciences – Produits et procédés de traitement de l'eau (tous procédés, filières de traitement).

PARTICIPATION ANSES

Coordination scientifique

Mme Estelle WESTERBERG – Unité d'évaluation des risques liés à l'eau (UERE) – Anses.

Contribution scientifique

Mme Lauren ARPIN-PONT Lauren – UERE – Anses.

Mme Anne NOVELLI – UERE – Anses.

Secrétariat administratif

Mme Virginie SADE – Anses

AUDITION DE PERSONNALITÉS EXTÉRIEURES

AQUABION :

M. Cyrille GERHARDT – Gérant du siège francophone d'AQUABION.

Centre d'expertise des techniques d'infrastructure de la défense (CETID) :

M. Jean-Charles COZ – Ministère des armées – Chef de pôle ingénierie eau-environnement du CETID.

Centre scientifique et technique du bâtiment (CSTB) :

M. Olivier CORREC – Ingénieur de recherche scientifique au CSTB de Nantes.

M. Thibaud ROUSSELLE – Responsable développement à la Direction hydraulique & équipements sanitaires du CSTB de Nantes.

Immobilière 3F :

Mme Élise DUCROUX – Référent technique EAU d'Immobilière 3F, Groupe action logement.

ISB WATER :

M. Grégoire PROFIT – Gérant d'ISB WATER.

M. Gilles PERRONET – Directeur technique d'ISB WATER.

Technologiezentrum Wasser (TZW) :

M. Robertino TURKOVIC – Responsable du contrôle des essais eau et corrosion au TZW.

WATERCAT :

M. Franck CLERGEAU – Gérant de Scylax Technologie mandaté par WATERCAT.

CONSULTATION DE PERSONNALITÉS EXTÉRIEURES

Centre d'expertise du bâtiment et des travaux publics (CEBTP) :

Alexandra PELLETIER-CUVILLIER – Chef de projets développement commercial chez Ginger CEBTP.

École nationale supérieure de mécanique et d'aérotechnique (ENSMA) :

Eric GONCALVES – Enseignant chercheur

Fédération professionnelle des entreprises de l'eau (FP2E) :

M. Laurent BRUNET – Directeur Technique Eau France chez Suez Environnement.

Fédération nationale des collectivités concédantes et régies (FNCCR) :

Mme Laure SEMBLAT – Chargée de mission, Département « Cycle de l'eau » FNCCR.

SOLAVITE :

M. ATALLAH – Gérant de Solavité.

SOMMAIRE

Présentation des intervenants	3
Sigles et abréviations	10
Liste des tableaux	12
Liste des figures	13
1 Contexte, objet et modalités de réalisation de l'expertise	14
1.1 Contexte	14
1.2 Saisine	15
1.3 Modalités de traitement : moyens mis en œuvre et organisation	16
1.4 Prévention des risques de conflits d'intérêts.	17
2 Problématique du tartre	18
2.1 Dureté des eaux distribuées en France	18
2.2 Formation du carbonate de calcium (CaCO₃)	19
2.3 Inconvénients de l'entartrage	23
2.4 Évaluation du caractère entartrant d'une EDCH	24
2.5 Dureté de l'EDCH et santé	24
2.6 Relations tartre et biofilms	25
2.6.1 Biofilms des réseaux d'eau potable	25
2.6.2 Relations entre biofilms et carbonate de calcium	27
2.7 Moyens de lutte contre l'entartrage	30
2.8 Méthodes d'évaluation de l'efficacité des produits et procédés anti-tartre	30
2.8.1 Essais en laboratoires.....	30
2.8.1.1 Méthodes d'analyse reposant sur la caractérisation du carbonate de calcium initialement présent en solution	31
2.8.1.2 Méthodes d'analyse reposant sur la précipitation accélérée du carbonate de calcium	31
2.8.2 Essais en pilote.....	32
2.8.2.1 France	32
2.8.2.1.1 <i>Centre scientifique et technique du bâtiment (CSTB)</i>	32
2.8.2.1.2 <i>Centre d'expertise du bâtiment et des travaux publics (CEBTP)</i>	34
2.8.2.2 Allemagne	34
2.8.2.3 États-Unis.....	35
2.8.3 Essais <i>in situ</i>	35
2.8.3.1 France	35
2.8.3.2 Scandinavie.....	36
3 Réglementations et normes existantes	37
3.1 Union européenne	37
3.2 France	38
3.2.1 Dispositions réglementaires relatives à la mise sur le marché de produits et procédés de traitement d'eau destinée à la consommation humaine	38
3.2.1.1 Produits et procédés de traitement de l'eau autorisés en filière de traitement EDCH	39
3.2.1.2 Produits et procédés de traitement de l'eau autorisés en réseau intérieur.....	39
3.2.2 Dispositions réglementaires relatives à l'utilisation de produits et procédés de traitement d'eau destinée à la consommation humaine	40
3.2.2.1 Dispositions relatives aux réseaux de distribution publique	40

3.2.2.2	Dispositions complémentaires relatives aux réseaux intérieurs	40
3.2.3	Normalisation	40
4	Produits et procédés de traitement anti-tartre	42
4.1	Marché français des procédés de traitement anti-tartre	42
4.1.1	Procédés anti-tartre dans les réseaux de distribution publique (filères de traitement d'EDCH).....	42
4.1.2	Procédés anti-tartre dans les réseaux intérieurs	42
4.1.3	Procédés anti-tartre « non conventionnels »	42
4.2	Produits et procédés anti-tartre conventionnels	43
4.2.1	Produits et procédés de traitement de l'eau autorisés en filière de traitement d'EDCH	44
4.2.1.1	Décarbonatation	44
4.2.1.2	Résines échangeuses d'ions.....	45
4.2.1.3	Filtration membranaire	47
4.2.1.4	Correcteurs de pH (acidification).....	48
4.2.1.5	Agents complexants	48
4.2.2	Produits et procédés de traitement complémentaire de l'eau autorisés en réseaux intérieurs.....	49
4.2.2.1	Adoucisseurs d'eau	49
4.2.2.2	Produits chimiques filmogènes.....	49
4.3	Procédés anti-tartre « non conventionnels » sur le marché	49
4.3.1	Procédés anti-tartre « non conventionnels » hors champ d'expertise (magnétiques, électromagnétiques, dits « électriques » ou utilisant la cavitation).....	50
4.3.1.1	Procédés anti-tartre magnétiques et électromagnétiques	50
4.3.1.1.1	<i>Principe de fonctionnement</i>	50
4.3.1.1.2	<i>Effets et efficacité</i>	50
4.3.1.1.3	<i>Constats du GT</i>	52
4.3.1.2	Procédés anti-tartre dits « électriques »	52
4.3.1.2.1	<i>Principe de fonctionnement</i>	53
4.3.1.2.2	<i>Effets et efficacité</i>	53
4.3.1.2.3	<i>Constats du GT</i>	54
4.3.1.3	Procédés anti-tartre utilisant la cavitation en complément d'un autre type de traitement	54
4.3.1.3.1	<i>Principe de fonctionnement</i>	54
4.3.1.3.2	<i>Effets et efficacité</i>	54
4.3.1.3.3	<i>Constats du GT</i>	55
4.3.2	Procédés anti-tartre « non conventionnels » inclus dans le champ d'expertise (catalytiques, électrolytiques avec anode de zinc ou par injection de CO ₂)	56
4.3.2.1	Procédés anti-tartre catalytiques	56
4.3.2.1.1	<i>Principe de fonctionnement</i>	56
4.3.2.1.2	<i>Effets et efficacité</i>	57
4.3.2.1.3	<i>Constats du GT</i>	59
4.3.2.2	Procédés anti-tartre utilisant une électrolyse avec anode de zinc.....	59
4.3.2.2.1	<i>Principe de fonctionnement</i>	59
4.3.2.2.2	<i>Effets et efficacité</i>	60
4.3.2.2.3	<i>Constats du GT</i>	62
4.3.2.3	Procédés anti-tartre par injection de CO ₂ en réseau intérieur	63
4.3.2.3.1	<i>Principe de fonctionnement</i>	63
4.3.2.3.2	<i>Effets et efficacité</i>	63
4.3.2.3.3	<i>Constat du GT</i>	63
4.4	Points d'installation possibles des procédés anti-tartre	63
5	Innocuité des procédés anti-tartre « non conventionnels » inclus dans le champ de l'expertise	65
5.1	Modification de la qualité de l'eau	65
5.1.1	Modification du pH et de l'agressivité/corrosivité de l'eau	65
5.1.1.1	Procédés de traitement « AT-NC » catalytiques.....	66
5.1.1.2	Procédés de traitement « AT-NC » électrolytiques avec anode de zinc.....	66
5.1.1.3	Procédés de traitement « AT-NC » par injection de CO ₂ à domicile.....	66

5.1.2	Relargage d'éléments ou composés indésirables ou toxiques.....	66
5.1.2.1	Procédés de traitement « AT-NC » catalytiques.....	66
5.1.2.2	Procédés de traitement « AT-NC » électrolytiques avec anode de zinc.....	67
5.1.2.3	Procédés de traitement « AT-NC » par injection de CO ₂ à domicile.....	68
5.2	Impact sur les dépôts existants et sur le biofilm	68
5.3	Synthèse des effets potentiels sur la qualité de l'eau des procédés anti-tartre « non conventionnels » inclus dans le champ de l'expertise (catalytiques, électrolytiques avec anode de zinc ou par injection du CO₂)	69
6	Efficacité anti-tartre des procédés anti-tartre « non conventionnels »	70
7	Conclusions du groupe de travail.....	72
8	Recommandations	73
8.1	Évaluation de l'innocuité et de l'efficacité.....	73
8.1.1	Évaluation de l'innocuité des procédés de traitement anti-tartre « non conventionnels »	73
8.1.2	Évaluation de l'efficacité des procédés de traitement anti-tartre « non conventionnels ».....	74
8.1.3	Preuves d'innocuité et d'efficacité	74
8.2	Conditions d'utilisation	75
8.3	Message sanitaire délivré par les ARS sur les traitements complémentaires de l'eau au domicile	76
9	Bibliographie.....	77
9.1	Publications.....	77
9.2	Normes et certifications	86
9.3	Législation et réglementation	87
9.4	Sites internet	89
ANNEXES.....		91
Annexe 1 : Lettre de saisine		92
Annexe 2 : Nombre d'articles scientifiques retrouvés lors de la recherche bibliographique		94
Annexe 3 : Produits et procédés anti-tartre en cours de développement.....		96
Annexe 4 : Principe de l'électrolyse avec anode sacrificielle		99

Sigles et abréviations

°f	: degré français.
4MS	: 4 États membres : France, Allemagne, Royaume-Uni et Pays-Bas.
a	: activité.
ACS	: attestation de conformité sanitaire.
AF	: anion fort.
Af	: anion faible.
A ^{m-}	: anion échangeable.
AMM	: autorisation de mise sur le marché.
ARS	: Agence régionale de santé.
ATec	: avis technique.
ATEX	: appréciation technique d'expérimentation.
AT-NC	: anti-tartre non conventionnel.
Ba ²⁺	: ion baryum.
BNM	: besoin nutritionnel moyen.
Ca ²⁺	: ion calcium.
Ca ²⁺ _(aq)	: ion calcium hydraté.
CaCO ₃	: carbonate de calcium.
CaCO _{3(s)}	: carbonate de calcium solide.
CCA	: CaCO ₃ amorphe.
CCM	: CaCO ₃ monohydraté.
CCPP	: <i>Calcium Carbonate Precipitation Potential</i> (Potentiel de précipitation du CaCO ₃).
CEBTP	: Centre d'expertise du bâtiment et des travaux publics.
CERL	: <i>Construction Engineering Research Laboratory</i> (Laboratoire de recherche en génie de construction de l'Armée américaine).
CES	: comité d'experts spécialisé.
CETID	: Centre d'expertise des techniques d'infrastructure de la défense.
CF	: cation fort.
Cf	: cation faible.
CIEau	: Centre d'information sur l'eau.
Cl ⁻	: ion chlorure.
CMI	: carboxyméthyluline.
CO ₂	: dioxyde de carbone.
CO ₃ ²⁻	: ion carbonate.
CO ₃ ²⁻ _(aq)	: ion carbonate hydraté.
CSP	: Code de la santé publique.
CSTB	: Centre scientifique et technique du bâtiment.
DGS	: Direction générale de la santé.
DLS	: diffusion dynamique de la lumière.
DRX	: diffraction des rayons X.
DTI	: institut technologique Danois.
DTU	: document technique unifié.
DVGW	: <i>Deutsche Vereinigung des Gas-und Wasserfaches</i> (Association allemande pour le gaz et l'eau).
EAT2	: étude de l'alimentation totale 2

ECHA	: Agence européenne des produits chimiques ou <i>European Chemicals Agency</i> .
ECS	: eau chaude sanitaire.
EDCH	: eau destinée à la consommation humaine.
EF	: eau froide.
EFG	: eau froide générale.
EN	: <i>European Norm</i> (Norme européenne).
EPS	: substances polymériques extracellulaires (Matrice de substances polymériques extracellulaires).
ERP	: établissements recevant du public.
FDA	: <i>Food and drug administration</i> .
f_E	: facteur d'efficacité.
Fe^{2+}	: ion ferreux.
Fe^{3+}	: ion ferrique.
FNCCR	: Fédération nationale des collectivités concédantes et régies.
FP2E	: Fédération professionnelle des entreprises de l'eau.
GS	: groupe spécialisé.
GT	: groupe de travail.
H^+	: ion hydrogène.
HCO_3^-	: ion bicarbonate.
ICP-AES	: spectrométrie d'émission atomique à plasma inductif couplé.
I_L	: indice de Langelier.
INCA 3	: étude individuelle nationale des consommations alimentaires 3.
K^+	: ion potassium.
K_s	: produit de solubilité.
LSS	: limite supérieure de sécurité.
MCDE	: matériaux au contact de l'eau (matériaux des installations fixes de production, de traitement et de distribution d'EDCH).
MEB	: microscopie électronique à balayage.
meq	: milliéquivalent.
Mg^{2+}	: ion magnésium.
M^{n+}	: cation échangeable.
Mn^{2+}	: ion manganèse.
Na^+	: ion sodium.
NF	: norme française.
NIWA	: Institut norvégien de recherche sur l'eau.
NO_3^-	: ion nitrate.
OH^-	: ion hydroxyde.
OI	: osmose inverse.
OMS	: Organisation mondiale de la santé.
P	: phosphore.
PE	: polyéthylène.
P&PTE	: produits et procédés de traitement des EDCH.
P_2O_5	: oxyde de phosphore.
PASP	: acide aspartique.
PESA	: acide polyépoxy succinique.

pH	: potentiel hydrogène.
pHeq	: pH d'équilibre.
pHs	: pH de saturation.
PNC	: clusters de pré-nucléation.
PVC	: polychlorure de vinyle.
PVC-C	: polychlorure de vinyle surchloré.
QCM	: quartz cristal microbalance (Microbalance à quartz).
RNP	: référence nutritionnelle pour la population.
SA	: substance active.
SAXS	: small-angle X-ray scattering (Diffusion de rayons X aux petits angles).
SIET	: Syndicat des industriels des équipements du traitement de l'eau.
SL	: coefficient de sursaturation.
SLIPS	: <i>Slippery Liquid-Infused Porous Surface</i> .
SO ₄ ²⁻	: ion sulfate.
Sr ²⁺	: ion strontium.
Synteau	: Syndicat national des entreprises du traitement de l'eau.
T	: tesla.
TAC	: titre alcalimétrique complet.
TCa	: dureté calcique.
TH	: titre hydrotimétrique.
t _{ind}	: temps d'induction.
TP	: type de produits.
TZW	: <i>Technologiezentrum Wasser</i> .
UAE	: Union française des professionnels du traitement de l'eau.
UE	: Union européenne.
UFC	: unité formant colonie.
UIE	: Union nationale des industries et entreprises de l'eau et de l'environnement.
US-EPA	: <i>United States Environmental Protection Agency</i> .
Zn ²⁺	: ion zinc.
ζ	: potentiel zêta.

Liste des tableaux

Tableau 1 : Récapitulatifs des références nutritionnelles françaises en calcium et magnésium pour la population adulte (hommes et femmes) retenues par l'Anses (2016b).....	25
Tableau 2 : Nombre de fournisseurs identifiés dans le monde et en France par type de procédé anti-tartre « non conventionnels » d'après HYDREOS (2014).....	43
Tableau 3 : Recensement des procédés anti-tartre « non conventionnels » disponibles sur le marché français et inclus dans le champ de l'expertise.	43
Tableau 4 : Principales résines échangeuses d'ions utilisées dans le traitement des eaux destinées à la consommation humaine d'après Afssa (2009).	46
Tableau 5 : Synthèse des références bibliographiques relatives aux procédés anti-tartre utilisant le magnétisme ou l'électromagnétisme.	52
Tableau 6 : Résumé des études relatives à l'effet de la cavitation sur l'entartrage selon la revue de Heath 2013.	55
Tableau 7 : Résumé des études relatives à l'effet du Zn ²⁺ sur l'entartrage.	61
Tableau 8 : Localisation des installations en réseau public et intérieur par type de procédé anti-tartre.	64
Tableau 9 : Récapitulatifs des références nutritionnelles françaises en zinc pour la population adulte (hommes et femmes) retenues par Anses (2016b)	68

Tableau 10 : Synthèse des effets potentiels ou avérés des procédés anti-tartre « non conventionnels » catalytiques, électrolytiques avec anode de zinc et injectant du CO ₂	69
Tableau 11 : Recommandations d'exigences minimales en vue d'une autorisation de mise sur le marché des procédés de traitement anti-tartre « non conventionnels »	75

Liste des figures

Figure 1 : Répartition par département français des débits produits selon la dureté moyenne, situation en 2013. (DGS, 2016).....	19
Figure 2 : Équilibres calco-carboniques. Source : Lédion (2010)	20
Figure 3 : Échelle de la sursaturation en fonction du risque de formation de tartre d'après Gauthier <i>et al.</i> (2012)	21
Figure 4 : Différentes formes cristallines du carbonate de calcium (Ledion, Baron et Leroy, 2000).....	22
Figure 5 : Processus de précipitation du carbonate de calcium (schéma classique ou schéma alternatif) (Gebauer, Völkel et Cölfen, 2008).	22
Figure 6 : Le processus de nucléation du carbonate de calcium (Sebastiani <i>et al.</i> , 2017).....	23
Figure 7 : Images en microscopie laser confocale montrant différents stades de développement de biofilm (sur acier inoxydable) en eau potable après 6 jours (a) (×630), 94 jours (b) (× 630) et 3 ans (c) (×400), d'après Martiny <i>et al.</i> (2003).	26
Figure 8 : Image en microscopie électronique de biofilm s'étant développé dans un réacteur pilote de type Propella™ alimenté par une eau de consommation humaine rendue incrustante (Gosselin <i>et al.</i> , 2018).	28
Figure 9 : Images en microscopie confocale de biofilms de <i>Pseudomonas aeruginosa</i> , adapté de Li <i>et al.</i> (2015).	29
Figure 10 : Évolution de la qualité physico-chimique de l'eau en fonction du type de résine échangeuse d'ions utilisé d'après De Dardel (2015).	47
Figure 11 : Schéma de principe d'un procédé anti-tartre magnétique (aimant permanent) (Gabielli <i>et al.</i> , 2001).....	50
Figure 12 : Schéma de principe d'un procédé anti-tartre électromagnétique (Cho, Fan et Choi, 1998).	50
Figure 13 : Exemple de mise en œuvre de résines catalytiques.	57
Figure 14 : Schéma de la corrosion galvanique.	59
Figure 15 : Photos en microscopie à balayage électronique du silicate de calcium anti-tartre(a) avant et (b) après adsorption de cristaux de carbonate de calcium (Lu, Pan et FU, 2011).	98
Figure 16 : Courbe de polarisation d'un système de corrosion en coordonnées semi-logarithmiques ; le potentiel de corrosion E _{corr} correspond à un courant nul.	99
Figure 17 : Représentation des courants anodique et cathodique en coordonnées semi-logarithmiques, dans le cas de réactions taféliennes (contrôle cinétique).....	100
Figure 18 : Même système que celui de la Figure 17 mais avec une surface active réduite d'un facteur 10. Le courant de corrosion est réduit d'un facteur 10 mais le potentiel de corrosion n'est pas modifié.	100
Figure 19 : Couplage galvanique. Courants globaux en traits épais.....	101
Figure 20 : Schéma de la corrosion galvanique	101

1 Contexte, objet et modalités de réalisation de l'expertise

1.1 Contexte

L'équilibre calco-carbonique de l'eau potable est un paramètre important dans une démarche de maîtrise de la qualité de l'eau distribuée. Dans les réseaux de distribution, sa maîtrise vise à permettre non seulement de limiter les risques de dissolution des métaux constitutifs des canalisations et ainsi de préserver l'intégrité des installations de production, de stockage et de distribution d'eaux destinées à la consommation humaine (EDCH), mais aussi de limiter l'entartrage des installations publiques et privées. Ainsi, la réglementation française impose de distribuer une eau à l'équilibre calco-carbonique voire légèrement incrustante.

Les phénomènes d'entartrage (formation de dépôts, principalement constitués de carbonate de calcium, sur les surfaces au contact de l'eau) peuvent avoir des conséquences à la fois techniques et économiques, voire sanitaires (par exemple dans l'hypothèse où le tartre favoriserait la présence d'un biofilm, la survie et/ou prolifération de micro-organismes pourrait altérer la qualité microbiologique de l'eau). De plus, les effets de la présence de carbonate de calcium (CaCO_3) dans l'EDCH (communément appelé à tort « calcaire ») sont des motifs fréquents d'insatisfaction des usagers.

Afin de réduire l'impact des eaux incrustantes (dites aussi calcifiantes ou entartrantes), des produits et procédés de traitement anti-tartre, dits « conventionnels », sont disponibles sur le marché français depuis de nombreuses années. Il s'agit des procédés dont l'effet est mesurable (action sur le pH¹, le TH² et/ou le TAC³ ou ajout de phosphates) et dont l'efficacité est reconnue par l'autorité compétente :

- ceux listés dans les circulaires du 28 mars 2000 (produits et procédés de traitement pour la potabilisation des EDCH) et du 7 mai 1990 (annexe III relative aux produits et procédés de correction de la qualité des EDCH dans les réseaux d'eau à l'intérieur des bâtiments), du ministère en charge de la santé, relatives aux produits et procédés de traitement des EDCH (P&PTE) ;
- ceux autorisés par le Ministère en charge de la santé après avis de l'Anses ;
- ceux possédant une attestation de conformité sanitaire (ACS) « produits et procédés de traitement » (par exemple membranes de nanofiltration).

Les procédés les plus utilisés en réseau intérieur de distribution d'EDCH sont les adoucisseurs, mettant en œuvre des résines échangeuses d'ions. Leur utilisation entraîne des contraintes comme par exemple la consommation de chlorure de sodium, la nécessité d'un entretien régulier (régénération, désinfection), l'élimination des éluats de régénération et/ou une augmentation de la consommation d'eau. L'eau adoucie est par ailleurs enrichie en sodium.

Les autres procédés anti-tartre présents sur le marché sont dits « non conventionnels », ils ne disposent pas d'autorisation du ministère en charge de la santé. Les principaux procédés de traitement anti-tartre « non conventionnels » (« AT-NC ») sont les procédés catalytiques, électrolytiques avec anode de zinc, magnétiques ou électromagnétiques et électriques. Ils sont principalement utilisés à l'intérieur des bâtiments (notamment dans les réseaux d'eau chaude sanitaire (ECS)).

¹ Potentiel hydrogène

² Titre hydrotimétrique.

³ Titre alcalimétrique complet.

Leur efficacité sur la prévention de la formation du tartre et leur impact éventuel sur la qualité de l'eau sont controversés par la communauté scientifique et certains usagers. En sus de leur efficacité sur l'entartrage, certains fabricants de ces procédés « AT-NC » revendiquent une action permettant d'éviter le développement des biofilms voire la prolifération des légionelles.

Compte tenu de l'intérêt croissant pour ces procédés « AT-NC », de l'absence de procédure spécifique d'autorisation pour leur mise sur le marché, des interrogations quant à leur impact sur la qualité de l'eau et à leur efficacité sur le tartre, il est par conséquent nécessaire et pertinent de recenser et d'évaluer les données disponibles relatives à l'innocuité et l'efficacité de ces procédés.

1.2 Saisine

La Direction générale de la santé (DGS) a saisi l'Anses le 2 novembre 2015 afin d'évaluer les risques sanitaires associés à l'utilisation des systèmes « AT-NC » placés dans les réseaux de distribution d'EDCH (cf. annexe 1).

La DGS demande à l'Agence de procéder à une expertise scientifique et technique afin :

1. « d'évaluer les risques sanitaires associés à l'utilisation des traitements anti-tartre utilisant l'électrolyse ou la catalyse ;
2. de proposer des recommandations pour l'évaluation de l'innocuité sanitaire des procédés anti-tartre utilisant l'électrolyse ou la catalyse ;
3. de déterminer les effets des procédés anti-tartre utilisant l'électrolyse ou la catalyse sur la composition de l'eau ;
4. de déterminer les éventuelles recommandations d'usage concernant l'utilisation des procédés anti-tartre utilisant l'électrolyse ou la catalyse (réseau public, hôpitaux, établissement recevant du public, etc.). »

En complément, la DGS indique que l'expertise doit permettre de définir le message sanitaire « type » relatif à l'adoucissement des eaux au domicile délivré par les Agences régionales de santé (ARS) dans le cadre de l'information du public (information annuelle, bulletin sanitaire, etc.).

Cette saisine figure au programme de travail 2018 de l'Anses (Fiche ANTITART – Évaluation des risques sanitaires associés à l'utilisation des systèmes anti-tartre « non conventionnels » placés dans les réseaux de distribution d'EDCH).

Vu le texte de saisine et les courriers de la DGS à des industriels, la position actuelle du ministère en charge de la santé est que les procédés qui ne modifient pas la composition chimique de l'eau peuvent être utilisés à l'intérieur de bâtiments, sous réserve de respecter les obligations concernant les matériaux en contact avec l'EDCH. Les procédés électromagnétiques et magnétiques sont considérés comme tels par la DGS⁴, aussi la saisine ne porte pas sur ces procédés. Les procédés dits « électriques » (générant des courants dans l'eau sans utilisation d'anode consommable) sont aussi jugés comme hors champ de la saisine ; le rapport d'Hydreos (2014) joint à la saisine a par ailleurs identifié comme procédés électrolytiques uniquement ceux mettant en œuvre une anode sacrificielle en zinc.

Les deux types de procédés plus spécialement visés dans la saisine de la DGS sont les procédés catalytiques et électrolytiques avec anode de zinc. Cependant compte tenu de l'existence de divers produits et procédés anti-tartre sur le marché, pouvant être qualifiés de conventionnels ou « non conventionnels », suivant leur utilisation pour la potabilisation de l'EDCH ou pour corriger la qualité de l'EDCH en réseau intérieur il a été jugé utile de tous les décrire dans le présent rapport.

⁴ La saisine précise que : « Les procédés magnétiques et électromagnétiques sont considérés par le ministère chargé de la santé comme hors du champ d'application de l'article R.1321-50 du code de la santé publique estimant que ces procédés agissent sur les propriétés entartrantes de l'eau sans en modifier sa composition chimique. Ces procédés peuvent être installés sous réserve de respecter les dispositions de l'article R.1321-48 du code de la santé publique relatives à l'évaluation des matériaux entrant en contact d'EDCH ».

Ainsi, conformément à la saisine de la DGS, l'expertise concerne les procédés « AT-NC » utilisant l'électrolyse avec anode de zinc (utilisée seule ou couplée à la cavitation) ou la catalyse. En sus, le GT a jugé pertinent d'ajouter l'injection de CO₂ en réseau intérieur au champ de l'expertise en raison de cette utilisation dite « non conventionnelle » (au sens où ce type de traitement n'est pas mentionné à l'annexe III de la circulaire du 7 mai 1990 relative aux produits et procédés de correction de la qualité des EDCH autorisés dans les réseaux d'eau à l'intérieur des bâtiments).

1.3 Modalités de traitement : moyens mis en œuvre et organisation

L'Anses a confié l'instruction de cette saisine au groupe de travail (GT) « Évaluation des risques sanitaires associés à l'utilisation des systèmes anti-tartre utilisant l'électrolyse ou la catalyse placés dans les réseaux de distribution d'eau destinée à la consommation humaine », mis en place le 21 février 2017 et rattaché au comité d'experts spécialisé (CES) « Eaux ».

Les travaux d'expertise du GT ont été soumis régulièrement au CES « Eaux » tant sur les aspects méthodologiques que scientifiques. Le rapport produit par le GT tient compte des observations et éléments complémentaires transmis par les membres du CES.

L'expertise a été réalisée dans le respect de la norme NF X 50-110 « Qualité en expertise – prescriptions générales de compétence pour une expertise (mai 2003) ».

Elle s'appuie sur :

- le rapport du pôle de compétitivité Alsace-Lorraine pour la qualité de la gestion de l'eau, « Hydreos », d'octobre 2014, joint à la saisine, intitulé « Procédés non conventionnels pour limiter la formation de dépôts, biofilms et entartrage dans les canalisations d'eau » ;
- une recherche bibliographique dans les bases de données SCOPUS, PUBMED, et à l'aide du moteur de recherche GOOGLE SCHOLAR réalisée jusqu'au 29 janvier 2018, sur l'ensemble des documents publiés sans restriction de date, en combinant les termes anglophones suivants recherchés dans les mots clés, le titre et/ou le résumé des documents :
 - *drinking water* ou *water* ;
 - *treatment* ou *point-of-entry device, household device, home device, point-of-entry appliance, household appliance, home appliance, point-of-entry treatment, household treatment, home treatment, point-of-entry conditioning, household conditioning* et/ou *home conditioning* ;
 - *decarbonation, anti-scal*, antiscal*, anti scal*, scaling, calcium carbonate, CaCO₃, softening, scale inhibit*, anti limestone* et/ou *scale-up*;
 - *electrolytic treatment, electrolysis, zinc anode* et/ou *Zn anode* ;
 - *catalysis, catalytic resin* et/ou *catalytic treatment*;
 - *biofilm* ;
 - *cavitation* et/ou *hydrodynamic* ;
 - *magnetic* ou *electromagnetic* ;

Sur les 689 publications recensées, 145 ont été retenues pour l'expertise (cf. annexe 2) ;

- les informations relatives aux procédés commercialisés, collectées *via* les moteurs de recherche Internet.

De plus, aucune fédération de professionnels commercialisant des procédés « AT-NC », n'ayant été identifiée (consultation de la liste des adhérents SIET⁵, UIE⁶ et Synteau⁷), l'expertise s'appuie également sur :

- les auditions de différentes parties prenantes :
 - les principaux fabricants ou distributeurs français recensés commercialisant des procédés catalytiques et électrolytiques avec anode de zinc et ayant répondu favorablement à la sollicitation de l'Anses : ISB WATER, WATERCAT et AQUABION ;
 - des organismes mesurant les performances des procédés « AT-NC » : Centre scientifique et technique du bâtiment (CSTB) et *Technologiezentrum Wasser* (TZW) ;
 - des utilisateurs de procédés « AT-NC » dans les réseaux intérieurs, Immobilière 3F (bailleur social) et Centre d'expertise des techniques d'infrastructure de la défense (CETID) ;
- une consultation par courriel :
 - des utilisateurs potentiels de procédés « AT-NC » en réseaux publics : Fédération professionnelle des entreprises de l'eau (FP2E), Fédération nationale des collectivités concédantes et régies (FNCCR) ;
 - un organisme ayant mesuré par le passé les performances des procédés « AT-NC » : Centre d'expertise du bâtiment et des travaux publics (CEBTP) ;
 - de fabricants de procédés catalytiques et électrolytiques avec anode de zinc : seule la société SOLAVITÉ a répondu à la sollicitation.

1.4 Prévention des risques de conflits d'intérêts.

L'Anses analyse les liens d'intérêts déclarés par les experts avant leur nomination et tout au long des travaux, afin d'éviter les risques de conflits d'intérêts au regard des points traités dans le cadre de l'expertise.

Les déclarations d'intérêts des experts sont publiées sur le site Internet de l'agence (www.anses.fr).

⁵ Syndicat des industriels des équipements du traitement de l'eau

⁶ Union nationale des industries et entreprises de l'eau et de l'environnement

⁷ Syndicat national des entreprises du traitement de l'eau

2 Problématique du tartre

2.1 Dureté des eaux distribuées en France

Les caractéristiques du sol et du sous-sol qui recueillent, drainent et stockent l'eau déterminent les caractéristiques initiales de cette dernière.

La dureté est la somme des concentrations en sels de calcium et de magnésium d'une eau. En France (métropole et départements et régions d'outre-mer), les eaux sont considérées comme dures pour des titres hydrotimétriques (TH) de plus de 30 °f⁸, douces pour des TH inférieurs à 8 °f et moyennement dures entre ces 2 seuils (circulaire DGS/SD 7 A n° 2004-557 du 25/11/2004⁹). En revanche, l'Organisation mondiale de la santé (OMS) considère comme très dures des eaux dont le TH est supérieur à 18 °f, dures pour un TH entre 12 et 18 °f, moyennement dures pour un TH entre 6 et 12 °f et douces pour un TH inférieur à 6 °f (WHO, 2010).

À l'échelle nationale, la dureté est le plus souvent comprise entre 15 et 30 °f (données de 2013) (cf. figure 1) (DGS, 2016). Les eaux « dures » sont principalement présentes à l'Est et au Nord, les eaux « douces » sont majoritaires à l'Ouest et au Centre.

L'entartrage des canalisations est souvent associé à une alimentation par des eaux dures. Cependant certaines eaux dures forment peu de tartre (eaux riches en sulfates et non en carbonates/hydrogénocarbonates).

⁸ 1 °f (1 degré français) correspond à 0,1 mmol/L Ca²⁺, 0,2 meq/L Ca²⁺, 10 mg/L de CaCO₃, 0,1 mmol/L CaCO₃, 0,1 mmol/L Ca(HCO₃)₂, 4 mg/L Ca²⁺, ou encore à 2,4 mg/L Mg²⁺

⁹ Circulaire n° 2004-557 DGS/SD 7 A du 25 novembre 2004 relative aux mesures correctives à mettre en œuvre pour réduire la dissolution du plomb dans l'EDCH.

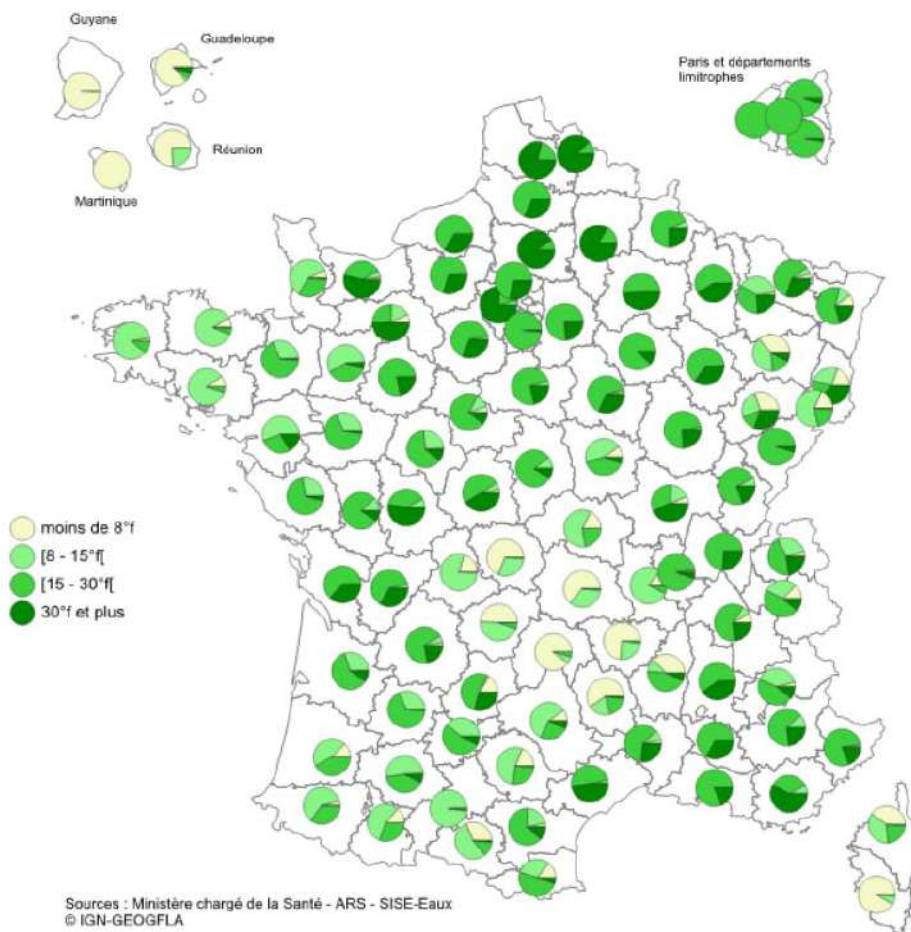


Figure 1 : Répartition par département français des débits produits selon la dureté moyenne, situation en 2013. (DGS, 2016)

2.2 Formation du carbonate de calcium (CaCO_3)

L'entartrage correspond à la formation de dépôts compacts et adhérents de tartre sur une surface, le CaCO_3 étant le principal composant du tartre¹⁰. L'entartrage dépend des caractéristiques physico-chimiques de l'eau telles que la concentration en calcium, l'alcalinité ou TAC, la température, le pH, ainsi que de la nature des surfaces au contact de l'eau et des propriétés d'interface eau/surface du matériau (charge de surface ou potentiel zêta, température de surface, pH local).

Le phénomène de précipitation du CaCO_3 peut être décrit selon un mécanisme classique de germination-croissance. La germination, ou nucléation, est un processus au cours duquel les ions ou les molécules libres en solution se regroupent et s'organisent en formant des germes d'une phase solide cristalline, le grossissement de ces germes donnera le minéral.

Il existe un pH de saturation (pH_s) ou pH d'équilibre (pH_{eq}) au-delà duquel une formation de germes de CaCO_3 peut être observée dans la masse d'eau.

Au voisinage des surfaces au contact avec l'eau, les conditions de formation des germes de CaCO_3 peuvent être différentes de celles qui existent dans la masse d'eau.

¹⁰ Le carbonate de magnésium étant plus soluble que le CaCO_3 , il ne précipite pas dans les réseaux d'EDCH.

► Précipitation du carbonate de calcium

La germination du CaCO_3 peut être homogène, si les germes se développent au sein de la solution, ou hétérogène, si les germes se forment sur un support comme une particule en suspension ou une paroi.

■ Précipitation homogène du carbonate de calcium

Pour que le CaCO_3 apparaisse dans l'eau, la germination doit être possible d'un point de vue thermodynamique. La phase de croissance de germes de CaCO_3 en solution aqueuse est régie par l'équilibre calco-carbonique (cf. figure 2). Le processus commence par l'agglomération d'ions hydratés $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ et $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$. Puis, ces paires d'ions vont se regrouper pour donner un germe colloïdal, possédant une charge électrique caractérisée par son potentiel zêta (ζ), qui pourra grossir tout en ayant tendance à se déshydrater pour donner un cristal qui aura sa propre croissance. Cette charge électrique positive du CaCO_3 dans une eau calcifiante explique notamment l'entartrage des conduites en matériaux organiques chargés négativement (polyéthylène (PE) et polychlorure de vinyle (PVC)) (Legrand et Leroy, 1979).

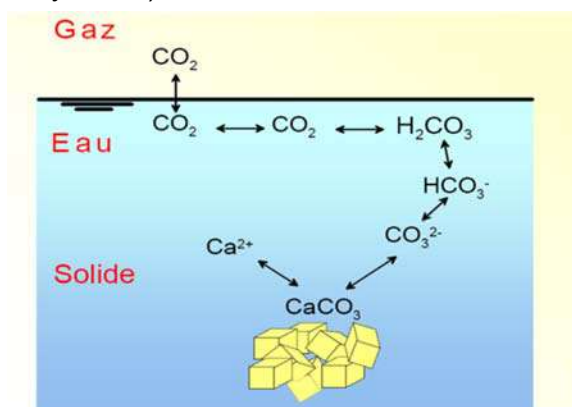
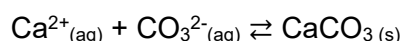


Figure 2 : Équilibres calco-carboniques. Source : Lédion (2010)

L'équilibre calco-carbonique met en jeu 3 phases : solide (CaCO_3), gazeuse (air) et liquide (eau).

Le précipité de CaCO_3 est formé selon l'équation :



Le produit de solubilité (K_S) associé à cette réaction est décrit dans l'équation suivante :

$$K_S = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$$

La valeur de K_S dépend de la température et de la force ionique, ainsi que de la forme cristallographique considérée. Dans les conditions normales de température et de pression, $K_S = 10^{-8,3}$ pour l'aragonite et $K_S = 10^{-8,5}$ pour la calcite.

La formation de CaCO_3 dépend du pH ainsi que de la température de la solution. Lorsque l'eau n'est pas en équilibre thermodynamique avec le CaCO_3 , un coefficient de sursaturation (SL) est défini :

$$SL = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} \times a_{\text{CO}_3^{2-}}}{K_S}$$

Avec : a = activité ; dans une première approche, a peut être assimilé à une concentration.

Si :

- $SL = 1$: l'eau est à l'équilibre calco-carbonique ;
- $SL < 1$, l'eau est dite agressive : elle peut dissoudre le CaCO_3 ;
- $SL > 1$, l'eau est dite incrustante : la précipitation de CaCO_3 est thermodynamiquement possible.

En effet, pour des raisons cinétiques, la précipitation spontanée du CaCO_3 n'intervient qu'à partir de valeurs élevées de SL, de l'ordre de 25 à 40 suivant la qualité d'eau (domaine de métastabilité) (cf. figure 3).

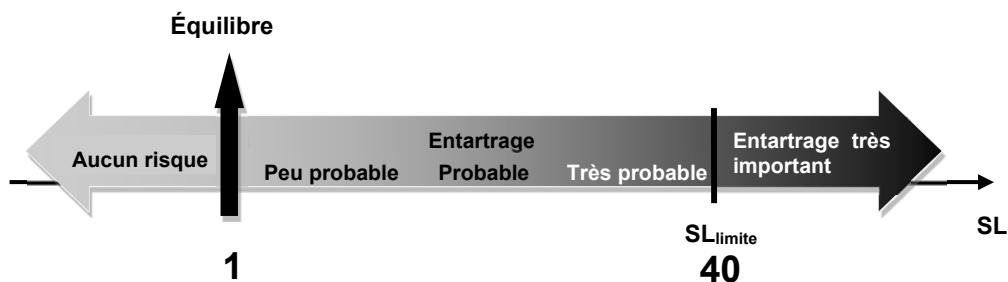


Figure 3 : Échelle de la sursaturation en fonction du risque de formation de tartre d'après Gauthier *et al.* (2012)

■ Précipitation hétérogène du carbonate de calcium

Le processus de précipitation hétérogène (entartrage sur une interface solide/liquide – surface du matériau au contact de l'eau ou particule en suspension dans l'eau) peut être divisé en plusieurs étapes :

1. le transport des matières vers la surface ;
2. l'adsorption des solutés réactifs (par exemple, ions Ca^{2+} et CO_3^{2-}) sur la surface ;
3. la diffusion en surface jusqu'aux sites réactifs, essentiellement due à un gradient de concentration ;
4. la réaction de formation selon une succession d'étapes (liaisons ou clivages, échanges ioniques, acquisition ou perte d'eau, etc.).

Dans le cas de la dissolution de tartre préexistant (cas d'une surface pré-entartrée), celui-ci devient la source d'espèces qui vont passer en solution, selon l'ordre inverse des étapes vues précédemment (de l'étape 4 à l'étape 1). Cela va entraîner leur départ final de la surface vers le volume d'eau.

► Structure du carbonate de calcium

Le CaCO_3 peut exister sous plusieurs formes cristallines anhydres : la calcite, la vaterite et l'aragonite (cf. figure 4). D'un point de vue thermodynamique, la calcite est la forme la plus stable et la vaterite la moins stable. Ainsi, la vaterite se transforme facilement en calcite ou en aragonite. L'aragonite se forme souvent pour des températures supérieures à 50 °C, en présence d'ions magnésium.

La calcite est présente sous la forme de rhomboèdres. Les faciès les plus fréquemment rencontrés pour l'aragonite correspondent à des aiguilles rassemblées en amas dits en « croix », « fagots » ou « oursins ». Quant à la vaterite, elle présente souvent des faciès dits en « lentilles », en « fleurs » ou en « roses des sables » (regroupement de lentilles).

Sous sa forme hydratée, le CaCO_3 existe sous trois variétés allotropiques¹¹ : le CaCO_3 amorphe (CCA), le CaCO_3 monohydraté (CCM ou $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) et la forme hexahydratée ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) connue sous le nom d'ikaïte.

Le CCA est la forme la moins stable et se présente sous forme de sphères de type colloïdal. Il joue un rôle de précurseur pour la formation des phases cristallines du CaCO_3 . Le CCM cristallise sous forme de sphérulites. Il peut se transformer facilement en formes anhydres.

¹¹ Variétés d'un corps simple ayant la capacité d'exister sous plusieurs formes moléculaires ou cristallines différentes.



Figure 4 : Différentes formes cristallines du carbonate de calcium (Ledion, Baron et Leroy, 2000).
 A : calcite, B : aragonite, C : vaterite.

► **Théorie alternative sur la formation du CaCO₃**

Dans la représentation classique, la nucléation du CaCO₃ se produit dans une solution d'ions qui devient sursaturée, conduisant à la formation d'une phase solide. Le tout premier précurseur cristallin est considéré comme étant un cluster de taille critique. Cependant, la phase de nucléation demeure encore mal comprise.

Il existe de plus en plus de preuves expérimentales de l'existence de petites espèces polymériques du CaCO₃ et de clusters stables, clusters de pré-nucléation obtenus par déshydratation de ces espèces polymériques (Gebauer, Völkel et Cölfen, 2008). Ils pourraient jouer un rôle crucial dans les premières étapes de précipitation du CaCO₃, en particulier en présence de molécules organiques (cf. figure 5).

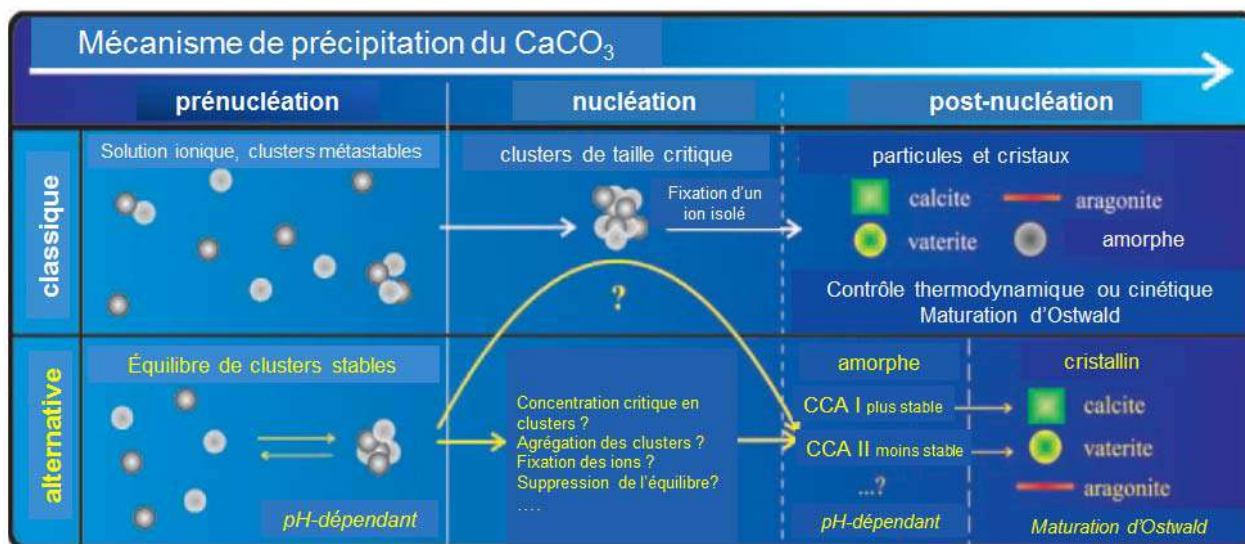


Figure 5 : Processus de précipitation du carbonate de calcium (schéma classique ou schéma alternatif) (Gebauer, Völkel et Cölfen, 2008).

Sun, Gebauer et Cölfen (2017) ont mis en évidence, par spectroscopie, un phénomène de démixtion (séparation des phases liquide-liquide) des clusters de pré-nucléation (PNC) qui conduit à la formation de nano-gouttelettes qui s'agrègent dans un processus gouverné par une diminution de la zone de surface interfaciale. Ces gouttelettes pourraient ensuite évoluer vers du CaCO₃ amorphe puis, au final, vers des cristaux de CaCO₃ (cf. figure 6).

Il semblerait que les interactions de type organique–inorganique stabilisent les nano-gouttelettes vis-à-vis de leur agrégation, permettant ainsi le contrôle de leur évolution pour donner différentes formes de CaCO_3 amorphe puis, au final, une forme cristalline du CaCO_3 bien déterminée (calcite, aragonite, vaterite). Cette hypothèse pourrait aider à mieux comprendre les mécanismes de l'entartrage et de son inhibition.

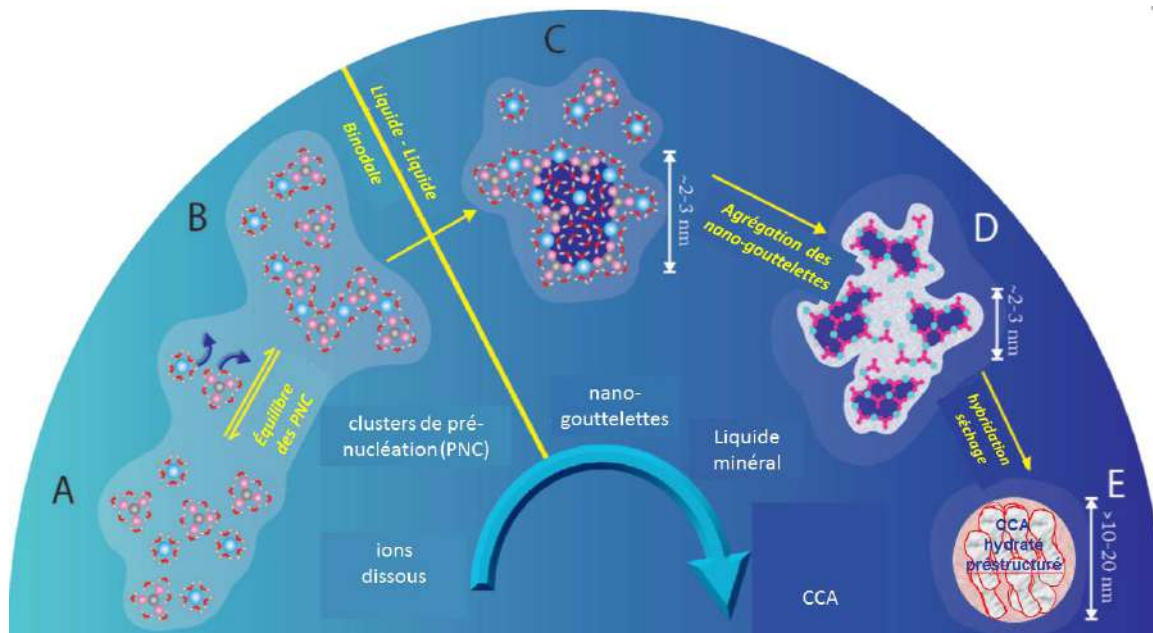


Figure 6 : Le processus de nucléation du carbonate de calcium (Sebastiani *et al.*, 2017).

2.3 Inconvénients de l'entartrage

L'EDCH doit être à l'équilibre calco-carbonique ou légèrement incrustante, comme exigé par la réglementation (arrêté du 11 janvier 2007), pour permettre :

- la formation de dépôts protecteurs à la surface des conduites en matériaux ferreux (fonte ou acier) non revêtus, permettant de réduire les vitesses de corrosion et donc les risques de dégradation de la qualité de l'eau et des ouvrages ; cependant le caractère agressif ou incrustant de l'eau n'a aucun impact direct pour des matériaux tels que le plomb ou le cuivre, leur corrosion étant influencée par les ions carbonates et le pH de l'eau (Schock, 1990, Schock, Wagner et Oliphant, 1996) ;
- la formation d'une couche stable de CaCO_3 à la surface des matériaux à base de ciment, ce qui limite les interactions entre l'eau et ces matériaux (ASTEE, 2006).

Si l'eau est trop incrustante et/ou de dureté élevée, elle peut engendrer les effets suivants dans les réseaux d'eaux :

- l'entartrage des ouvrages et des équipements (pompes, vannes, compteurs, installations de filtration, etc.) entraînant des perturbations hydrauliques ou des dysfonctionnements (réduction des sections de passage, blocage de pièces mobiles ou colmatage du fait de la précipitation de CaCO_3 sur les surfaces et/ou de l'accumulation de dépôts formés en amont des équipements concernés, etc.) et l'augmentation des coûts d'exploitation ;
- en sus, dans les réseaux intérieurs :
 - l'entartrage des systèmes de production d'ECS et des équipements ménagers entraînant des dysfonctionnements (chute de pression, baisse du débit, temps d'attente plus long pour obtenir de l'eau chaude au robinet, perturbation des systèmes de régulation thermique, diminution de l'efficacité de l'échange thermique, etc.) ;
 - la surconsommation d'énergie du fait de la diminution des rendements d'échange ;
 - la diminution de la durée de vie des installations et équipements (chauffe-eau, mitigeurs, lave-linge, lave-vaisselle, etc.) ;

- une surconsommation de produits ménagers et d'entretien (ASTEE, 2006, OIEau *et al.*, 2016).

La présence de CaCO_3 est par ailleurs un des motifs fréquents d'insatisfaction des consommateurs vis-à-vis de la qualité de l'eau distribuée, principalement pour des raisons de confort (surconsommation de savons et de produits ménagers, traces sur les équipements sanitaires, sécheresse cutanée ressentie, vêtements lavés plus rêches, saveur modifiée de l'eau, etc.) (Communication d'Immobilier 3F du 06/07/2017, OIEau *et al.* (2016)).

2.4 Évaluation du caractère entartrant d'une EDCH

Les paramètres à déterminer pour évaluer le caractère agressif, incrustant ou à l'équilibre d'une eau sont le pH d'équilibre (pH_{eq}) ou le coefficient de sursaturation SL. Ils ne peuvent être déterminés que par un calcul faisant intervenir l'ensemble des réactions de l'équilibre calco-carbonique. En toute rigueur, ce calcul nécessite de connaître :

- le pH de l'eau, mesuré sur site ;
- la température de l'eau ;
- la concentration en ions calcium ;
- le TAC ;
- la force ionique de l'eau, calculée à partir des concentrations des ions présents en quantités significatives (soit, dans la plupart des cas pour les eaux potables : Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} et NO_3^-).

Des méthodes de calcul simplifiées, des abaques et différents systèmes de représentation ont été développés pour ces calculs, notamment :

- l'indice de Langelier, $I_L = \text{pH} - \text{pH}_{\text{eq}}$ qui peut être calculé à l'aide d'abaques ou de formules de calcul ;
- la méthode de représentation d'Hallopeau et Dubin (abaque) ;
- la méthode de représentation de Legrand et Poirier (Legrand et Leroy, 1995, Legrand, Poirier et Leroy, 1991) et le programme de calcul associé (LPLWin) (Rodier *et al.*, 2009).

En plus des valeurs de pH_{eq} ou SL, il peut être intéressant de déterminer la quantité de CaCO_3 susceptible de précipiter (cas d'une eau incrustante) ou d'être dissous (cas d'une eau agressive). Ce paramètre (potentiel de précipitation du CaCO_3 ou CCPP¹²) peut aussi être calculé en utilisant des abaques ou programmes de calculs.

Ces calculs ne sont pas adaptés aux eaux traitées par des inhibiteurs chimiques (phosphates) et ne permettent pas non plus de caractériser l'efficacité éventuelle de traitements anti-tartre qui n'agissent pas de façon mesurable sur les éléments de l'équilibre calco-carbonique.

Les méthodes de calcul sont pratiquement toujours basées sur la solubilité de la calcite. Il est toutefois possible d'utiliser les produits de solubilité de l'aragonite ou de la vaterite si besoin.

Une méthode expérimentale consistant à mettre l'eau en contact avec du marbre (CaCO_3) finement broyé (essai au marbre) peut aussi être mise en œuvre pour déterminer le caractère agressif ou incrustant de l'eau et mesurer le pH, le TH et le TAC à l'équilibre. Cette méthode comporte cependant plusieurs biais (risque de dégazage de CO_2 , température fixe différente de la température d'origine, temps d'équilibre pas toujours suffisant, etc.) et n'est donc pratiquement plus utilisée.

2.5 Dureté de l'EDCH et santé

Certains P&PTE anti-tartre (résines échangeuses d'ions, membranes d'osmose inverse, précipitation, etc.) peuvent diminuer la concentration des minéraux présents dans l'eau potable

¹² Calcium Carbonate Precipitation Potential

(calcium et magnésium notamment) alors que ces minéraux sont bénéfiques pour la santé et, indispensables à un bon état nutritionnel (Anses, 2016a, 2016b, WHO, 2009).

Certaines études épidémiologiques rapportent un effet protecteur de la dureté de l'eau potable sur la mortalité liée aux maladies cardio-vasculaires mais cet effet protecteur est principalement corrélé à une teneur élevée en magnésium (WHO, 2009). Le rôle du calcium dans cet effet protecteur est plus controversé (Catling *et al.*, 2008, Gianfredi *et al.*, 2017). Par ailleurs, un apport adéquat en calcium par l'alimentation contribuerait également à une baisse des risques d'hypertension artérielle et d'ostéoporose (WHO, 2009).

Le calcium et le magnésium sont des minéraux essentiels à la santé pour lesquels des références nutritionnelles sont établies (cf. tableau 1) (Anses, 2016a, 2016b).

Tableau 1 : Récapitulatifs des références nutritionnelles françaises en calcium et magnésium pour la population adulte (hommes et femmes) retenues par l'Anses (2016b)

Nutriment	Besoin nutritionnel moyen (BNM)	Référence nutritionnelle pour la population (RNP)	Observations	Limite supérieure de sécurité (LSS) ¹³
Calcium (mg/j)	860 750	1000 950	Avant 25 ans Après 25 ans	2500
Magnésium (mg)	ND*	420	Apport satisfaisant issu de données d'apports associées à des données épidémiologiques	ND*

ND* : non défini.

D'après les données de l'étude individuelle nationale des consommations alimentaires 3 (INCA3) (Anses, 2017c), si les eaux (eau du robinet et eaux conditionnées) ne sont pas un des contributeurs majeurs aux apports en magnésium de la population française. Par contre, elles sont un des contributeurs majeurs aux apports calciques de la population adulte française : les contributions moyennes des eaux conditionnées et de l'eau du robinet étant respectivement de 8,4 % et 3,7 % (% sur un total moyen d'apport en calcium de 929 mg/j). Elles sont un moindre contributeur aux apports calciques pour les enfants de 1 à 10 ans (6,2 %) et les adolescents de 11 à 17 ans (6,9 %).

Les données de l'étude de l'alimentation totale 2 (EAT2) (Anses, 2011b) mettent en évidence un risque d'insuffisance d'apports calciques uniquement pour les adolescents en France. Le risque d'excès d'apport en calcium est quant à lui écarté pour la population générale.

Au regard de la variabilité de la dureté des eaux françaises (cf. § 2.1), dans certaines régions, l'eau du robinet contribuera de façon importante aux besoins nutritionnels en calcium.

2.6 Relations tartre et biofilms

2.6.1 Biofilms des réseaux d'eau potable

Le mot biofilm est un terme générique qui est utilisé pour décrire les structures microbiennes qui colonisent des surfaces sous forme de film biologique d'épaisseur variable selon les environnements.

Les biofilms sont constitués de micro-organismes, adhérant entre eux et à leur support (le matériau constituant une canalisation, par exemple) et d'une matrice de substances polymériques extracellulaires (EPS) qu'ils ont eux-mêmes synthétisée et dans laquelle les cellules sont enrobées (Fish *et al.*, 2015). De nombreuses fonctions sont attribuées à cette matrice de polymères (Flemming *et al.*, 2016). Elle favorise notamment la survie et le développement des micro-organismes en fixant

¹³ * LSS : apport journalier chronique maximal d'une vitamine ou d'un minéral considéré comme peu susceptible de présenter un risque d'effets indésirables sur la santé de toute la population.

les nutriments apportés par l'eau ou en diminuant leur exposition aux biocides (par limitation de leur diffusion, voire par consommation comme c'est le cas avec des désinfectants chlorés) ou aux prédateurs (par exemple protozoaires). Elle favorise également la rétention d'enzymes hydrolytiques extracellulaires, essentielles pour la digestion de molécules à haut poids moléculaire. Enfin, elle gouverne l'organisation tridimensionnelle des biofilms et contribue de fait, au sein des biofilms et sous l'action des divers micro-organismes, à maintenir des gradients physico-chimiques et des micro-domaines présentant des caractéristiques physico-chimiques différentes de celles de la masse d'eau dans laquelle se trouvent les biofilms, comme par exemple une concentration élevée en CO₂ ou des conditions anaérobies (Flemming *et al.*, 2016, Dupraz *et al.*, 2009). Dès lors, les réactions qui ont lieu dans les biofilms, telles que la précipitation de minéraux ou les réactions rédox, peuvent être différentes de celles qui se produisent dans la masse d'eau.

Les biofilms des réseaux d'EDCH ne sont pas nécessairement des films uniformes et d'épaisseur définie. Ils sont généralement relativement ténus (à peine quelques dizaines de µm d'épaisseur) et sont répartis de manière hétérogène à la surface du matériau support (cf. figure 7). Ainsi, des biofilms dits « matures », de trois ans d'âge, peuvent recouvrir environ 75 % de la surface du support pour une épaisseur moyenne de 14 ± 7 µm (Martiny *et al.*, 2003). Il s'agit d'agrégats hétérogènes constitués de cellules microbiennes, mortes ou vivantes, et de composés organiques (la matrice d'EPS et des composés organiques apportés par l'eau qui s'y trouvent piégés) ou inorganiques (dépôts de précipités et de minéraux dont divers sels de carbonate). La densité cellulaire correspondant à ces biofilms est de 10⁶ à 10⁷ cellules/cm² (cellules = bactéries mortes ou vivantes) dont 10⁵ à 10⁶ unités formant colonie (UFC)/cm² (Batté *et al.*, 2003). Près de 99 % de la biomasse microbienne du réseau d'eau sont représentés par ces biofilms (Batté *et al.*, 2003, Prévost *et al.*, 2013). Les micro-organismes présents sont majoritairement des bactéries autochtones des milieux aquatiques, adaptées à se développer dans des environnements oligotrophes comme les EDCH où la concentration en carbone organique dissous (COD) est inférieure à 0,5 mg/L (Van der Kooij et Van der Wielen, 2013). Les biofilms des eaux dites « oligotrophes », comme ceux des réseaux d'EDCH, sont toujours présents, quelle que soit la concentration en nutriments. Ils dépendent de la qualité de l'eau et ne sont jamais strictement à l'équilibre. Leurs caractéristiques dépendent de la nature du support et de la composition de l'eau (apports de nutriments, résiduels de désinfectants, mais aussi d'autres cellules bactériennes susceptibles de contribuer à la diversité des espèces présentes dans le biofilm).

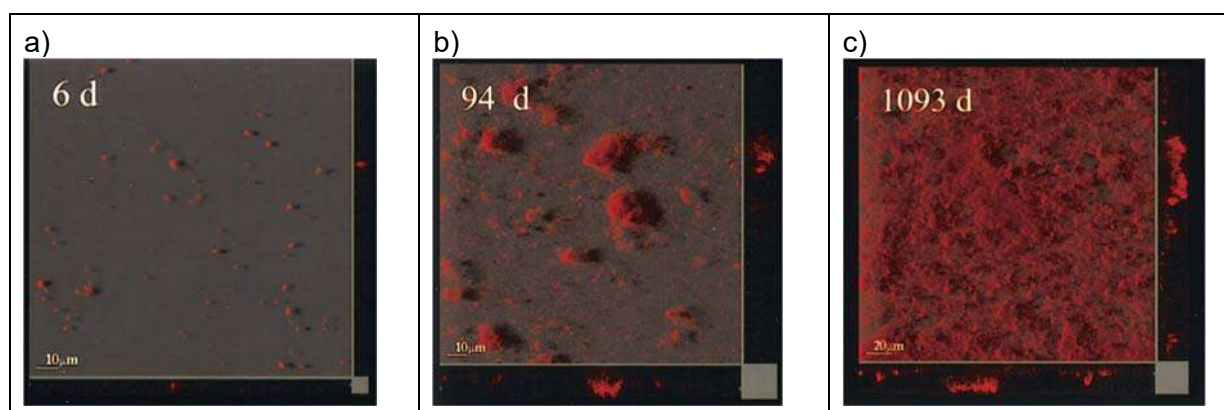


Figure 7 : Images en microscopie laser confocale montrant différents stades de développement de biofilm (sur acier inoxydable) en eau potable après 6 jours (a) (x630), 94 jours (b) (x 630) et 3 ans (c) (x400), d'après Martiny *et al.* (2003).

La contribution des biofilms à la qualité de l'EDCH est en général considérée comme défavorable :

- ils sont les principaux consommateurs des produits désinfectants et ils sont responsables d'une part importante de la demande en chlore (De Beer, Srinivasan et Stewart, 1994, Xue et Seo, 2012) ;

- ils sont susceptibles d'héberger des micro-organismes pathogènes dont ils peuvent favoriser la survie (Juhna, Birzniece et Rubulis, 2007) ;
- ils peuvent accentuer les phénomènes de corrosion (biocorrosion) (Flemming et Geesey, 1990) ;
- ils représentent le réservoir majeur en micro-organismes de l'EDCH distribuée et donc ils sont susceptibles d'altérer la qualité de l'eau :
 - sur le plan microbiologique avec l'augmentation des germes recherchés (référence de qualité des « germes aérobies revivifiables à 22 °C et 37 °C »),
 - et sur le plan organoleptique (goût et odeur) (Skjevrak *et al.*, 2004).

2.6.2 Relations entre biofilms et carbonate de calcium

Le calcium et le magnésium sont des éléments indispensables à l'activité et à la croissance des bactéries. Eu égard aux densités bactériennes présentes en général dans les réseaux ($\sim 10^4$ à 10^6 cellules/mL selon Batté *et al.* (2003)) et aux concentrations en calcium et magnésium habituellement présentes dans l'eau, il est peu probable que ces éléments soient limitants pour la croissance des bactéries. Les interactions entre bactéries et sels de carbonates impliqués dans la dureté de l'eau concerneront donc des aspects autres que nutritifs.

Les biofilms se composent d'un mélange de matières organiques (micro-organismes et leurs polymères) et inorganiques (précipités de CaCO_3 et autres précipités venant du matériau et de la phase aqueuse). En milieu entartrant, la proportion de CaCO_3 dans les biofilms peut être très importante par rapport à la composante biologique, si bien que ce qui est appelé tartre pourrait parfois aussi correspondre à du biofilm. Par exemple, Trueba, García et Otero (2014) décrivent des biofilms d'une eau de refroidissement contenant 60 % de matière inorganique et 40 % de matière organique (par rapport à la matière sèche). Mais, il n'y a pas de consensus pour dire si un dépôt relève plus de l'appellation de tartre ou de biofilm suivant sa proportion de matières organiques et inorganiques.

Il n'est pas clairement établi que les biofilms accélèrent la précipitation du CaCO_3 dans l'eau du réseau. En revanche, il est admis que les biofilms apportent des points d'ancrage à la précipitation du CaCO_3 (ou « points de nucléation », cf. figure 6). Dans l'étude de Gosselin *et al.* (2015), l'observation de précipités de CaCO_3 en présence de biofilms, dans un système alimenté par l'eau d'un réseau d'eau potable, montre que le CaCO_3 est systématiquement associé aux agrégats des biofilms (cf. figure 8). Les biofilms pourraient dès lors contribuer aux premières phases de précipitation du CaCO_3 (Gosselin *et al.*, 2018, Gosselin *et al.*, 2015).

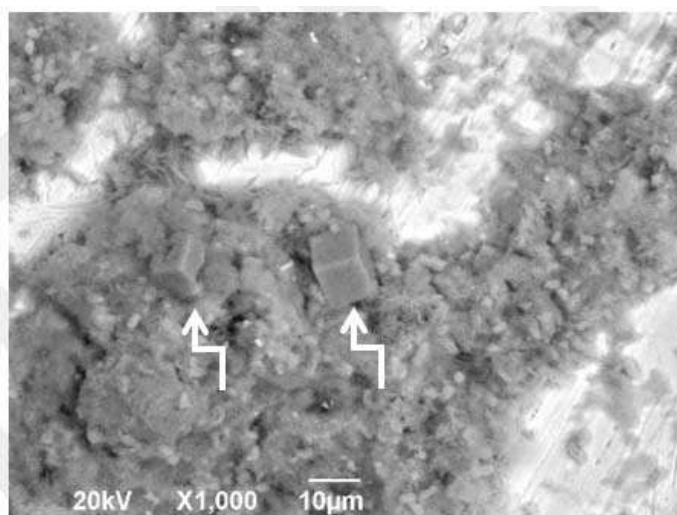


Figure 8 : Image en microscopie électronique de biofilm s'étant développé dans un réacteur pilote de type Propella™ alimenté par une eau de consommation humaine rendue incrustante (Gosselin *et al.*, 2018).

[Les cristaux de calcite (flèches) ont systématiquement été associés aux biofilms comme l'illustre cette image, laissant penser qu'ils prennent naissance au niveau de ces biofilms]

La contribution de micro-organismes à la précipitation des polymorphes de CaCO_3 dans des environnements très différents de ceux des EDCH est bien documentée. Ainsi, divers groupes métaboliques sont capables de générer localement (à l'échelle du micro-environnement d'une cellule), une sursaturation favorable à la précipitation de calcium. En complément, les polymères de surface cellulaire peuvent servir de point de nucléation à la formation des cristaux. Les micro-organismes, selon leur métabolisme ou les polymères excrétés, pourraient alors orienter la cristallographie des carbonates de calcium se formant (Guo *et al.*, 2013, Han, Lian et Ling, 2013, Silva-Castro *et al.*, 2013, Warren *et al.*, 2001). Ce phénomène de précipitation des carbonates induit microbiologiquement (ou biominéralisation) est bien documenté chez certaines bactéries photosynthétiques comme les cyanobactéries (Benzerara *et al.*, 2014). Si ce type de biominéralisation ne concerne pas les réseaux d'EDCH, d'autres activités microbiennes sont susceptibles d'être impliquées. Les réactions conduisant à la précipitation des polymorphes de CaCO_3 sont aussi bien extracellulaires que intracellulaires (Hammes *et al.*, 2003) et seraient généralement fortuites. Néanmoins, des travaux sur des biofilms de *Bacillus spp.* ou de *Mycobacterium smegmatis* montrent que la capacité de biominéralisation de calcite est génétiquement dépendante et peut apporter un avantage au développement des micro-organismes (Oppenheimer-Shaanan *et al.*, 2016). L'absence de précipitation de calcite par une souche mutée affecte la structure et la rigidité de l'architecture des biofilms. Les biofilms formés sont ainsi 40 fois moins résistants à un traitement par l'alcool que les biofilms de la souche sauvage. Des résultats similaires ont été obtenus avec *Pseudomonas aeruginosa* (Bai *et al.*, 2017, Li *et al.*, 2015). Les fonctions impliquées dans une telle biominéralisation de calcite concernent la production de polymères apportant des sites de fixation de Ca^{2+} (par exemple des fonctions carboxyles) mais auraient aussi une origine intracellulaire liée à une augmentation locale du pH favorisant la précipitation de CaCO_3 (via l'uréase par exemple) (Hammes *et al.*, 2003). Si les mécanismes par lesquels les bactéries influencent la biominéralisation de calcite ou d'autres polymorphes de CaCO_3 ne sont pas clairement établis, Li *et al.* (2015) ont mis en évidence l'existence de deux types de précipités au niveau des biofilms de *P. aeruginosa* (cf. figure 9) :

- des précipités issus de réactions abiotiques « pures », qui concernent des cristaux de petite taille, et qui se déposent à la surface des biofilms ;
- des précipités générés *in situ*, dans les biofilms, qui pourraient résulter indirectement d'une activité biotique.

Ces résultats générés en souche pure et au laboratoire ne sont pas directement extrapolables aux biofilms des EDCH qui n'ont pas fait l'objet d'étude spécifique sur ce point. Toutefois, il ne peut être exclu que ces biofilms favorisent la formation de tartre qui en renforcerait la cohésion.

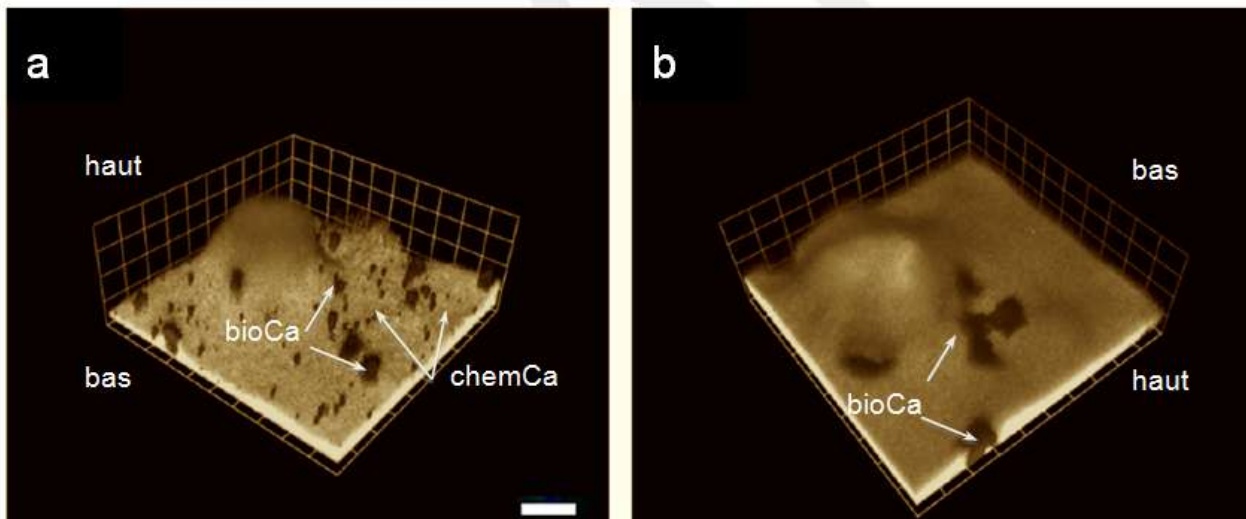


Figure 9 : Images en microscopie confocale de biofilms de *Pseudomonas aeruginosa*, adapté de Li *et al.* (2015).

[Images montrant la biominéralisation *in situ* de calcite (bioCa) et la précipitation abiotique de particules de calcite déposées à la surface des biofilms (chemCa) (a). Lorsque la cellule de culture est retournée, les particules de calcite ne se déposent plus à la surface des biofilms ; seuls restent présents les précipités « *in situ* » de calcite, plus volumineux et prenant naissance dans les biofilms, au contact du support (b). La barre d'échelle représente 20 μm .]

En outre, Srinivasan *et al.* (1995) montrent que les biofilms peuvent être moins sensibles au chlore en présence de tartre. Lorsque les précipités de CaCO_3 sont issus des réactions abiotiques pures (entraînant un dépôt plutôt à la surface), les biofilms semblent plus résistants à la chloration que lorsque les précipités de CaCO_3 sont générés *in situ* (biominéralisation) (Li *et al.*, 2016). Même si ces observations ne concernent que des biofilms mono-espèce (*P. aeruginosa*) et non des biofilms d'EDCH, il peut être supposé que le comportement sera similaire dans le cas des réseaux d'EDCH.

Par ailleurs, l'impact d'une eau incrustante sur la croissance des biofilms d'un réseau est peu documenté. Grandjean *et al.* (2005) ont montré que *E. coli* maintenait mieux sa cultivabilité (UFC de 5 à 10 fois plus nombreuses) dans une eau légèrement agressive ($\text{pH} = 7,7$ ou $7,9 < \text{pH}$ de saturation) que dans la même eau rendue légèrement incrustante ($\text{pH} = 8,6$ ou $8,2 > \text{pH}$ de saturation). Mais, aucune différence significative sur la population autochtone n'a été observée (études sur pilote Propella™ et en réseau pilote de taille industrielle). Quelques études décrites par van der Kooij (2013) ont par ailleurs montré une association positive entre la dureté de l'EDCH (ou la présence d'éléments comme le Zn) et la concentration en *L. pneumophila* connue pour être associée aux biofilms. Pour rappel, de nombreux autres facteurs influencent la concentration en *L. pneumophila* dans les biofilms.

En conclusion :

- le tartre pouvant être un élément constitutif des biofilms, toute action sur le tartre est susceptible d'avoir un effet sur ceux-ci.
- la présence de dépôts de CaCO_3 à la surface du biofilm pourrait diminuer l'action désinfectante du chlore ;
- l'élimination du tartre s'accompagnerait de l'élimination des biofilms qui lui sont associés.

Toutefois, l'existence de biofilms n'est conditionnée ni par la présence ni par l'absence de tartre.

2.7 Moyens de lutte contre l'entartrage

Pour lutter contre l'entartrage des réseaux d'eau, plusieurs moyens sont à disposition :

- Il est possible d'agir sur les paramètres de l'équilibre calco-carbonique (pH, TAC, Ca^{2+}) par exemple en utilisant des résines échangeuses d'ions, des procédés de décarbonatation, ou d'acidification de l'eau (cf. § 4.2).
- La précipitation du CaCO_3 peut être ralentie voire bloquée par l'ajout d'inhibiteurs, ce qui permet de lutter contre l'entartrage. Les trois grands mécanismes d'inhibition de l'entartrage sont les suivants (Khormali, Petrakov et Shcherbakov, 2014, MacAdam et Parsons, 2004, NALCO, 2015) :
 - L'inhibition du seuil de précipitation : utilisation du pouvoir complexant de composés tels que des polymères hydrosolubles (phosphonates ou polyphosphonates, cf. § 4.2) qui vont interrompre la formation de germes dans le processus d'entartrage en formant des composés solubles stables.
 - La dispersion des cristaux de CaCO_3 : utilisation d'agents chimiques tels que des dispersants anioniques qui vont modifier les charges de surface des cristaux de CaCO_3 . Ceux-ci ne peuvent plus s'agglomérer pour former du tartre et sont dispersés sans adhérer aux surfaces. Par exemple, des polymères anioniques contenant des groupes phosphoniques, carboxyliques et sulfoniques peuvent être utilisés.
 - La modification et/ou la distorsion des cristaux de CaCO_3 : utilisation de composés chimiques qui vont retarder les phénomènes d'adsorption ou d'agglomération des cristaux empêchant leur dépôt et/ou adhérence sur les surfaces.
- La cristallisation du CaCO_3 peut être également influencée par des procédés physiques de traitement anti-tartre (cf. § 4.3).

2.8 Méthodes d'évaluation de l'efficacité des produits et procédés anti-tartre

À ce jour, il n'existe pas de consensus scientifique sur les essais à mettre en œuvre pour évaluer les performances des procédés de traitement anti-tartre. La plupart des essais mentionnés dans la littérature sont effectués à l'échelle du laboratoire où les conditions d'essais sont parfaitement maîtrisées mais ne sont pas toujours représentatives d'installations réelles de distribution d'EDCH.

En effet, la formation de tartre est un phénomène lent et complexe à étudier, dépendant des aspects hydrodynamiques du réseau, des équipements raccordés et de leurs usages.

Des bancs d'essais visant à simuler des conditions réelles d'utilisation ont été développés en Allemagne et sont en cours de développement en France. Ils visent à évaluer des systèmes anti-tartre dans des conditions standardisées.

2.8.1 Essais en laboratoires

Plusieurs techniques ont été développées permettant d'apprécier, à l'échelle du laboratoire et dans un temps assez court, le pouvoir incrustant d'une eau, l'efficacité d'un traitement chimique ou physique ou l'influence de certains paramètres sur la précipitation des dépôts de CaCO_3 .

Certaines méthodes d'analyse reposent sur la caractérisation du CaCO_3 présent en solution (méthodes gravimétriques, optiques, spectroscopiques, etc.). D'autres méthodes consistent à provoquer, d'une manière dite accélérée, la précipitation du CaCO_3 et à utiliser ensuite des techniques d'évaluation du pouvoir incrustant (principalement méthodes thermiques, chimiques et électrochimiques).

2.8.1.1 Méthodes d'analyse reposant sur la caractérisation du carbonate de calcium initialement présent en solution

► **Méthode gravimétrique**

Elle repose sur des mesures de masse avant et après entartrage. Cela peut se faire *ex situ* à l'aide de coupons et d'une balance de précision. Une approche plus précise repose sur l'utilisation d'une microbalance à cristaux de quartz (*Quartz Cristal Microbalance* ou QCM). Il s'agit d'un résonateur qui fonctionne en milieu liquide dont la fréquence dépend linéairement des variations de masse qui surviennent à la surface du capteur. L'intérêt réside dans une grande sensibilité de l'ordre de la dizaine de nanogrammes. En général, le tartre est déposé sous assistance électrochimique et une mesure de courant est réalisée en parallèle. La vitesse d'entartrage et la masse de tartre déposé sont les deux paramètres clés mesurés.

► **Méthodes microscopiques**

La taille et le nombre de germes de CaCO₃ peuvent être également déterminés par imagerie. Le tartre peut être généré électrochimiquement sur des électrodes conductrices transparentes permettant de suivre en temps réel la formation des dépôts. La microscopie électronique à balayage (MEB) permet de caractériser la morphologie des dépôts formés à l'échelle de quelques dizaines de micromètres. Les formes cristallographiques sont alors facilement identifiables. La diffraction de rayons X permet de séparer les formes cristallines et de déterminer le pourcentage de chacune d'entre elles. La mesure peut également être réalisée directement sur des germes obtenus en solution et récupérés sur des filtres en polyamide (méthode de précipitation contrôlée) ou sur des électrodes conductrices pour les films de tartre générés électrochimiquement.

► **Méthodes spectroscopiques**

Des techniques spectroscopiques très sensibles comme la diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS ou small-angle X-ray scattering) ou la diffusion dynamique de la lumière (DLS) permettent d'identifier des germes de taille nanométrique formés en solution. La diffusion d'un faisceau de rayons X ou de lumière à travers un échantillon contenant des particules de tartre permet de caractériser la taille et le nombre de ces particules en utilisant des modèles de diffusion appropriés.

2.8.1.2 Méthodes d'analyse reposant sur la précipitation accélérée du carbonate de calcium

► **Méthodes thermiques**

Ces méthodes, proches des phénomènes réels, sont assez faciles à mettre en œuvre et consistent à faire passer une solution de CaCO₃ sur une électrode métallique (de cuivre par exemple) chauffante (Zidoune, 1996).

Une cellule à circulation dans laquelle est incorporée une électrode métallique chauffante permet de former rapidement du tartre.

Une autre méthode utilise un capteur gravimétrique (QCM) avec des températures de chauffe de l'ordre de 80 °C (Gabielli *et al.*, 2005).

► **Méthodes physico-chimiques**

■ Technique de dégazage

Cette technique mise au point dans les années 60 a fait l'objet, au début des années 90, de diverses améliorations comme l'adjonction de techniques d'analyse récentes (Hort, 1995). Les manipulations s'effectuent sous atmosphère gazeuse de composition connue de façon à contrôler parfaitement les variations de concentration en CO₂ dissous, qui constitue le principal moteur d'une évolution du système conduisant à l'entartrage. La formation de germes de tartre en solution dépend de la réaction suivante :



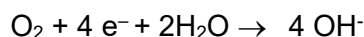
Cette technique de formation du CaCO_3 a été couplée avec des méthodes d'analyse très performantes comme la QCM pré-entartrée ou la SAXS (Chao, Horner, Hui, *et al.*, 2014, Chao, Horner, Vallée, *et al.*, 2014). La QCM pré-entartrée possède une électrode recouverte d'un film fin de tartre électrochimique. En la couplant avec une solution dégazée par agitation, il est possible de détecter les germes de CaCO_3 formés. En effet, ceux-ci vont s'accrocher sur la surface de cette QCM pré-entartrée et le dépôt est suivi *in situ* via l'augmentation de la masse du film. Quant à la SAXS, elle permet de détecter les nanogermes de tartre formés par dégazage ; la taille et la densité de ceux-ci peuvent être estimées grâce à une modélisation poussée.

■ Technique de double décomposition

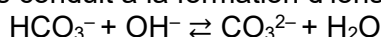
Cette méthode consiste à sursaturer l'eau en utilisant un mélange de deux solutions, le plus souvent de chlorure de calcium et d'un sel de carbonate ou d'hydrogénocarbonate.

► Méthodes électrochimiques

Couramment utilisées pour l'investigation des phénomènes de précipitation du CaCO_3 et d'évolution du pouvoir entartant, elles sont basées sur la réaction de réduction de l'oxygène dissous. La précipitation du CaCO_3 est générée par un déplacement des équilibres chimiques au voisinage d'une électrode métallique par la production d'ions OH^- , résultant de la réduction de l'oxygène dissous selon la réaction suivante :



Cette production d'ions hydroxydes conduit à la formation d'ions carbonates par la réaction :



Ces ions CO_3^{2-} réagissent avec les ions Ca^{2+} présents dans l'eau pour former le CaCO_3 . Cela conduit à la formation d'un film poreux de CaCO_3 qui peut être détecté par des mesures électrochimiques ou électrogravimétriques (Gabielli *et al.*, 1998, Tlili *et al.*, 2003).

La méthode électrochimique repose sur des mesures de courant ou d'impédance électrochimique lors d'une réaction électrochimique d'un traceur présent en solution comme l'oxygène ou un traceur redox sur l'électrode métallique où va se former le tartre. Au départ de l'expérience, la surface de l'électrode métallique est nue et un courant maximum est ainsi observé tout comme une faible valeur d'impédance électrochimique pour les mesures à basses fréquences. Lors de la formation de tartre sur cette électrode, le caractère isolant de ce matériau va engendrer une diminution du courant ou une augmentation de la valeur basse fréquence de l'impédance. Cette méthode électrochimique est non destructrice et permet de calculer des paramètres clés comme le temps ou la vitesse d'entartrage. Il est même possible d'estimer la porosité des films de tartre ainsi formés.

2.8.2 Essais en pilote

2.8.2.1 France

En France, il n'existe pas de référentiel technique partagé pour l'évaluation des performances des « AT-NC » comme il en existe pour d'autres appareils de traitement de l'eau à l'intérieur des bâtiments. Ainsi, le CSTB ne délivre pas d'avis technique (ATec) pour les « AT-NC ». En revanche, des appréciations techniques d'expérimentation (ATEX) ont été délivrées par le passé par le CSTB pour ces procédés. Bien qu'elles n'aient jamais eu un caractère d'universalité (ATEX valable que pour le chantier pour lequel elle a été délivrée), ces ATEX ont été parfois détournées à des fins commerciales (résultats utilisés pour d'autres chantiers), ce qui a entraîné l'arrêt de leur délivrance (communication du CSTB lors de son audition).

2.8.2.1.1 Centre scientifique et technique du bâtiment (CSTB)

Un protocole d'essai sur un banc expérimental est en cours de développement afin de mesurer les performances des procédés physiques anti-tartre. Les résultats de ces campagnes de recherche pourront servir à instruire des demandes d'ATec attestant de l'aptitude à l'emploi d'un procédé dit innovant ou « non traditionnel ».

Pour construire le banc, le CSTB s'est basé principalement sur les retours d'expériences de terrain des industriels et des exploitants et les préconisations des experts du groupe spécialisé (GS) 19 du CSTB¹⁴ en charge d'instruire les demandes d'ATec sur les procédés de conditionnement de réseaux d'eau à l'intérieur des bâtiments.

Le protocole est en cours d'ajustement afin d'être optimisé. Sa description ci-après, détaillée lors de l'audition du CSTB du 29 septembre 2017, est amenée à évoluer avant le lancement des campagnes de recherche.

Le banc d'essai est constitué de deux lignes d'essais en parallèle : une première équipée du procédé anti-tartre à tester, et une seconde non équipée du procédé, qui constitue le témoin, fonctionnant dans les mêmes conditions que la ligne équipée.

Des prélèvements d'eau chaude espacés d'environ 40 minutes sont réalisés sur une plage de 10 heures chaque jour. Le GS a choisi d'étudier un circuit alimenté en eau chaude à 50 °C et non un circuit alimenté en eau mitigée à 38 °C. Le prélèvement se fait par des électrovannes ; les échantillons sont ensuite stockés à 4 °C jusqu'à analyse.

Le protocole établit qu'une douche correspond à 30 litres d'eau chaude (volume de douche de 60 L, en considérant un ratio ECS/eau froide (EF) de 50/50), d'une durée de 7 minutes 30 et d'un débit de 4 L/min. La durée d'essai a été fixée à un mois, mais elle peut être plus courte notamment en cas de diminution trop importante du débit dû à l'entartrage (procédé AT inefficace).

Deux qualités d'eau d'entrée sont testées : une eau relativement « dure » (TCa¹⁵ = 45 °f, TAC = 30 °f, dureté totale > 50 °f) et une eau moins « dure » (TCa = 30 °f, TAC = 25 °f, dureté totale > 35 °f).

Chaque ligne d'essai se présente sous la forme d'un réseau bouclé d'ECS simulant une consommation d'eau réelle (douche par soutirage), équipé d'un échangeur à plaques dimensionné en conséquence pour la production d'eau chaude. Plusieurs capteurs de température sont installés de part et d'autre de l'échangeur permettant d'évaluer en permanence son rendement thermique et ses performances. Le dispositif fonctionne en circuit fermé avec un circulateur. Le stockage de l'eau se fait dans une cuve en polypropylène avec un surpresseur afin d'obtenir la pression désirée au niveau de l'arrivée d'eau. Un débitmètre à ultrasons est positionné après l'échangeur à plaques. Des capteurs de pression sont également installés.

L'ensemble du réseau est en cuivre (DN = 24/26) et les manchettes tests et témoins sont en cuivre et en PVC-C, afin de prendre en compte l'influence du matériau des canalisations sur les performances du procédé anti-tartre.

Le procédé anti-tartre peut être installé sur l'arrivée d'EF (20 °C) ou dans la boucle d'ECS (50 °C au point d'usage). L'arrivée d'EF est équipée d'un filtre (50 µm) pour éliminer les particules précipitées.

Les valeurs caractéristiques ci-dessous sont mesurées sur la ligne d'essai et comparées à celles de la ligne témoin, afin d'évaluer les performances réelles des procédés en fonction des caractéristiques de l'eau mise en œuvre :

- les masses de tartre récupérées dans les manchettes en cuivre et en PVC-C ainsi que dans l'échangeur à plaques ;
- la perte de charge sur l'échangeur à plaques ;
- le rendement thermique de l'échangeur à plaques ;
- la variation de débit de circulation d'eau dans les boucles (une diminution de débit dans le circuit étant signe d'un rétrécissement de la section) ;
- les masses de tartre accumulées au niveau du pommeau de douche ;
- la consommation journalière électrique afin de vérifier les revendications du fabricant.

¹⁴ Site internet <http://evaluation.cstb.fr/fr/avis-technique/> consulté le 30 avril 2018.

¹⁵ Dureté calcique.

Une observation au microscope optique et une analyse aux rayons X sont réalisées sur les échantillons de tartre récupérés.

2.8.2.1.2 Centre d'expertise du bâtiment et des travaux publics (CEBTP)

Le CEBTP avait mis au point un banc d'essai dans les années 60. Certains procédés ont été testés. L'eau d'alimentation présentait une dureté de 45 °f. Le banc d'essai comprenait notamment un réchauffeur en inox et quatre branches terminales équipées de douchettes standards. L'essai durait un mois et demi. Contacté par l'Anses, le CEBTP a indiqué ne plus réaliser ce type d'essai.

2.8.2.2 Allemagne

En Allemagne, la certification DVGW W 510 « Dispositifs de conditionnement de l'eau pour la prévention de l'entartrage : exigences et essais » de 2004, délivrée par le DVGW (*Deutsche Vereinigung des Gas-und Wasserfaches*, association allemande pour le gaz et l'eau) du TZW, spécifie les exigences relatives à la configuration, à la sécurité de fonctionnement, à l'adéquation et à l'hygiène des équipements de protection contre le tartre ainsi que les tests appropriés à effectuer. C'est l'unique certification délivrée en Allemagne pour les procédés anti-tartre. Cette certification n'est pas obligatoire mais elle est très suivie en Allemagne.

Dans le cadre de la certification DVGW W 510, l'efficacité des procédés doit être vérifiée suivant la procédure d'essai DVGW W 512 décrite ci-après. Un procédé certifié doit être testé tous les 2 ans.

► **Protocole**

Les essais sont réalisés avec de l'eau potable ayant un potentiel de précipitation à 15 °C d'au moins 30 mg/L en CaCO₃ et une dureté totale d'au moins 35 °f ; la part de magnésium dans l'eau ne devant pas dépasser 25 %, en moles, de la teneur en calcium (20 % en masse). Lorsque l'eau initiale n'a pas un potentiel de précipitation suffisant, un ajustement par désacidification est possible.

La durée d'essai est de 21 jours.

Le protocole d'essai prévoit 4 lignes de tests identiques. Conformément aux instructions d'utilisation et d'installation du fabricant, les procédés de traitement sont installés en amont des chauffe-eau sur 2 des 4 lignes d'essai (eau traitée). Les deux autres lignes sont alimentées en eau non traitée (lignes témoin). Les essais doivent être exécutés simultanément et en parallèle sur les 4 lignes. Les tests sont effectués deux fois (2 x 21 jours) en croisant les lignes témoins et les lignes équipées des appareils à évaluer.

Le test s'effectue en général sur un procédé n'ayant jamais été mis en œuvre (neuf) mais une adaptation est possible à la demande du fabricant.

L'eau d'essai est transportée jusqu'aux chauffe-eau par une pompe d'alimentation avec une pression de 2,5 ± 0,3 bar *via* un réservoir de stockage. L'eau est chauffée à 80 °C ± 3 °C. La température est suivie tout au long de l'essai. Cette température, supérieure à celles habituellement rencontrées dans les systèmes de production d'ECS allemands et français, permet de simuler les conditions « pire cas ». Le TZW estime qu'avec une eau à 60 °C, le test devrait durer 3 mois pour obtenir les mêmes résultats d'efficacité qu'à 80 °C.

La quantité totale d'eau utilisée quotidiennement pour l'essai est de 130 L, avec alternance de périodes d'écoulement et de stagnation. Cette quantité doit être soutirée selon un programme défini sur une période de 16 heures (débit de 5 ou 10 L/min suivant la séquence). La phase d'exploitation de 16 heures est suivie d'une période de repos de 8 heures sans soutirage.

À la fin du test, les équipements sont démontés et les dépôts de sels de Ca²⁺ et de Mg²⁺ récupérés (sur les résistances, dans les fonds de ballon et les particules retenues sur les filtres de l'installation) sont pesés. Les surfaces sont nettoyées à l'acide chlorhydrique.

Le procédé de traitement est jugé efficace lorsque le facteur d'efficacité f_E est supérieur ou égal à 0,8 (moyenne des essais effectués). Le facteur d'efficacité f_E est défini comme suit :

$$f_{\epsilon} = \frac{n(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})_{\text{NON TRAITÉ}} - n(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})_{\text{TRAITÉ}}}{n(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})_{\text{NON TRAITÉ}}}$$

$n()$ = quantités respectives d'éléments chimiques en mol.

$n()_{\text{NON TRAITÉ}}$ = valeurs moyennes arithmétiques des lignes des blancs d'essai.

$n()_{\text{TRAITÉ}}$ = valeurs moyennes des lignes d'essai avec le procédé de traitement.

► Procédés certifiés

Pour obtenir la certification DVGW 510, des exigences notamment sur la conformité des matériaux en contact avec l'eau (MCDE), la sécurité de fonctionnement et l'entretien sont vérifiées en sus de l'efficacité. Depuis la mise en place de la certification, une centaine de procédés ont été testés. Actuellement 23 procédés¹⁶ sont certifiés. Deux types de procédés anti-tartre ont obtenu une certification DVGW W 510 : procédés dits « électriques » (cf. § 4.3.1.2) et catalytiques (cf. § 4.3.2.1). Aucun des procédés magnétiques, électromagnétiques ou électrolytiques avec anode de zinc testés n'a satisfait le critère d'efficacité du test DVGW W 512 (cf. § 4.3.1.1 et 4.3.2.2). Aucun procédé, utilisant uniquement la cavitation (turbulence 4.3.1.3), n'a été testé.

2.8.2.3 États-Unis

Le laboratoire de recherche en génie de construction de l'Armée américaine (CERL¹⁷) a élaboré un protocole d'essai en 2001 afin de tester l'efficacité des procédés « AT-NC » utilisant des champs électriques et magnétiques (Smothers *et al.*, 2001). L'essai dure 60 jours avec une alimentation de 10 heures par jour à une température de 60 °C et un débit de 0,55 m³/h. Des échangeurs de chaleur sont utilisés pour simuler la méthode de production d'ECS utilisée dans des établissements de type institutionnel possédant un échangeur de chaleur à faisceau tubulaire pour la production d'ECS.

Une inspection visuelle est faite sur chaque échangeur de chaleur avant et après le test. Le tartre formé est enlevé, pesé et analysé. Pour évaluer un éventuel effet anti-corrosion, un échantillon de tartre est analysé pour détecter les composants métalliques par spectrométrie d'émission atomique à plasma inductif couplé (ICP-AES, *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*). La structure cristalline du dépôt est identifiée par diffraction des rayons X, ce qui permet notamment de distinguer les formes aragonite et calcite du CaCO₃. Uniquement 3 procédés « AT-NC » magnétiques et électromagnétiques ont été testés : aucun effet discernable sur le tartre ou la structure cristalline du CaCO₃ n'a été observé.

2.8.3 Essais *in situ*

2.8.3.1 France

Des utilisateurs de procédés « AT-NC » ont effectué des expérimentations *in situ* en France. L'Anses a recueilli des informations lors des auditions d'Immobilier 3F et du CETID sans avoir accès aux rapports d'essais. Ces expérimentations ont été réalisées sur plusieurs bâtiments de taille importante (immeubles d'habitation et hôpitaux) alimentés par des eaux de dureté variable.

L'évaluation de l'efficacité sur l'entartrage repose souvent sur des observations non quantifiées ou non objectivées par des mesures :

¹⁶ La liste des procédés se trouve sur le site internet <http://mycert.dvgw-cert.com/verzeichnisse/index/7/de/produkte-wasser/verzeichnisse.html> (consulté le 27/08/2018) en mentionnant « Kalkschutz » dans le champ de recherche (« Volltextsuche »).

¹⁷ *Construction Engineering Research Laboratory*.

- diminution des dépôts observables visuellement sur les manchettes témoins, les cuves, les épingles, les ballons, les échangeurs à plaques ou les canalisations ;
- réduction des pannes des appareils raccordés ;
- réduction des pertes de charge ;
- besoin de détartrage moins fréquent.

L'efficacité des différentes technologies apparaît inégale. Certaines technologies ne vont traiter que l'entartrage et ne vont avoir d'application que sur l'ECS, tandis que d'autres vont traiter à la fois l'entartrage et la corrosion et peuvent être déployées sur d'autres types de réseaux. L'efficacité des dispositifs dépend notamment des températures, de l'état du réseau initial et du dimensionnement des équipements.

2.8.3.2 Scandinavie

L'institut technologique Danois (DTI) et l'institut norvégien de recherche sur l'eau (NIWA) ont développé un protocole pour un essai *in situ* (Mohn et Stene-Johansen, 2000). Ils se sont basés sur les recherches de l'université de Cranfield et sur le protocole DVGW W 512.

L'évaluation de la performance est basée sur la formation visible de tartre et sur des analyses chimiques des eaux entrantes et des effluents (potentiel zêta des particules, concentration en calcium dans l'eau, conductivité, etc.).

3 Réglementations et normes existantes

3.1 Union européenne

La directive n° 98/83/CE du Conseil européen du 3 novembre 1998 relative à la qualité des EDCH incite les États membres à prendre des mesures appropriées pour limiter les effets liés aux MCDE et des P&PTE (cf. article 10) : « *Les États membres prennent toutes les mesures nécessaires pour que les substances ou les matériaux servant à de nouvelles installations et utilisés pour la préparation ou la distribution des EDCH ainsi que les impuretés associées à ces substances ou matériaux servant à de nouvelles installations ne demeurent pas présents dans les eaux destinées à la consommation humaine à un niveau de concentration supérieur au niveau nécessaire pour atteindre le but dans lequel ils sont utilisés et qu'ils ne réduisent pas, directement ou indirectement, la protection de la santé des personnes prévue par la présente directive* ». Ces dispositions étant imprécises, ce sont donc des textes nationaux qui définissent les conditions d'utilisation et de mise sur le marché des MCDE et des P&PTE.

Par ailleurs, les procédés anti-tartre chimiques ou physiques générant *in situ* une substance active (SA) et revendiquant une action biocide pour le traitement de l'eau potable (sur les biofilms ou les légionelles) relèvent du règlement européen (UE) n° 528/2012 concernant la mise à disposition sur le marché et l'utilisation des produits biocides, pour un usage TP 5 (Type de produits 5 : désinfectants utilisés pour désinfecter l'eau potable destinée aux hommes et aux animaux). La mise en œuvre de cette réglementation européenne s'articule en deux étapes :

- une évaluation des SA biocides aboutissant ou non à leur approbation par la Commission européenne. Le statut des SA biocides (approuvée, non approuvée, en révision, expirée) est consultable sur le site de l'Agence européenne des produits chimiques (ECHA, Agence européenne des produits chimiques ou European CHemicals Agency)¹⁸ ;
- une évaluation des produits (contenant des substances actives approuvées) qui peut aboutir sur une AMM nationale ou de l'Union européenne.

Tant que les SA sont en cours d'évaluation, les produits sont soumis à un régime dit « transitoire » durant lequel ils ne sont pas soumis au régime d'AMM institué par le règlement européen, mais aux dispositions réglementaires nationales existantes. Ainsi, la SA utilisée par le produit ou le procédé doit être approuvée ou en cours d'évaluation pour l'usage TP5 dans le cadre du règlement (UE) n° 528/2012 et listée dans la circulaire DGS/VS4 n° 2000-166 du 28 mars 2000 comme désinfectant ou faire l'objet d'une demande d'autorisation auprès du ministère en charge de la santé conformément à l'article R. 1321-50-IV du code de la santé publique (CSP).

¹⁸ Site internet <https://echa.europa.eu/information-on-chemicals/biocidal-active-substances> consulté le 01/02/2018.

3.2 France

Les dispositions réglementaires relatives aux P&PTE s'appliquent, chacun pour ce qui le concerne :

- aux fabricants mettant sur le marché des P&PTE ainsi qu'aux opérateurs (revendeurs, assembleurs, etc.) ;
- aux personnes responsables de la production, de la distribution et du conditionnement d'eau (utilisateurs).

Ces dispositions s'appliquent à tous les P&PTE utilisés, ou susceptibles de l'être, pour le traitement d'EDCH :

- dans les réseaux de distribution publique, depuis le point de captage de l'eau dans le milieu naturel jusqu'aux points de branchement des abonnés ;
- dans les réseaux à l'intérieur des bâtiments, y compris dans les réseaux d'ECS.

3.2.1 Dispositions réglementaires relatives à la mise sur le marché de produits et procédés de traitement d'eau destinée à la consommation humaine

Concernant la mise sur le marché de P&PTE, conformément aux dispositions du code de la consommation, il appartient à tout responsable de la mise sur le marché de produits de s'assurer que ceux-ci sont propres à l'usage qui en sera fait, qu'ils respectent les prescriptions en vigueur et ne sont pas susceptibles de constituer un danger pour la santé des consommateurs¹⁹.

L'article R. 1321-50 du CSP précise que : « *les produits et procédés mis sur le marché et destinés au traitement de l'EDCH doivent, dans les conditions normales ou prévisibles de leur emploi, être conformes à des dispositions spécifiques définies par arrêté du ministre chargé de la santé visant à ce que :*

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

Ces dispositions s'appliquent en tout ou partie, selon les groupes de produits et procédés de traitement et en fonction de leurs usages ».

En application de l'article R.1321-50-I du CSP, des dispositions spécifiques à respecter sont fixées pour différents groupes de P&PTE dans des textes spécifiques : P&PTE autorisés de façon « générique » dans les circulaires DGS/VS4 du 7 mai 1990 (traitements complémentaires en réseau intérieur) et DGS/VS4 n° 2000-166 du 28 mars 2000 (traitements de potabilisation en usine), supports de filtration recouverts d'oxydes métalliques (circulaire N° DGS/7A/2006/127 du 16 mars 2006), modules de filtration membranaire (arrêté du 22 juin 2012), réacteurs équipés de lampes à rayonnements ultra-violet (arrêté du 9 octobre 2012), etc.

Dans le cas où une personne morale souhaite mettre sur le marché un produit ou un procédé de traitement ne correspondant pas à un groupe ou à un usage prévu en application de l'article R.1321-50-I du CSP, le produit ou le procédé est considéré comme « innovant » ; sa mise sur le marché et son utilisation sont alors soumises à autorisation préalable du ministère en charge de la

¹⁹ Les articles L. 121-1 et L. 212-1 du code de la consommation stipulent que :

- « *est interdite toute publicité comportant, sous quelque forme que ce soit, des allégations, indications ou présentations fausses ou de nature à induire en erreur [...] ;*
- *dès la première mise sur le marché, les produits doivent répondre aux prescriptions en vigueur relatives à la sécurité et à la santé des personnes, à la loyauté des transactions commerciales et à la protection des consommateurs. Le responsable de la première mise sur le marché d'un produit est donc tenu de vérifier que celui-ci est conforme aux prescriptions en vigueur [...] ».*

santé, donnée après avis favorable de l'Anses (cf. article R. 1321-50-IV du CSP). L'arrêté du 17 août 2007 modifié précise les preuves d'innocuité et d'efficacité à fournir.

3.2.1.1 Produits et procédés de traitement de l'eau autorisés en filière de traitement EDCH

La circulaire DGS/VS4 n° 2000-166 du 28 mars 2000 liste les P&PTE approuvés de façon « générique » pour la potabilisation des eaux de distribution publique et privée et ne nécessitant pas d'autorisation au « cas par cas » par le ministère en charge de la santé ou un laboratoire habilité. L'annexe II de la circulaire DGS/VS4 du 7 mai 1990 (non abrogée par la circulaire du 28 mars 2000) précise les règles de pureté applicables aux produits de traitement des eaux ne disposant pas de norme CEN (comité Européen de normalisation de pureté).

Les modules de filtration membranaire et les réacteurs équipés de lampes à rayonnements ultraviolet doivent être titulaires d'une ACS délivrée par l'un des laboratoires habilités par le ministère en charge de la santé. Les résines échangeuses d'ions doivent être autorisées par le ministère en charge de la santé après avis favorable de l'Anses.

3.2.1.2 Produits et procédés de traitement de l'eau autorisés en réseau intérieur

L'annexe III de la circulaire DGS/VS4 du 7 mai 1990 (non abrogée par la circulaire du 28 mars 2000) dresse la liste des méthodes de correction de la qualité des eaux de consommation humaine dans les réseaux particuliers desservant des immeubles et des maisons d'habitation raccordés à un réseau public de distribution. Les mêmes dispositions que pour les produits autorisés en usine de potabilisation s'appliquent concernant la pureté.

Il est précisé que les P&PTE sont destinés à : « *modifier la qualité initiale de l'eau dans le domaine privé afin de la préparer à des usages spécifiques autres que l'alimentation humaine : préparation d'eau chaude, fabrication de denrées alimentaires...* ».

Jusqu'à présent, bien qu'ils ne soient pas listés dans la circulaire DGS/VS4 du 7 mai 1990, les procédés « AT-NC » qui ne modifient pas la composition chimique de l'eau placés sur des réseaux intérieurs sont considérés par la DGS comme ne relevant pas des dispositions relatives aux produits « innovants » et ne sont donc pas soumis par la DGS à l'Anses en vue d'une évaluation des risques. En effet, dans sa lettre de saisine et dans des courriers adressés à des industriels, la DGS considère les procédés magnétiques et électromagnétiques comme hors du champ d'application de l'article R.1321-50 du CSP estimant qu'ils agissent sur les propriétés entartrantes de l'eau sans en modifier sa composition chimique. Ils peuvent être installés, y compris sur les canalisations d'eau froide générale (EFG) dans les réseaux intérieurs collectifs, sous réserve de respecter les dispositions relatives aux MCDE (cf. article R.1321-48 du CSP et arrêté du 29 mai 1997 modifié). Un tel dispositif peut être considéré comme un « accessoire » (assemblage d'au moins 2 matériaux différents dont un organique) et doit faire l'objet d'une attestation de conformité sanitaire (ACS) délivrée par l'un des laboratoires habilités par le ministère en charge de la santé²⁰ (circulaire DGS/SD7A/2002/571 du 25 novembre 2002), sinon des preuves de conformité sanitaire pour tous les matériaux doivent être disponibles (cf. dispositions spécifiques applicables à chaque groupe de matériaux et objets au contact de l'EDCH définies dans l'arrêté du 29 mai 1997 modifié ; à titre d'exemple, ACS pour les matériaux organiques)²¹.

²⁰ La liste des produits et matériaux (notamment des accessoires) disposant d'une ACS est consultable sur les sites Internet des laboratoires habilités consultés le 28/01/2018 :

<http://www.groupecarso.com/eau-environnement-2/analyses-des-matériaux-et-objet-au-contact-de-leau/>
<https://www.euofins.fr/environnement/analyses/expertises/alimentarit%C3%A9-des-mat%C3%A9riaux/>.

²¹ Site Internet <http://solidarites-sante.gouv.fr/sante-et-environnement/eaux/article/reglementation-nationale-applicable-a-la-mise-sur-le-marche-et-a-l-utilisation> consulté le 22/01/2018.

3.2.2 Dispositions réglementaires relatives à l'utilisation de produits et procédés de traitement d'eau destinée à la consommation humaine

3.2.2.1 Dispositions relatives aux réseaux de distribution publique

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

À l'issue du traitement, l'EDCH doit respecter les exigences de qualité fixées par le CSP (articles R.1321-2 et R.1321-3) et les limites et références de qualité des EDCH définies à l'annexe I de l'arrêté du 11 janvier 2007. Aucune limite ou référence de qualité n'est fixée pour la dureté. La disposition fixée dans le décret 89/3 relatif aux EDCH, aujourd'hui abrogé, n'a pas été reprise dans la réglementation actuelle (dureté totale supérieure à 15 °f pour les eaux adoucies). L'arrêté du 11 janvier 2007 précise uniquement que l'EDCH doit être à l'équilibre calco-carbonique ou légèrement incrustante.

De plus, à l'issue du traitement, l'eau distribuée ne doit être ni agressive, ni corrosive, ni gêner la désinfection (cf. article R. 1321-55 du CSP). La conductivité de l'eau doit être comprise entre 180 et 1 000 µS/cm et la valeur de pH entre 6,5 et 9.

3.2.2.2 Dispositions complémentaires relatives aux réseaux intérieurs

Des dispositions spécifiques du CSP s'appliquent en complément aux réseaux intérieurs.

- Article R. 1321-44 : la personne responsable de la production ou de la distribution d'eau doit, afin de réduire ou d'éliminer le risque, lorsqu'il est imputable au service de production ou de distribution d'eau, de non-respect après la fourniture, pour les eaux mentionnées au 1^o de l'article R. 1321-5, des limites de qualité fixées par l'arrêté mentionné à l'article R. 1321-2, prendre toute mesure technique appropriée pour modifier la nature ou la propriété des eaux avant qu'elles ne soient fournies.
- Article R. 1321-46 : la personne responsable de la distribution intérieure au sein de locaux ou établissements où de l'eau est fournie au public, tels que les écoles, les hôpitaux et les restaurants, doit répondre aux exigences de l'article L. 1321-1, notamment en respectant les règles d'hygiène fixées par la sous-section « Installations de production, de distribution et de conditionnement d'eau, partage des responsabilités et règles d'hygiène » à laquelle est rattaché l'article R. 1321-46.
- Article R. 1321-53 : le réseau intérieur de distribution mentionné au 3^o de l'article R. 1321-43 peut comporter un dispositif de traitement complémentaire de la qualité de l'eau, sous réserve que, dans le cas d'installations collectives, le consommateur final dispose également d'une EF non soumise à ce traitement complémentaire.
- Article R.1321-57 : les réseaux intérieurs « ne doivent pas pouvoir, du fait des conditions de leur utilisation, notamment à l'occasion de phénomènes de retour d'eau, perturber le fonctionnement du réseau auquel ils sont raccordés ou engendrer une contamination de l'eau distribuée dans les installations privées de distribution ».

3.2.3 Normalisation

La norme NF EN 15161 et le document technique unifié (DTU) 60.1 spécifient des exigences générales, pour les réseaux intérieurs, de mise en œuvre, de contrôle du fonctionnement, d'entretien et de réparation des dispositifs de traitement de l'EDCH à l'intérieur des bâtiments. La conception, la taille et la capacité des équipements de traitement de l'EDCH doivent être sélectionnées en fonction du débit et leur installation doit être conçue de manière à permettre le contrôle de leur efficacité : des points d'échantillonnage doivent être prévus en amont et en aval des équipements.

L'installation doit aussi être conçue de manière à assurer la continuité de la distribution d'eau, si l'équipement est hors service ou débranché.

Par ailleurs, le CSTB préconise que les procédés physiques de lutte contre l'entartrage soient installés par des professionnels de la plomberie. Dans le cas d'un réseau collectif, un entretien trimestriel est également préconisé ainsi qu'une vérification de l'efficacité en examinant les manchettes témoins trimestriellement ou semestriellement pour les plus petites installations (< 10 logements, hôtels avec moins de 30 chambres) (CSTB, 2005).

4 Produits et procédés de traitement anti-tartre

Différents moyens existent pour lutter contre l'entartrage en agissant sur les paramètres de l'équilibre calco-carbonique, sur la précipitation du CaCO_3 ou sur sa cristallisation (cf. § 2.7). Ce chapitre décrit les principaux produits et procédés de traitement utilisés pour éliminer ou prévenir la formation de tartre dans les EDCH, qu'ils soient « conventionnels » ou « non conventionnels », qu'ils soient utilisés dans les filières de potabilisation d'eau ou mis en œuvre dans les réseaux intérieurs. Un tableau de synthèse est présent en fin de chapitre (cf. § 4.3.2.3).

4.1 Marché français des procédés de traitement anti-tartre

4.1.1 Procédés anti-tartre dans les réseaux de distribution publique (filières de traitement d'EDCH)

Les collectivités sont de plus en plus soucieuses de distribuer à leurs abonnés une eau de dureté faible à moyenne (Ba, 2018, Canto, 2018, Lahaye, 2013, 2017, Rey-Brahmi, 2017, Senet, 2018), même s'il n'est pas possible de connaître avec précision la proportion de réseaux de distribution disposant d'un traitement collectif contre le CaCO_3 (5 % des réseaux contre 50 % aux Pays-Bas, d'après la conférence de Perronet (2017)). Ces traitements sont en général des traitements conventionnels (décarbonatation, adoucissement, contrôle du pH, osmose inverse, etc.).

La FNCCR n'a recensé que deux utilisations d'un procédé « AT-NC » magnétique sur des infrastructures collectives de production ou distribution d'EDCH (en sortie de forage ou au niveau d'un réservoir).

4.1.2 Procédés anti-tartre dans les réseaux intérieurs

Des informations concernant le traitement de l'eau à domicile ont été collectées pour l'étude INCA 3, par l'intermédiaire d'un questionnaire auto-administré, auprès des 4 372 ménages sélectionnés (Anses, 2017c). En 2014-2015, 24 % [22 %-26 %]²² des ménages raccordés au réseau public d'EDCH (96 % des répondants), déclaraient utiliser un système complémentaire de traitement de l'eau du robinet (pas uniquement un traitement contre l'entartrage).

Ce résultat est cohérent avec ceux des enquêtes réalisées en 2012 et 2016 par le Centre d'information sur l'eau (CIEau) : 27 % des personnes interrogées ont déclaré utiliser un appareil de traitement de l'eau à domicile en 2012 et 34 % en 2016 (CIEau, 2016).

La principale motivation pour l'utilisation des différents dispositifs de traitement identifiée par l'étude INCA3 est la diminution de l'entartrage des canalisations du réseau intérieur ou des appareils ménagers (55 % [49,6 – 60,3]). Un procédé anti-tartre autre qu'un adoucisseur serait utilisé par 0,3 % des ménages raccordés au réseau public d'EDCH alors qu'un adoucisseur serait utilisé par 6,1 % des ménages. L'utilisation d'un adoucisseur est associée à la taille de l'agglomération de résidence du répondant : l'adoucisseur est plus utilisé en milieu rural (37 % [30 %-43 %]) que dans les villes de plus de 100 000 habitants (14 % [9 %-19 %]) ou dans l'agglomération parisienne (17 % [8 %-26 %]). De plus, l'utilisation d'un adoucisseur est liée à la région d'habitation. Son utilisation est plus fréquente dans le Nord-Est de la France (34 % [28 %-40 %]) que dans le Nord-Ouest (18 % [12 %-27 %]).

4.1.3 Procédés anti-tartre « non conventionnels »

Aucune fédération de professionnels commercialisant des procédés « AT-NC » n'ayant été identifiée, les données sur le marché des procédés « AT-NC » ont été repris de l'étude HYDREOS (2014) jointe à la saisine. Selon cette étude, les procédés « AT-NC » magnétiques,

²² Intervalles de confiance à 95 %.

électromagnétiques, électrolytiques avec anode de zinc et catalytiques, ne représenteraient que 4 % environ du marché total (eaux industrielles, eaux potables, eaux d'abreuvement) du traitement de l'eau en France. Cette part de marché serait appelée à croître. En 2014, 12 fabricants (41 en Europe) et 53 fournisseurs ont été identifiés en France mais ce recensement n'est pas exhaustif (HYDREOS, 2014). Le tableau 2 recense le nombre de fournisseurs identifiés en 2014 dans le monde et en France par type de procédé, les procédés sont décrits au paragraphe 4.3.

Tableau 2 : Nombre de fournisseurs identifiés dans le monde et en France par type de procédé anti-tartre « non conventionnels » d'après HYDREOS (2014).

Procédé	Nombre de fournisseurs dans le monde	Nombre de fournisseurs en France
Magnétique	37	12
Électromagnétique	23	9
Électrolyse	12	5
Électromagnétique + microélectrolyse *	4	2
Électrostatique	8	0
Dynamisation **	17	13
Magnétique + dynamisation **	7	5
Résine catalytique macroporeuse	3	2
Autres	5	5

* Les procédés dits « électriques » sont classés sous cette appellation par Hydreos et ils sont donc considérés comme des électromagnétiques.

** Dynamisation = cavitation

Un recensement des procédés « AT-NC » inclus dans le champ de l'expertise disponibles sur le marché français destinés à être mis en œuvre sur le réseau EDCH (intérieur ou public) a été réalisé à partir du rapport d'HYDREOS (2014), de recherches sur Internet, d'auditions d'utilisateurs de procédés « AT-NC » en réseau intérieur et de la consultation de magazines spécialisés dans les sciences de l'eau (principalement article de Baruch J.O. (2018)). Les fabricants ou distributeurs des procédés « AT-NC » identifiés ont été questionnés et/ou auditionnés (cf. tableau 3).

Tableau 3 : Recensement des procédés anti-tartre « non conventionnels » disponibles sur le marché français et inclus dans le champ de l'expertise.

Type de procédé « AT-NC »	Nombre de responsables de mise sur le marché			
	identifiés	questionnés	ayant répondu au questionnaire	auditionnés
Procédé catalytique	3	3	2	1*
Procédé électrolytique avec anode de zinc	8	3**	2	2
Injection de CO ₂ en réseau intérieur	2	0***		

* Un seul procédé initialement identifié peut être qualifié de procédé catalytique.

** Procédés électrolytique avec anode de zinc estimés les plus représentatifs du marché.

*** L'utilisation de ce type de procédé étant « conventionnelle » en usine de potabilisation, les responsables de mise sur le marché n'ont pas été interrogés.

4.2 Produits et procédés anti-tartre conventionnels

Dans ce chapitre, sont décrits les produits et procédés anti-tartre conventionnels tels que définis au paragraphe 1.1.

Les agents complexants autorisés pour le nettoyage des installations de production/distribution d'EDCH ne sont pas listés (cf. article R. 1321-54 du CSP, décret n° 73-138 du 12 février 1973 et arrêté du 8 septembre 1999 modifié). En effet, ils ne sont pas autorisés pour un traitement permanent de l'eau et doivent être éliminés par rinçage avant remise en eau des installations.

De même, les substances ou formulations commerciales anti-tartre autorisées en pré-traitement avant filtration membranaire pour retarder les phénomènes de colmatage ne sont pas listées. En effet, ces produits ne sont pas destinés à traverser les membranes²³ et sont rejetés avec les rétentats des modules de filtration membranaire.

Les procédés « conventionnels » se distinguent par le type de mécanisme mis en jeu :

- ajout de réactifs chimiques en phase liquide qui vont modifier la spéciation des espèces à l'origine de la formation de tartre (agents complexants, correcteurs de pH) ou qui vont retarder la cinétique de formation du tartre ;
- utilisation d'un support solide qui va retenir les espèces chimiques à l'origine de la formation du tartre : résines échangeuses d'ions, filtration membranaire ;
- élimination des carbonates par précipitation chimique, électrolytique ou catalytique.

4.2.1 Produits et procédés de traitement de l'eau autorisés en filière de traitement d'EDCH

4.2.1.1 Décarbonatation

Ce traitement a pour but de diminuer le TAC de l'eau et s'accompagne le plus souvent d'une diminution de la dureté par précipitation de CaCO_3 et d'hydroxyde de magnésium ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). Lorsque le pH des eaux bicarbonatées calciques est porté à une valeur supérieure à 8,3, les bicarbonates sont transformés en carbonates qui précipitent en présence d'ions calcium. L'élévation du pH par ajout d'ions OH^- peut être obtenue par voie chimique ou électrolytique (Aquafluence, 2008).

► **Décarbonatation par voie chimique**

Les réactifs pour la correction du pH (décarbonatation par élévation du pH) sont autorisés par la circulaire DG 5/VS 4 n° 2000-166 du 28 mars 2000 relative aux produits de procédés de traitement des EDCH :

- chaux vive ou hydratée (NF EN 12518) :
 - 1 °f de chaux ajouté élimine 1 °f de calcium et 1 °f de TAC ;
 - 1 °f de chaux ajouté élimine ½ °f de magnésium et ½ °f de TAC ;
- Hydroxyde de sodium ou soude (NF EN 896) :
 - 1°f de soude ajouté élimine 2 °f de calcium et 1 °f de TAC et ajoute 1 °f de sodium ;
 - 1°f de soude ajouté élimine 1 °f de magnésium et ajoute 1 °f de sodium.

Dans certains cas, des supports de décarbonatation (micro-sables, CaCO_3) sont ajoutés avec la soude ou la chaux pour « catalyser » la décarbonatation. Le procédé (décarbonatation catalytique) est listé dans la circulaire N° DGS/VS4/2000/166 du 28 mars 2000.

► **Décarbonatation par voie électrolytique**

L'élévation du pH se fait par génération électrolytique d'ions OH^- à la surface de la cathode dans un réacteur dans lequel les électrodes sont immergées.

Le procédé de décarbonatation électrolytique est inscrit en tant qu'étape de traitement d'affinage approuvée pour la production d'EDCH dans la circulaire n° DGS/VS4/2000/166 du 28 mars 2000.

Par ailleurs, un procédé de décarbonatation électrochimique de l'eau couplée à un entraînement à l'air (*stripping*) du CO_2 dans l'objectif d'accélérer la précipitation du CaCO_3 a été autorisé, suite à un avis favorable de l'Anses (Anses, 2017b). Cet avis rappelle que l'eau produite doit être mise à l'équilibre calco-carbonique et fixe des restrictions sur la qualité de l'eau brute : charge en matières

²³ La vérification du non passage de ces produits au travers de la membrane est requise lors de l'autorisation d'un produit limitant l'entartrage des membranes.

organiques et substances chimiques présentes susceptibles de participer aux réactions d'oxydo-réduction et de générer des sous-produits indésirables.

4.2.1.2 Résines échangeuses d'ions

Les résines échangeuses d'ions sont des matériaux granulaires organiques synthétiques insolubles, obtenus par polymérisation de divers monomères (styrène, acrylate, méthacrylate, acrylonitrile, etc.) et dont les chaînes sont généralement liées entre elles par un agent réticulant comme le divinylbenzène dans les résines polystyréniques ou les résines polyacryliques. Les résines sont activées par greffage de groupes fonctionnels tels que les acides sulfoniques et carboxyliques et les ammoniums quaternaires. Les ions pouvant être échangés sur la résine dépendent de la nature des groupements fonctionnels greffés. Ainsi, pour une même structure réticulée, il sera possible d'obtenir des résines échangeuses de cations ou échangeuses d'anions (Afssa, 2009, De Dardel, 2015).

La réticulation permet la formation du squelette de la résine et l'obtention d'un matériau présentant une plus ou moins grande résistance mécanique selon le taux de réticulation. La réticulation influe sur la cinétique d'échange et la sélectivité : plus le taux de réticulation est élevé, plus la résine a tendance à privilégier une espèce ionique par rapport à une autre (De Dardel, 2015). Le taux de réticulation doit être calculé de façon à obtenir une stabilité mécanique et chimique de la résine, tout en lui assurant les propriétés attendues sur le plan de l'échange d'ions. Le matériau ainsi produit est encore inerte et se présente sous forme de particules sphériques. Selon sa structure, il sera classé en :

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

D'une manière générale, les résines échangeuses d'ions sont caractérisées par :

- leur sélectivité, c'est-à-dire l'affinité relative de la résine pour les différents ions (cf. tableau 4) ;
- leur coefficient de partage, c'est-à-dire le rapport de concentrations à l'équilibre entre l'échangeur et l'eau, pour un ion donné.

Suivant leur nature, les résines échangeuses d'ions sont utilisées pour une ou plusieurs actions dans différents traitements tels que :

- l'adoucissement (élimination des ions Ca^{2+} et/ou Mg^{2+}) ;
- la décarbonatation (élimination des ions hydrogénocarbonates et carbonates) ;
- la déminéralisation (un mélange de résines permettant d'échanger les cations avec des ions H^+ et les anions avec des ions OH^- éliminera notamment les espèces chimiques à l'origine du tartre).

Le tableau 4 synthétise les différents types de résines échangeuses d'ions utilisées pour l'adoucissement, la décarbonatation et la déminéralisation.

Tableau 4 : Principales résines échangeuses d'ions utilisées dans le traitement des eaux destinées à la consommation humaine d'après Afssa (2009).

Type de résine	Groupe fonctionnel (échangeur d'ions)	Utilisation (et domaine de pH de travail)	Capacité d'échange (éq/L de résine)		Réactifs de régénération	Sélectivité
			Gel	Macro-poreux		
Fortement acide CF (cations forts) : H^+ (ou Na^+) \ll M^{n+} <i>Les ions H^+ (ou Na^+) sont moins bien fixés que tous les autres cations.</i>	Sulfonique : $-SO_3(H)$	Adoucissement (1 – 13)	1,4 à 2,2	1,7 à 1,9	Acide chlorhydrique ou acide sulfurique ou chlorure de sodium	Tous les cations
Faiblement acide Cf. (cations faibles) : H^+ \gg M^{n+} <i>Les ions H^+ sont mieux fixés que tous les autres cations.</i>	Carboxylique : $-COO(H)$	Décarbonatation : – fixation des carbonates – élimination de métaux lourds (4 – 13)	3,5 à 4,2	2,7 à 4,8	Acide chlorhydrique ou acide carbonique ou acide sulfurique	Préférence pour les cations polyvalents
Fortement basique AF (anions fort) : OH^- \ll A^{m-} <i>Les ions OH^- sont moins bien fixés que tous les autres anions.</i>	Ammonium quaternaire type 1 : $-N(CH_3)_3^+$	Déminéralisation : fixation de tous les anions et du CO_2 quand la résine est utilisée en cycle hydroxyde (1 – 12) Désacidification, désanionisation, adsorption d'acides organiques, élimination d'anions spécifiques (nitrates, arsénates)	1,2 à 1,4	1,0 à 1,1	Soude ou chlorure de sodium	Tous les anions d'acides faibles et forts
	Ammonium quaternaire type 2 $(C_2H_4OH)-N^+-(CH_3)_2$	Déminéralisation totale : (1 – 12) meilleure capacité d'échange que le type 1, mais résistance chimique plus faible.	1,3 à 1,5	1,1 à 1,2		
Faiblement basique Af (anions faibles) : OH^- \gg A^{m-} <i>Les ions OH^- sont mieux fixés que tous les autres anions.</i>	$-N^+-(CH_3)_2$ (OH)	Selon le groupe amine fixé, 3 types de résines : - primaire, - secondaire - ou tertiaire (1 – 4)	1,4 à 2	1,2 à 1,5	Soude ou ammoniacale ou carbonate d'ammonium	Préférence pour les anions d'acides forts

La figure 10 résume les impacts du traitement par les différentes résines échangeuses d'ions sur les composés inorganiques de l'eau.

Les résines échangeuses d'ions autorisées par le ministère en charge de la santé après avis favorable de l'Agence sont listées sur le site Internet du ministère²⁴.

²⁴ Site http://solidarites-sante.gouv.fr/IMG/pdf/agrements_resines_echangeuses-2.pdf consulté le 19/02/2018.

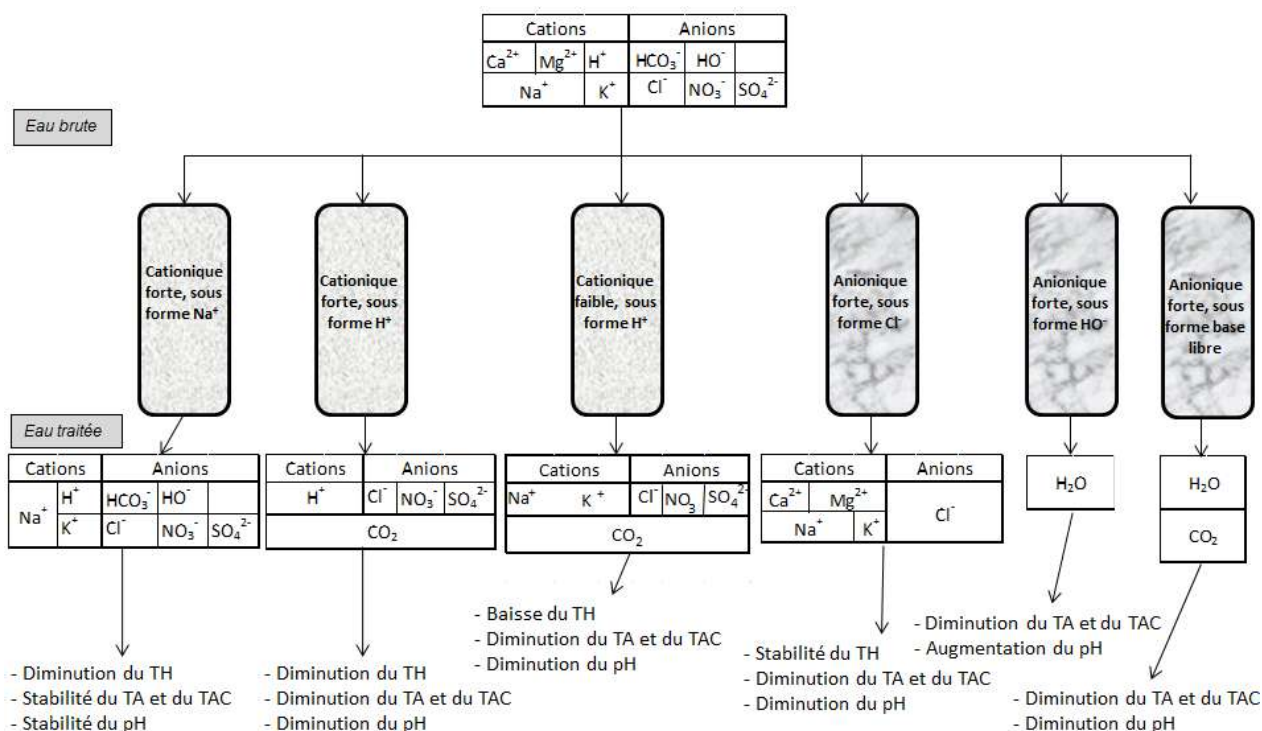


Figure 10 : Évolution de la qualité physico-chimique de l'eau en fonction du type de résine échangeuse d'ions utilisé d'après De Dardel (2015).

4.2.1.3 Filtration membranaire

Seules les membranes de nanofiltration (point de coupure ≤ 300 daltons environ) ont une efficacité reconnue sur l'abattement des ions divalents participant à la minéralisation de l'eau (Ca²⁺, Mg²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, SO₄²⁻, CO₃²⁻). Ces membranes de nanofiltration peuvent être utilisées pour l'adoucissement des eaux (Godart, 2000).

Les membranes d'osmose inverse (OI) ont une efficacité reconnue sur l'abattement des ions monovalents et divalents. Elles sont utilisées en général pour le dessalement d'eaux saumâtres ou de l'eau de mer. Mais des projets sont à l'étude utilisant l'OI basse pression (pression entre 10 et 15 bars contre 60 à 80 bars pour le dessalement classique) pour réduire notamment la concentration en CaCO₃ (Canto, 2018).

L'électrodialyse permet la séparation d'entités chimiques en utilisant l'énergie électrique. C'est un procédé de déminéralisation qui utilise des membranes à perméabilité sélective pour les anions et pour les cations (Aquafluence, 2008).

Les conditions de mise sur le marché et de mise en œuvre des modules de filtration membranaire utilisés pour le traitement des EDCH sont définies dans l'arrêté du 22 juin 2012, pris en application de l'article R.1321-50 (I et II) du CSP. Pour pouvoir être utilisées, les membranes doivent disposer d'une ACS délivrée par un laboratoire habilité par le ministère en charge de la santé. La liste des membranes disposant d'une ACS est consultable sur les sites Internet des laboratoires habilités²⁵.

À ce jour, il n'y a pas de module de filtration membranaire d'OI disposant d'ACS. Mais, dans le cadre des dossiers d'autorisation de prélèvement d'eau de mer ou d'eau saumâtre pour la production

²⁵ Sites consultés le 28/01/2018:

- <http://www.groupecarso.com/eau-environnement-2/analyses-des-materiaux-et-objet-au-contact-de-leau/>
- <https://www.eurofins.fr/environnement/analyses/expertises/alimentarit%C3%A9-des-mat%C3%A9riaux/>

d'EDCH instruits par l'Agence, il était toléré jusqu'à présent l'utilisation temporaire de modules d'OI disposant d'au moins un agrément (ou équivalent) valide d'un organisme international reconnu (par exemple Kiwa²⁶, FDA²⁷, US-EPA²⁸, etc.) (Anses, 2011a, 2015).

4.2.1.4 Correcteurs de pH (acidification)

Même si les correcteurs de pH ne sont pas identifiés comme des inhibiteurs d'entartrage dans la réglementation, ils agissent *de facto* comme tels. L'ajout de solutions acides va déplacer l'équilibre $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ vers le couple $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$.

Les réactifs pour la correction du pH (acidification) autorisés par la circulaire DG 5/VS 4 n° 2000-166 du 28 mars 2000 relative aux produits de procédés de traitement des EDCH sont :

- le dioxyde de carbone, anhydride carbonique (NF EN 936) ;
- l'acide sulfurique (NF EN 899) ;
- l'acide chlorhydrique (NF EN 939).

4.2.1.5 Agents complexants

Les substances inhibitrices de précipitation du CaCO_3 et/ou de la corrosion autorisées par la circulaire DG 5/VS 4 n° 2000-166 du 28 mars 2000 sont :

- les silicates de sodium (NF EN 1209) ;
- les polyphosphates alcalins (NF EN 1208 ; NF EN 1210 ; NF EN 1211 ; NF EN 1212) ;
- les orthophosphates et sels de zinc (NF EN 1197) ;
- les orthophosphates (NF EN 1198 ; NF EN 1199 ; NF EN 1200 ; NF EN 1201 ; NF EN 1202 ; NF EN 1203) ;
- l'acide phosphorique (NF EN 974).

Par ailleurs, si la circulaire DGS/SD7A/2004/557 du 25 novembre 2004 relative aux mesures correctives à mettre en œuvre pour réduire la dissolution du plomb dans l'EDCH autorise les orthophosphates et l'acide phosphorique, elle ne cite pas les sels de zinc. Ces réactifs utilisés dans le cadre de la mise en place d'un traitement filmogène pour limiter la dissolution du plomb auraient été abandonnés par endroit compte tenu de l'augmentation de la concentration en Zn constatée dans les boues issues des stations d'épuration, l'autorisation des sels de zinc pour les autres usages peut porter questionnement (Anses, 2017a).

En général, ces agents chimiques vont se complexer avec les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} . Ils n'éliminent pas les espèces chimiques à l'origine du tartre mais :

- soit ils retardent le début de la cristallisation (phase de nucléation) ;
- soit ils retardent la croissance des cristaux, en influant sur la limite de solubilité des sels de carbonates ou de sulfates ;
- soit ils favorisent une germination homogène au détriment d'une germination hétérogène, ce qui induit une déformation des cristaux qui deviennent plus friables et donc moins adhérents (Drak *et al.*, 2000, Ketrane *et al.*, 2009).

Ces agents complexants sont très majoritairement des polyélectrolytes avec des masses moléculaires comprises entre 1 000 et 3 500 g/mol. Leur efficacité dépend de la nature des groupements fonctionnels présents, de leur poids moléculaire, de leur densité de charge, du pH et de la température. Un mélange de plusieurs inhibiteurs peut être utilisé suivant la qualité physico-chimique de l'eau à traiter.

²⁶ Organisme indépendant d'essais, de contrôles et de certification des Pays-Bas.

²⁷ Food and drug administration.

²⁸ United States Environmental Protection Agency.

Le contrôle des taux de traitement est important : un taux de traitement important ne signifie pas nécessairement une efficacité améliorée puisque certains précipités non initialement souhaités peuvent altérer l'efficacité de l'inhibiteur appliqué (Semiat, Sutzkover et Hasson, 2003). De plus, dans le cas de l'utilisation de polyphosphates, un surdosage peut générer des rejets supplémentaires en orthophosphates (Moran, 2006).

Les polyphosphates sont les inhibiteurs d'entartrage les plus fréquemment utilisés et les plus efficaces. Le processus de précipitation de certains cations (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+}) est inhibé par leur pouvoir complexant. Lors de la précipitation du tartre, l'adsorption de polyphosphates se fait sur les *nuclei* de CaCO_3 en formation. Les polyphosphates agissent en ralentissant la croissance des cristaux, en réduisant leur cohésion et en diminuant leur adhérence aux parois (Moran, 2006).

La stabilité des polyphosphates est limitée : à partir d'une température voisine de 65 à 70 °C, les molécules sont hydrolysées en orthophosphates, ayant un pouvoir anti-tartre moindre (Lédion et Biériot, 2013).

Il n'y a pas de limite ou référence de qualité fixée pour le phosphore dans les EDCH. Seules des valeurs guides sont définies pour les eaux brutes utilisées pour la production EDCH. Aussi, la valeur maximale admissible dans l'EDCH de 5 mg/L de P_2O_5 de la directive n° 80-778 du 15 juillet 1980 relative à la qualité des EDCH aujourd'hui abrogée, n'encadre plus les taux de traitement pouvant être appliqués.

4.2.2 Produits et procédés de traitement complémentaire de l'eau autorisés en réseaux intérieurs

4.2.2.1 Adoucisseurs d'eau

Les adoucisseurs d'eau utilisent une résine qui échange les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} présents dans l'eau avec des ions Na^+ .

Comme indiqué à l'annexe III de la circulaire du 7 mai 1990, la qualité des EDCH à l'intérieur de bâtiments peut être corrigée à l'aide de résines échangeuses de cations, sous réserve que ces dernières soient autorisées dans les usines de potabilisation.

4.2.2.2 Produits chimiques filmogènes

Conformément aux dispositions de l'annexe III de la circulaire du 7 mai 1990, les réactifs à base de silicates et de polyphosphates alcalins, de polyphosphates alcalins et de sels de zinc (cf. remarque du § 4.2.1.5) peuvent être utilisés dans les réseaux intérieurs desservant des immeubles et des maisons d'habitation pour corriger la qualité des EDCH.

4.3 Procédés anti-tartre « non conventionnels » sur le marché

En sus des cinq principaux procédés « AT-NC » (catalytique, électrolytique avec anode de zinc, magnétique, électromagnétique et dits « électrique »), le GT a identifié l'utilisation de l'injection de CO_2 en réseau intérieur et la cavitation couplée à un autre type de procédé.

La littérature scientifique étant peu abondante sur les procédés « AT-NC », l'expertise a, en complément, pris en compte les brevets et les documentations techniques trouvées sur internet ou mises à disposition par les personnes auditionnées (plaquettes commerciales, rapport de bureau d'étude, rapports de stages, articles scientifiques, rapports techniques de suivi d'efficacité *in situ*, photos d'installations).

L'expertise concerne les procédés « AT-NC » utilisant la catalyse, l'électrolyse avec anode de zinc (utilisée seule ou couplée à la cavitation) conformément à la saisine de DGS et l'injection de CO_2 en réseau intérieur que le GT a jugé pertinent d'ajouter. Tous les procédés « AT-NC » recensés sur le marché sont également décrits dans ce chapitre, même ceux hors champ d'expertise (cf. § 4.3.1).

Par ailleurs, des produits et procédés sont en cours de développement : ils ont principalement vocation à être utilisés sur des eaux industrielles non potables et ne sont actuellement pas autorisés pour le traitement des EDCH. Ils sont décrits en annexe 3.

4.3.1 Procédés anti-tartre « non conventionnels » hors champ d'expertise (magnétiques, électromagnétiques, dits « électriques » ou utilisant la cavitation)

4.3.1.1 Procédés anti-tartre magnétiques et électromagnétiques

4.3.1.1.1 Principe de fonctionnement

Les traitements magnétique et électromagnétique de l'eau sont basés sur la création d'un champ magnétique généré par un aimant permanent ou un électro-aimant. Le champ magnétique est perpendiculaire à la conduite pour les deux types de procédés (cf. figure 11 et figure 12).

L'aimant d'un procédé « AT-NC » magnétique peut être placé à l'intérieur d'un tronçon de canalisation (appareil à aimant permanent invasif) ou à l'extérieur de celle-ci (appareil à aimant permanent non invasif).

Dans le cas d'un procédé « AT-NC » électromagnétique, la bobine est toujours placée à l'extérieur de la canalisation.

Les procédés électroniques ou électriques générant un champ magnétique sont considérés comme des procédés « AT-NC » électromagnétiques (HYDREOS, 2014).

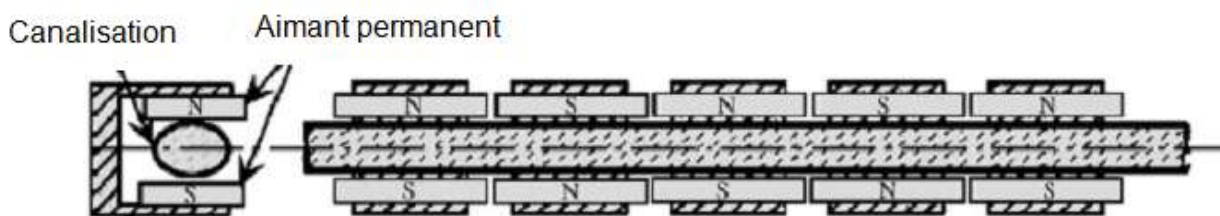


Figure 11 : Schéma de principe d'un procédé anti-tartre magnétique (aimant permanent) (Gabrielli *et al.*, 2001).

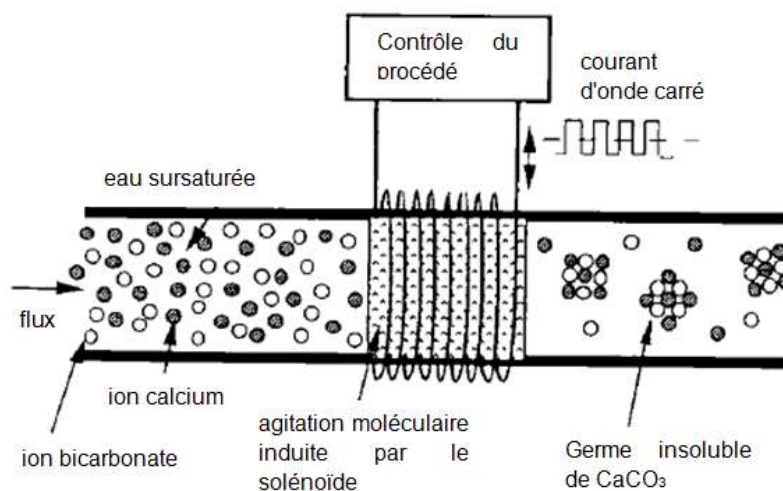


Figure 12 : Schéma de principe d'un procédé anti-tartre électromagnétique (Cho, Fan et Choi, 1998).

4.3.1.1.2 Effets et efficacité

4.3.1.1.2.1 Modes d'action sur le tartre

Les principaux effets anti-tartre recensés dans la littérature sont présentés en tableau 5. Les champs magnétiques et électromagnétiques diminueraient la vitesse de nucléation et accéléreraient la croissance cristalline, la forme cristalline préférentiellement formée étant l'aragonite. Par ailleurs, la formation de particules de CaCO₃ dans la masse d'eau serait favorisée, limitant les dépôts au niveau

des surfaces. En sus, Salman *et al.* (2015) observent un retard de formation du tartre au bout de 24 h (procédés magnétique et électromagnétique).

Baker et Judd (1996) ont réalisé une revue de la littérature sur les champs magnétiques. Ils concluent que l'efficacité des traitements magnétiques pour des applications spécifiques et sous des conditions expérimentales particulières reste incertaine. Les mécanismes d'action sont aussi méconnus. Toutefois, la meilleure efficacité est obtenue pour des fluides qui circulent de manière perpendiculaire au champ avec des temps d'exposition relativement longs.

Gabrielli *et al.* (2001) indiquent que l'efficacité d'un traitement magnétique dépend de la nature des matériaux utilisés pour le dépôt (polychlorure de vinyle (PVC), cuivre, acier, etc.).

Alimi *et al.* (2009), Alimi *et al.* (2006) ont montré que l'effet du champ magnétique dépend du pH de la solution, de la vitesse d'écoulement et de la durée du traitement. Aucun effet du champ magnétique n'est observé par Madsen (2004) pour une eau à pH élevé.

Des essais *in situ* ont montré que les appareils ayant une faible intensité (environ 0,1 T) étaient inefficaces contrairement aux appareils ayant des intensités de l'ordre de 1 à 1,4 T (communication du CETID le 19 mars 2018). Le GT note que ce témoignage n'est pas en adéquation avec les effets constatés à des faibles intensités lors des études en laboratoire (cf. tableau 5). Aucun effet anti-tartre de procédés « AT-NC » magnétiques ou électromagnétiques n'a été observé par Lawrence (1984) (intensité du champ non décrite) et Coetzee, Yacoby et Howell (1996) (0,7 T pendant 8 h). De plus, Dalas et Koutsoukos (1989) ont montré que la vitesse de cristallisation diminue avec l'augmentation de l'intensité du champ magnétique.

Les utilisateurs de ces procédés en réseau intérieur, auditionnés par le GT, rapportent une très bonne efficacité anti-tartre (communication de la société Immobilière 3F et du CETID) mais ces témoignages ne reposent pas sur des études scientifiques.

Tableau 5 : Synthèse des références bibliographiques relatives aux procédés anti-tartre utilisant le magnétisme ou l'électromagnétisme.

Référence	Diminution de la vitesse de nucléation	Augmentation de la quantité de germes de CaCO ₃ précipités	Aragonite favorisée	Augmentation de la vitesse de croissance cristalline	Eau moins incrustante	Diminution du dépôt	Champ (*)	Durée des études
Dalas et Koutsoukos (1989)	X						10 à 19 T M C et A	/
Higashitani <i>et al.</i> (1993)	X		X	X			0 – 0,6 T M C	0 à 120 h
Madsen (1995)				X			0,27 T E /	
Wang <i>et al.</i> (1997)	X	X					0,2 T M C	30 min
Barrett et Parsons (1998)	X		X	X			0,45 T E /	
Cho, Fan et Choi (1998).						X	/ E A	40 h
Gabrielli <i>et al.</i> (2001)					X	X	0,16 T M C	Max 4 h
Chibowski, Holysz et Szcześ (2003)			X		X	X	0,1 T M C	2 h
Alimi <i>et al.</i> (2006) et Alimi <i>et al.</i> (2009)	X	X (**)	X		X		0,16 T M C	Max 30 min
Gosselin <i>et al.</i> (2018)			X				1 à 15 mT E /	3 mois

(*) M : procédé magnétique ; E : procédé électromagnétique ; C : continu, A : alternatif

(**) Précipitation homogène favorisée

4.3.1.1.2 Revendications des responsables de la mise sur le marché

Les responsables de la mise sur le marché revendiquent un effet préventif et un effet curatif sur le tartre apparaissant à moyen ou long terme ainsi que des effets contre le biofilm et la corrosion. Leurs allégations commerciales sont de rendre l'eau moins « agressive » pour la peau, les cheveux, le linge, de protéger les équipements électroménagers et de permettre des économies d'eau et d'énergie. Les distributeurs déclarent qu'aucun effet néfaste sur l'environnement n'est engendré et qu'aucun produit chimique n'est utilisé.

4.3.1.1.3 Constats du GT

Ces types de procédés ne sont pas inclus dans le champ de l'expertise, aussi les responsables de leur mise sur le marché n'ont pas été auditionnés.

Dans les études en laboratoire (cf. tableau 5), un effet anti-tartre est presque systématiquement observé mais il dépend toujours de la configuration des expériences. Les mécanismes relatés sont vagues et pas toujours étayés scientifiquement. Ces résultats de laboratoire ne peuvent être comparés à des installations réelles.

4.3.1.2 Procédés anti-tartre dits « électriques »

Aquafluence (2008) mentionne deux types de procédés électriques créant soit un champ magnétique au travers du flux d'eau soit des courants permettant une électrolyse de l'eau.

Le GT adopte l'avis d'HYDREOS (2014) qui assimile le premier type à des procédés électromagnétiques. Aussi, dans le présent rapport, les procédés dits « électriques » sont ceux créant des courants permettant une électrolyse de l'eau (i.e second type). Il est à noter que

HYDREOS (2014) les considère comme des procédés électromagnétiques couplés à une électrolyse.

Le principe de la décarbonatation par voie électrolytique est une étape de traitement approuvée et utilisée pour la production d'EDCH. Le principe de l'électrolyse permet de faire de la décarbonatation (précipitation massive de CaCO_3 qui est ensuite extrait de l'eau avec en conséquence une baisse des concentrations en calcium et en hydrogénocarbonates) (cf. § 4.2.1.1). Ce même principe est ainsi utilisé par les procédés « AT-NC » dits « électriques » avec pour effet la génération de microgermes de CaCO_3 entraînés dans le flux d'eau sans modification mesurable des concentrations en calcium et en hydrogénocarbonates et du pH de l'eau. Ce traitement n'étant pas mentionné à l'annexe III de la circulaire du 7 mai 1990 toujours en vigueur, il est considéré comme « non conventionnel » en réseau intérieur.

La description du principe de fonctionnement a été réalisée grâce à une synthèse du TZW (Wriecke, 2003) et aux brochures techniques des procédés certifiés DVGW W 510.

En outre, aucun des deux utilisateurs de procédés « AT-NC » en réseau intérieur, auditionnés par le GT, n'a rapporté utiliser ce type de procédé.

4.3.1.2.1 Principe de fonctionnement

Une électrolyse de l'eau se produit grâce à la présence d'une anode et d'une cathode. Des impulsions électriques, d'intensité variable en fonction du débit, sont transmises. Par réaction électrochimique, le milieu est enrichi en ion OH^- au voisinage de la cathode et en ions H^+ au voisinage de l'anode. La formation d'ions OH^- conduit à une augmentation locale du pH à la cathode entraînant la précipitation de CaCO_3 (nucléation) à sa surface. Au niveau de l'anode, les ions H^+ déplacent les équilibres de l'acide carbonique.

La polarité est régulièrement inversée : le côté anciennement négatif devient positif et inversement. Ainsi, les germes de CaCO_3 préalablement fixés se détachent sous forme de cristaux.

D'après la brochure technique d'un des fabricants, ces cristaux de CaCO_3 auraient une taille inférieure à $0,1 \mu\text{m}$.

Ces microcristaux sont entraînés par le flux d'eau jusqu'au robinet. Si la polarisation n'était pas inversée, les cristaux resteraient attachés au côté négatif et croîtraient.

4.3.1.2.2 Effets et efficacité

4.3.1.2.2.1 Modes d'action sur le tartre

Comme les procédés de décarbonatation par voie électrolytique, la génération de microcristaux de CaCO_3 est consécutive à une élévation locale du pH. Cette élévation de pH se fait par génération électrolytique d'ions OH^- à la surface de la cathode. L'action anti-tartre résulte de l'émission dans l'eau d'une grande quantité de germes autour desquels la précipitation de CaCO_3 est facilitée (croissance des germes) par rapport à une précipitation sur des surfaces susceptibles de s'entartrer (Ledion, Baron et Leroy, 2000).

Plusieurs procédés utilisant ce principe sont certifiés DVGW W 510 et ont ainsi été jugés efficaces par le TZW.

4.3.1.2.2.2 Revendications des responsables de la mise sur le marché

Les responsables de la mise sur le marché revendiquent un effet préventif sur le tartre. Leurs allégations commerciales sont de protéger les canalisations et les équipements techniques et ménagers et de permettre des économies d'eau. Les distributeurs déclarent que leur procédé est « utilisable en toute conformité réglementaire » sur l'EFG en habitat collectif et que la composition de l'eau n'est pas modifiée. Les procédés fonctionneraient jusqu'à un pH de 8, une température de 80°C , une dureté de 40°f et un TAC de 25°f .

Par ailleurs, le procédé aurait un fonctionnement totalement automatisé et nécessiterait un entretien réduit et simple.

4.3.1.2.3 Constats du GT

Ces types de procédés ne sont pas inclus dans le champ de l'expertise, aussi les responsables de leur mise sur le marché n'ont pas été auditionnés.

Plusieurs de ces procédés sont efficaces en réseau intérieur pour le traitement des ECS et sont certifiés DVGW W 510. Le GT souligne que leur efficacité dépend de la gestion de l'intensité du courant entre les électrodes.

4.3.1.3 Procédés anti-tartre utilisant la cavitation en complément d'un autre type de traitement

Aucun procédé « AT-NC » utilisant exclusivement la cavitation n'a été recensé sur le marché français. Mais des procédés existent par exemple en Australie (Scott, 2012). Toutefois, la cavitation peut être couplée à des procédés « AT-NC » électrolytiques avec anode de zinc (inclus dans le champ de l'expertise cf. § 4.3.2.2), magnétiques ou électromagnétiques (Heath *et al.*, 2013, Scott, 2012).

4.3.1.3.1 Principe de fonctionnement

La cavitation est la formation et/ou l'expansion, suite à des baisses locales de pression, de cavités et de bulles de gaz et/ou de vapeur d'eau dans un liquide.

Ces deux types de cavitation (« vapeur d'eau » et « gazeuse »), bien connus dans les réseaux d'eau sous pression lors de coups de bélier ou de fermeture partielle de vannes (Novak, 2005), peuvent être observés lorsque :

- l'eau est contrainte de traverser des portions de canalisation de diamètre très réduit ; l'accélération du flux et la baisse brutale de pression après le rétrécissement créent des microbulles qui se développent et implosent ;
- l'eau traverse des chambres de cavitation où l'eau est mise en rotation forcée, créant un vide produisant des micro-bulles ; celles-ci traversent ensuite des buses étroites pour quitter la chambre de cavitation et implosent sous la pression (Medrano *et al.*, 2010).

Les procédés « AT-NC » électrolytiques avec anode de zinc couplés à la cavitation (inclus dans le champ de l'expertise) disposent d'éléments induisant une cavitation hydrodynamique et produisant :

- des turbulences qui auraient un effet sur la précipitation du CaCO_3 notamment par une élimination des gaz dissous (bulles de gaz) ;
- des bulles de vapeur d'eau :
 - qui modifieraient la précipitation du CaCO_3 à leur proximité (augmentation de la vitesse de nucléation, précipitation dans le flux et diminution du dépôt) ;
 - qui créeraient, par leur implosion à proximité des parois, des micro-jets et ondes de choc ayant une action mécanique sur le tartre et les canalisations.

4.3.1.3.2 Effets et efficacité

4.3.1.3.2.1 Modes d'action sur le tartre

Une fois la bulle de cavitation générée, elle peut subir des oscillations et une implosion violente et rapide (inférieure à une milliseconde) au cours de laquelle une onde de choc est émise (Pečnik *et al.*, 2016). Les pressions et températures à l'intérieur des bulles qui implosent (condensation) sont souvent très élevées (jusqu'à 10 000 °C et plusieurs gigaPascals à proximité de parois) (Dular *et al.*, 2016, Heath *et al.*, 2013). Lorsque ces bulles implosent à proximité des parois des canalisations (« splash effect »), les ondes de choc et micro-jets produits érodent mécaniquement les matériaux solides à proximité immédiate dont le tartre (Isselin *et al.*, 1997, Pečnik *et al.*, 2016). L'effet est plus important lors de l'implosion d'un nuage de bulles (« cloud ») (Heath *et al.*, 2013, Pečnik *et al.*, 2016).

Les effets de la cavitation sur l'entartrage sont résumés dans le tableau 6.

Tableau 6 : Résumé des études relatives à l'effet de la cavitation sur l'entartrage selon la revue de Heath 2013.

Référence	Augmentation de la vitesse de précipitation du CaCO ₃ (pré-nucléation)	Réduction de la vitesse de croissance cristalline	Diminution du dépôt
Dalas (2001)		X	X 62 à 76 %
Li <i>et al.</i> (2009)			X Effet curatif favorisé à 50 °C ou lorsque l'intensité acoustique est forte Effet préventif favorisé à 40 °C
Nishida (2004)	X		
Mihai <i>et al.</i> (2009)	X augmentation de 40 %	X	
He <i>et al.</i> (2005)	X due à une sursaturation en Ca ²⁺ autour des bulles de cavitation	X	

► Efficacité

L'efficacité du traitement anti-tartre par cavitation dépend de nombreux facteurs (structure, densité, dureté et adhérence du tartre, concentration initiale en CaCO₃, propriété et structure du CaCO₃, propriétés des matériaux de la canalisation, température et design interne de l'appareil) (Dular *et al.*, 2016, Heath *et al.*, 2013, CSTB, 2011). Même si la cavitation est plus facilement créée par des ultrasons, les applications anti-tartre actuelles utilisent la cavitation hydrodynamique même si son efficacité est plus faible (Li *et al.*, 2009, Gaines *et al.*, 2007).

4.3.1.3.2 Effets sur la qualité de l'eau

La cavitation peut être responsable de l'érosion prématurée des matériels par l'implosion des bulles de vapeur à proximité des parois (Goncalves da Silva, 2015). L'érosion prématurée des canalisations et les phénomènes d'oxydation pourraient aussi conduire à la libération d'éléments ou de composés indésirables dans l'eau.

En outre, la cavitation pourrait avoir des effets biocides (Cerecedo, Dopazo et Gomez-Lus, 2018).

4.3.1.3.2.3 Revendications des responsables de la mise sur le marché

Les revendications des fabricants n'ont pas été recherchées en détail puisqu'aucun procédé utilisant uniquement la cavitation n'a été recensé en France.

Toutefois, au-delà des effets, attribués au zinc relargué par les procédés « AT-NC » électrolytiques avec anode de zinc (cf. § 4.3.2.2), les distributeurs de ce procédé évoquent une augmentation de pH liée au dégazage (oxygène et dioxyde de carbone) favorisant la dissolution du Zn. Ils recommandent d'ailleurs d'installer des dégazeurs sur les portions équipées. Les distributeurs auditionnés n'ont communiqué aucune étude portant sur l'innocuité ou l'efficacité des dispositifs qu'ils commercialisent.

4.3.1.3.3 Constats du GT

La cavitation hydrodynamique est un phénomène physique que les distributeurs d'eau cherchent à limiter dans les canalisations d'EDCH. En effet, la présence d'air ou de gaz dans les tuyaux peut occasionner des nuisances et dommages dans les réseaux d'eau comme des bruits, de l'eau trouble « laiteuse » ou de la corrosion (Novak, 2005). Pour y remédier, des dispositifs comme des purgeurs ou des ventouses sont installés aux points hauts des réseaux.

L'effet anti-tartre préventif et curatif lié aux bulles de vapeur devrait être limité en longueur, jusqu'à ce que les bulles de vapeur disparaissent. Le GT estime la durée de vie d'une bulle de cavitation faible.

4.3.2 Procédés anti-tartre « non conventionnels » inclus dans le champ d'expertise (catalytiques, électrolytiques avec anode de zinc ou par injection du CO₂)

4.3.2.1 Procédés anti-tartre catalytiques

Ce type de procédé utilise des résines dites « catalytiques »²⁹.

Aucune publication scientifique relative aux effets sur le tartre d'un procédé utilisant des résines dites « catalytiques » n'a été recensée. Deux documents ont permis d'interpréter le fonctionnement de telles résines et leur mode d'action sur le tartre :

- un brevet déposé en 2003 aux États-Unis et en Europe par une société allemande, relatif à une résine échangeuse de cations faiblement acide, constituée d'un polymère acrylate réticulé au divinylbenzène auquel sont rattachés des groupes fonctionnels acide carboxylique, sous forme H⁺ (Walder et Leiter, 2003). La société bénéficie d'une certification W 510 sur le dispositif exploitant ce brevet ;
- une publication expliquant le processus de germination de CaCO₃, non pas sur une résine mais au travers d'une membrane (Ananeva, Mesyats et Sergievskii, 2017).

L'audition du responsable de la mise sur le marché du seul procédé commercialisé en France et l'exploitation de la documentation fournie par celui-ci (fiches techniques des produits, plaquettes commerciales, avis techniques, courriers d'utilisateurs, photos d'installations) ont également été utilisées.

4.3.2.1.1 Principe de fonctionnement

Les résines catalytiques sont des résines échangeuses de cations faiblement acides, possédant un squelette polyacrylique, fonctionnalisé avec des groupements carboxyles (>-COO⁻). Elles peuvent se présenter sous forme de billes ou de granules et sont commercialisées sous la forme H⁺ (c'est-à-dire pouvant échanger l'ion H⁺ avec les ions monovalents et di-valents présents dans l'eau à traiter).

La résine est insérée dans un dispositif de manière à ce que l'eau à traiter soit filtrée de façon ascendante, maintenant la résine sous forme de lit fluidisé (cf. figure 13).

²⁹ Le terme de « catalyseur » ou « catalytique » est défini par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) : un catalyseur est une substance qui accélère une réaction chimique et qui n'est pas consommé au cours de la réaction. L'IUPAC recommande d'utiliser le terme « d'activateur » si la substance est consommée (Site internet <https://goldbook.iupac.org/html/C/C00876.html> consulté le 6/11/2017).

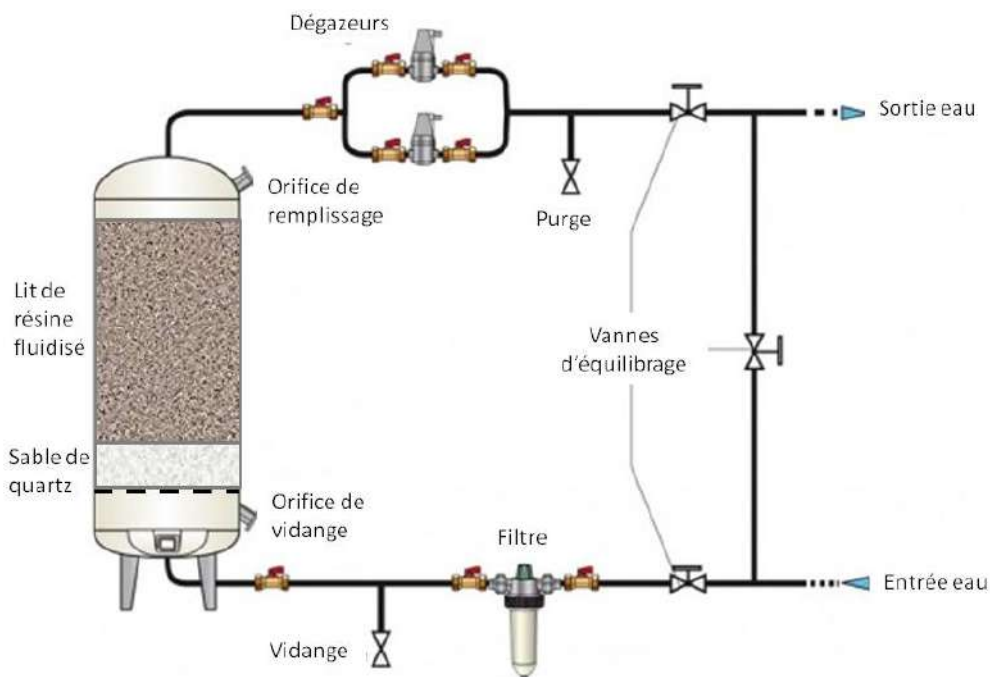


Figure 13 : Exemple de mise en œuvre de résines catalytiques.

Durant une première étape dite de « maturation », la résine est saturée avec les ions Ca^{2+} contenus dans l'eau, induisant une période de latence avec une acidification et une réduction de la dureté de l'eau (échange des ions H^+ avec les ions Ca^{2+}).

Durant une seconde étape, les ions Ca^{2+} liés préalablement aux groupements COO^- de la résine agiraient comme des germes de cristallisation de CaCO_3 .

Lorsque les grains de CaCO_3 atteignent une taille critique (de l'ordre de $0,1 \mu\text{m}$), ils se détachent du fait du flux d'eau et sont filtrés/retenus dans les pores de la résine où ils peuvent poursuivre leur cristallisation. Le détachement de ces grains libèrerait donc les sites pour de futures nucléations, d'où l'effet qualifié de « catalytique ».

4.3.2.1.2 Effets et efficacité

4.3.2.1.2.1 Modes d'actions sur le tartre

Les propriétés intrinsèques de la résine semblent primordiales pour son utilisation dans un procédé dit « catalytique ».

► Importance des propriétés intrinsèques de la résine

- Nature du groupement fonctionnel échangeur de cation :

Les théories récentes sur l'effet catalytique de certains composés organiques à l'étape de pré-nucléation des germes de CaCO_3 ont été décrites au chapitre 2.2. Certains acides carboxyliques jouent un rôle dans la biominéralisation du CaCO_3 (précipitation du CO_2 atmosphérique en milieu marin, par exemple) (Deng *et al.*, 2012).

Walder et Leiter (2003) reprennent ces théories en indiquant que les groupements carboxyles des résines faiblement acides échangeuses de cations peuvent induire la formation de germes de cristallisation du CaCO_3 , une fois que tous ces sites d'échange ont été saturés par des ions Ca^{2+} .

- Taux de réticulation et nature du polymère constitutif de la résine :

Selon Walder et Leiter (2003), la cristallisation du CaCO_3 sous forme aragonite est influencée par la nature chimique du polymère constitutif de la résine (« squelette ») ainsi que par son taux de réticulation. Sans toutefois donner de résultats comparatifs entre différents matériaux, ils indiquent que le polymère doit être un matériau bidimensionnel ayant une bonne conformité avec la structure

cristalline du CaCO_3 à former afin d'associer ces facteurs stéréochimiques à des conditions électrostatiques optimales. Ainsi, la position géométrique des ions Ca^{2+} à la surface des billes ou granules de résine serait déterminée par la structure moléculaire de la matrice polyacrylate de la résine utilisée, cette matrice étant celle qui induirait les meilleures propriétés électrostatiques et stéréochimiques pour la formation de cristaux de CaCO_3 .

Ananeva, Mesyats et Sergievskii (2017) ont étudié l'influence de la taille des pores d'une membrane de nanofiltration sur les types de précipités de CaCO_3 obtenus. Ils ont montré qu'un diamètre de pore de 0,45 μm permettait d'obtenir très majoritairement la phase aragonite, qu'un diamètre de 3 μm aboutissait à un mélange 50/50 des phases aragonite et calcite, et que l'absence de toute filtration aboutissait uniquement à la forme calcite³⁰. S'il est difficile de comparer la filtration d'une eau à travers une membrane et celle réalisée à travers une résine, ces travaux tendent à conforter l'idée que la taille des « vides » à l'intérieur des matrices polymériques joue un rôle aussi important que la nature chimique des groupements fonctionnels présents à leur surface.

C'est pourquoi l'utilisation de résine possédant à la fois une matrice polymérique acrylique et des groupements fonctionnels carboxyliques permettrait d'obtenir majoritairement des cristaux d'aragonite, connus pour être moins adhérents sur les surfaces, faiblement adhérents entre eux et pouvant rester longtemps en solution.

Les résines dites « catalytiques » influenceraient la cristallisation du CaCO_3 en favorisant la forme aragonite et diminueraient ainsi le dépôt de tartre (Ananeva, Mesyats et Sergievskii, 2017).

► Efficacité

Le procédé catalytique commercialisé en France a rempli les critères d'acceptabilité en terme d'efficacité lors d'essais réalisés par le TZW en 2004 selon la méthode DVGW W 512. Cet essai n'a pas été renouvelé, aussi ce dispositif n'est pas certifié DVGW 510. D'autres appareils catalytiques utilisant une résine échangeuse d'ions sont actuellement certifiés DVGW 510.

Les résultats de l'essai effectué en 2004 montrent une modification du pH, de la dureté et de l'alcalinité et aboutissent à une très bonne réduction de la masse de CaCO_3 formé (> 80 %). Toutefois, l'essai a été réalisé principalement pendant la phase de maturation de la résine pendant laquelle la résine fonctionne par échange d'ions. Aussi, le GT souligne que ces résultats ne sont pas représentatifs de l'effet du procédé dans sa phase de fonctionnement « catalytique » après saturation totale de la résine.

Même si ces observations demeurent subjectives, le GT note qu'un des utilisateurs de ce procédé catalytique en réseau intérieur a rapporté, lors de son audition, des effets curatifs et préventifs sur le tartre. Ce n'est toutefois pas ce dispositif qu'il recommande en première intention pour les immeubles d'habitation dont il a la gestion, lui préférant deux autres types de procédés (communication de la société Immobilière 3F).

4.3.2.1.2.2 Effets sur la qualité de l'eau

Ainsi, excepté durant la phase de maturation où une acidification de l'eau est observée (3 à 4 semaines d'après le responsable de la mise sur le marché auditionné), les procédés dits « catalytiques » n'induisent pas une modification des paramètres physico-chimiques de l'eau mesurables ; notamment, la dureté et le pH de l'eau resteraient inchangés. Seule la nature des cristaux de CaCO_3 serait modifiée.

4.3.2.1.2.3 Revendications des responsables de la mise sur le marché

Le responsable de la mise sur le marché auditionné revendique un effet préventif sur la formation de tartre et un effet curatif qui n'est pas immédiat mais apparaissant à moyen ou long terme. Il

³⁰ Les expériences ont été conduites à partir d'une eau distillée à un pH de 7,3, contenant 520 mg/L d' HCO_3^- et ayant une dureté de 73 °f. Cette eau a été portée à ébullition pour permettre la précipitation de CaCO_3 . Elle a été ensuite mise à percoler à travers les résines. Le filtrat a été analysé pour identifier la nature des cristaux.

annonce que le procédé fonctionne jusqu'à 85 °C avec une durée de vie de 3 ans et qu'aucune maintenance n'est nécessaire. Il déclare que la composition chimique et minérale de l'eau n'est pas modifiée, et qu'aucun effet néfaste sur l'environnement n'est généré.

4.3.2.1.3 Constats du GT

Le procédé catalytique engendre une forte modification de pH lors de la phase de maturation, et donc la qualité de l'eau est modifiée de manière significative.

La résine active échangeuse d'ions utilisée dans le procédé « AT-NC » commercialisé a été agréée pour une action de décarbonatation en usines de potabilisation, avec l'acide chlorhydrique comme régénérant et le peroxyde d'hydrogène comme désinfectant (agrément renouvelé en 2013 suite à l'avis de l'Anses (2014)) et non pour une utilisation anti-tartre. Dans le cas des résines échangeuses d'ions, les autorisations du Ministère en charge de la santé sont délivrées pour une forme et un usage donnés de la résine et sous réserve du respect des conditions de régénération et de désinfection préconisées par le fournisseur. Il est à noter que les plaquettes commerciales indiquent qu'aucun traitement de désinfection n'est nécessaire et que la « charge catalytique » n'est à changer que tous les 2 ou 3 ans, allant à l'encontre des recommandations de l'Agence (régénération obligatoire et désinfection conseillée en cas de dysfonctionnement ou d'arrêt prolongé).

4.3.2.2 Procédés anti-tartre utilisant une électrolyse avec anode de zinc

4.3.2.2.1 Principe de fonctionnement

Un métal immergé dans une solution prend un potentiel électrique bien défini, dit « potentiel de corrosion ». Si deux métaux différents en contact électrique sont immergés dans la même solution, ils se polarisent à un potentiel intermédiaire compris entre les valeurs correspondant à chaque métal. Ce potentiel dépend essentiellement des superficies de chacun des deux métaux (métal 1 et métal 2) en contact avec la solution.

À la surface d'un métal ou d'un alliage métallique, différentes réactions électrochimiques peuvent avoir lieu. Les réactions électrochimiques sont soit anodiques avec un courant positif, soit cathodiques avec un courant négatif. La réaction cathodique a lieu principalement sur le métal 2 de grande surface. Le métal 1 correspondant à l'anode se dissout, les électrons étant transférés du métal 2 au métal 1.

Les réactions électrochimiques sont généralement taféliennes, c'est-à-dire que les courants sont des fonctions exponentielles du potentiel. La surface du métal 2 étant plus grande que celle du métal 1, le potentiel de corrosion global est pratiquement le même que le potentiel de corrosion du métal 2 seul en solution. Ainsi, le métal 1 étant porté à un potentiel plus anodique que son potentiel de corrosion, il se dissout beaucoup plus vite. Une corrosion galvanique du métal 1 est observée tandis que le métal 2 n'est pratiquement pas affecté par la présence du métal 1. Un schéma des principales réactions électrochimiques est donné sur la figure 14. Le principe de fonctionnement général de l'électrolyse est détaillé en annexe 4.

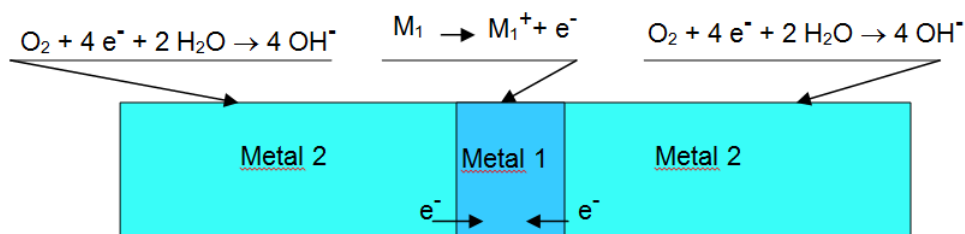


Figure 14 : Schéma de la corrosion galvanique.

Les procédés « AT-NC » basés sur l'électrolyse utilisent le principe de la corrosion galvanique où l'électrode de zinc correspond au métal 1 et le corps du dispositif au métal 2. Celui-ci est constitué d'un métal ou alliage ayant un potentiel de corrosion plus anodique que le zinc (par exemple l'inox ou le laiton).

L'électrode de zinc de petite surface par rapport au métal 2 (inox ou laiton) en contact électrique, pourra être polarisée à un potentiel permettant la dissolution du zinc dans la solution. Le zinc jouera le rôle d'anode sacrificielle et fournira ainsi des ions Zn^{2+} à la solution. La dissolution du zinc est fortement accélérée par rapport à la valeur de son courant de corrosion lorsque celui-ci est seul en solution. La valeur du courant de dissolution du zinc est fixée en choisissant judicieusement les surfaces du zinc et du corps du dispositif en contact avec l'eau. Le dispositif doit être isolé électriquement du reste des canalisations quand elles sont métalliques. Le zinc est consommé préférentiellement aux autres matériaux constituant le dispositif. La quantité de zinc consommée est fixée essentiellement par le rapport des surfaces anode/cathode.

Les deux principaux procédés « AT-NC » utilisant une électrolyse avec anode de zinc actuellement sur le marché sont couplés à une cavitation hydrodynamique (paragraphe 4.3.1.3).

4.3.2.2.2 Effets et efficacité

4.3.2.2.2.1 Modes d'action sur le tartre

Des études scientifiques, listées dans le tableau 7, ont évalué l'effet des ions Zn^{2+} sur l'entartrage, mais aucune étude scientifique n'a étudié le procédé d'électrolyse avec anode de zinc pour limiter l'entartrage. Les études disponibles montrent que les ions Zn^{2+} dans l'eau influencent la cristallisation du $CaCO_3$ en réduisant ou retardant sa précipitation : effets sur la vitesse de croissance du cristal, sur sa taille, sur sa forme et sur la vitesse de nucléation. Les mécanismes d'action sont une co-précipitation des ions hydroxyde et carbonate et/ou une adsorption du zinc sur les cristaux de $CaCO_3$. Benslimane *et al.* (2016) interprètent l'efficacité de l'ion Zn^{2+} sur l'inhibition de l'entartrage par sa capacité à générer spontanément la forme $ZnOH^+$ (par réaction entre Zn^{2+} et les ions HO^-), permettant ainsi d'éviter la réaction entre HCO_3^- et HO^- , conduisant à la production de CO_3^{2-} . De plus, l'ion Zn^{2+} a la capacité de former d'autres complexes ou précipités avec les ions CO_3^{2-} ($ZnCO_3$, $Zn(CO_3)_2^{2-}$) et avec les ions HO^- ($Zn(OH)_2$). Les ions Zn^{2+} empêcheraient donc les ions Ca^{2+} présents en solution de réagir avec les ions CO_3^{2-} , évitant ainsi la formation de $CaCO_3$.

Tableau 7 : Résumé des études relatives à l'effet du Zn²⁺ sur l'entartrage.

Référence	Diminution de la vitesse de nucléation	Aragonite favorisée	Réduction de la vitesse de croissance cristalline	Diminution de la taille des cristaux	Diminution du dépôt	Concentration en Zn ²⁺ testée	Durée des études
Meyer (1984)			X			3 à 13 µg/L	Non indiqué
Mubenga (1993)	X	X	X		X	10 à 500 µg/L	70 min
Coetzee, Yacoby et Howell (1996)	X	X	X		X	50 à 100 µg/L	100 min
Lisitsin <i>et al.</i> (2005)					X	2 à 5 mg/L	20 h
López-Sandoval <i>et al.</i> (2007)		X				20 à 45 µg/L	75 min
Ghizellaoui <i>et al.</i> (2007)	X			X	X	1 à 5 mg/L	72 h
Ghizellaoui et Euvrard (2008)			X	X		50 µg/L à 10 mg/L	60 min
MacAdam et Parsons (2009)		X			43 % à 42 °C pour 0,1 mg/L 35 % à 70 °C pour 5 mg/L	0,1 mg/L à 50 mg/L	120 min
Ras et Ghizellaoui (2012)			X		X	0,15 mg/L à 1,5 mg/L	100 min
Simonič et Ban (2013)	X	X			X	23 à 79 µg/L	Non indiqué

► Efficacité

Un des deux distributeurs auditionnés considère, au vu de ses expérimentations, que la cavitation assure principalement l'efficacité du procédé de traitement anti-tartre alors que le second considère que la cavitation empêche l'encrassement de l'anode de zinc mais que l'électrolyse est bien responsable de l'efficacité du procédé.

Les procédés commercialisés en France n'ont pas été évalués suivant le protocole d'essais DVGW W 512. L'un des procédés est testé au CSTB, mais les résultats ne sont pas disponibles, le banc d'essai expérimental étant encore en cours de développement.

Un des utilisateurs auditionnés a indiqué avoir obtenu des résultats satisfaisants sur site avec un dispositif de ce type et recommande son utilisation pour les immeubles d'habitation dont il a la gestion (communication de la société Immobilière 3F).

Selon l'un des responsables de la mise sur le marché auditionnés, l'efficacité n'est observable qu'entre environ 5 et 200 m en aval du dispositif.

4.3.2.2.2 Effets sur la qualité de l'eau

Aucun fabricant ne renseigne, dans ses brochures commerciales, la surface des électrodes de Zn utilisées et les quantités d'ions Zn^{2+} libérées, ce qui rend impossible l'évaluation des concentrations en ions Zn^{2+} attendues dans l'eau, alors que ces dernières déterminent l'efficacité dans les publications scientifiques. Par contre, le potentiel des électrodes est en général renseigné.

Un des industriels auditionnés a indiqué que la concentration maximale en Zn^{2+} obtenue dans l'eau après traitement par son procédé était de 750 $\mu\text{g/L}$ mais a précisé que cela dépendait de la conductivité de l'eau traitée et que cette valeur ne peut donc pas être généralisée.

Le second distributeur auditionné a fourni un rapport d'essai (Kunz et Sommer, 2008) où la concentration en zinc, après 24 h de fonctionnement avec 10 L d'eau en circulation, est de 9,69 mg/L. Ainsi la quantité de zinc produite est de 67 $\mu\text{g/mn}$ ($9,69 \times 10/24 = 4,04 \text{ mg/h}$). Le GT en a déduit que, dans le cas d'un débit faible constant de 10 L/minute correspondant à un chauffe-eau de particulier, la concentration en zinc serait d'environ 7 $\mu\text{g/L}$. Pour un débit plus important la concentration sera évidemment plus faible. Si le procédé est laissé en eau stagnante, la concentration sera alors plus importante. Bien évidemment, ces estimations ne sont valables que pour un réacteur donné. Néanmoins les ordres de grandeurs semblent pouvoir être extrapolés à d'autres réacteurs.

Les experts estiment que les quantités d'ions Zn^{2+} libérées sont faibles puisque l'électrode de quelques grammes a une durée de vie de 5 à 12 ans. Ils estiment la quantité minimum d'ions Zn^{2+} devant être libérée pour observer un effet anti-tartre à quelques microgrammes par litre.

4.3.2.2.3 Revendications des responsables de la mise sur le marché

Les fabricants revendiquent un effet préventif et curatif qui n'est pas immédiat mais apparaissant à moyen ou long terme sur le tartre ainsi que des effets contre le biofilm et la corrosion. Ils annoncent dans leurs brochures commerciales une efficacité anti-tartre jusqu'à 72 °C et une durée de vie minimale de l'électrode en zinc de 5 ans. Toutefois, ils précisent avoir observé dans certains cas une efficacité jusqu'à 85 °C et mentionnent que l'électrode en zinc n'est habituellement presque pas consommée au bout de 5 ans.

Un des responsables de la mise sur le marché auditionné revendique une efficacité pour des conductivités comprises entre 300 et 3 000 $\mu\text{S/cm}$, des pH inférieurs à 9,5, des duretés inférieures à 44 °f et des concentrations en sulfate inférieures à 300 mg/L.

Les autres allégations commerciales sont de rendre l'eau moins « agressive » pour la peau, les cheveux, le linge, de protéger les équipements électroménagers et de permettre des économies d'eau et d'énergie.

Par ailleurs, les fabricants soulignent l'absence d'effet néfaste sur l'environnement, d'utilisation de produit chimique et de nécessité d'entretien et de maintenance.

4.3.2.2.3 Constats du GT

Les quantités de Zn libérées par l'électrode sont estimées faibles et n'induisent pas une augmentation significative de la concentration en zinc dans l'EF ni dans l'eau chaude en cas d'utilisation d'un ballon d'eau chaude individuel (traitement ponctuel). En revanche, dans un réseau d'eau chaude en circuit bouclé, la concentration en Zn^{2+} augmente en permanence et elle devrait donc faire l'objet d'un suivi. Une concentration plus grande en zinc pourrait également être observée si le procédé est laissé en eau stagnante. Il serait souhaitable que les procédés intègrent un moyen de stopper la dissolution du zinc en cas de non soutirage de l'eau.

Le GT note les divergences entre les deux responsables de mise sur le marché sur le mode d'action de leurs dispositifs (électrode vs cavitation), pourtant très similaires.

Les publications recensées montrent l'effet du zinc sur la diminution du dépôt de tartre le plus souvent par des ajouts de sels de zinc et confirment un effet anti-tartre même à de faibles concentrations ($\geq 10 \mu\text{g/L}$ d'après les publications). Il est difficile d'extrapoler ces résultats obtenus en laboratoire à une efficacité des procédés « AT-NC » électrolytiques avec anode de zinc installés sur un réseau.

Considérant que les concentrations en zinc générées par un procédé anti-tartre électrolytique avec anode de zinc ne sont pas calculables (surface des électrodes et débit non mentionnés, impact de la stagnation de l'eau), il n'est pas possible de conclure quant à l'efficacité attendue de ces procédés ni à leur impact sur la qualité de l'eau.

4.3.2.3 Procédés anti-tartre par injection de CO₂ en réseau intérieur

Si l'acidification par l'injection de CO₂ est une étape de traitement approuvée pour la production d'EDCH (circulaire DGS/VS4 n° 2000-166 du 28 mars 2000), ce traitement n'est pas mentionné à l'annexe III de la circulaire du 7 mai 1990, toujours en vigueur (traitements complémentaires en réseau intérieur). C'est pourquoi ce type de procédé est considéré comme « non conventionnel » en réseau intérieur. L'efficacité de l'injection de CO₂ dans les filières de production d'EDCH vis-à-vis de la formation et l'élimination du CaCO₃ étant connue et non controversée (traitement autorisé par la circulaire du 28 mars 2000 relative aux produits et procédés de potabilisation des EDCH), il n'a pas été réalisé de recherche bibliographique sur l'utilisation de ce procédé en réseau intérieur. Le GT a par ailleurs utilisé les documentations commerciales de deux fabricants.

4.3.2.3.1 *Principe de fonctionnement*

Le CO₂ se dissout dans l'eau et de l'acide carbonique (H₂CO₃) est formé conduisant à un déplacement de l'équilibre carbonique CO₃²⁻/HCO₃⁻ vers CO₂/HCO₃⁻ et à une diminution du pH de l'eau. (cf. § 4.2.1.4).

4.3.2.3.2 *Effets et efficacité*

4.3.2.3.2.1 **Mode d'action sur le tartre**

L'abaissement du pH diminue le caractère incrustant de l'eau et ainsi le potentiel de précipitation du CaCO₃. L'eau peut même devenir agressive et dissoudre des dépôts existants.

4.3.2.3.2.2 **Effets sur la qualité de l'eau**

Ce procédé peut rendre l'eau agressive en cas de surdosage. La difficulté est de maîtriser la quantité de CO₂ injectée et de l'adapter aux variations de qualité d'eau (pH, TAC, température). Même si cela peut permettre la dissolution du tartre, le risque principal est de rendre l'eau excessivement agressive vis-à-vis du CaCO₃ et corrosive pour les matériaux métalliques du réseau.

4.3.2.3.2.3 **Revendications des responsables de la mise sur le marché**

Les fabricants revendiquent un effet préventif sur la formation de tartre et un effet curatif qui n'est pas immédiat mais apparaissant à moyen ou long terme sur le tartre.

Les autres revendications commerciales sont de protéger les équipements électroménagers et de permettre des économies d'eau et d'énergie. Les fabricants soulignent l'absence d'effet néfaste sur l'environnement. Un faible entretien et une faible maintenance seraient à prévoir.

4.3.2.3.3 *Constat du GT*

Les dispositifs d'injection de CO₂ destinés à être installés dans les réseaux intérieurs ne disposent pas de moyen de régulation permettant d'ajuster la dose injectée en fonction des caractéristiques de l'eau (réglage manuel uniquement basé sur la dureté de l'eau). La méthode de réglage de l'injection de CO₂ en fonction de la dureté, telle que préconisée par le fabricant, ne garantit pas une maîtrise du procédé dans le temps, aussi un surdosage est possible rendant l'eau agressive et corrosive, avec un risque de dégradation des matériaux constitutifs du réseau et de dissolution d'éléments métalliques.

4.4 **Points d'installation possibles des procédés anti-tartre**

Les procédés de traitement anti-tartre « conventionnels » et « non conventionnels » peuvent être installés en réseau public et/ou réseau intérieur (cf. tableau 8).

En réseau intérieur, les procédés « AT-NC » sont installés pour traiter l'eau alimentant des industries, des immeubles ou des habitats individuels ; le dimensionnement est fonction du débit d'eau à traiter. Dans le cas de sites de taille importante (complexes touristiques par exemple), plusieurs procédés de traitement peuvent être utilisés simultanément.

Les procédés « AT-NC » sont essentiellement installés pour traiter l'eau en amont des systèmes de production et distribution d'ECS et des circuits fermés de chauffage, et plus rarement des systèmes de refroidissement. Toutefois, lors des auditions il est apparu que des procédés « AT-NC » sont parfois connectés à l'EFG en entrée d'immeuble empêchant le consommateur final de disposer d'une EF non soumise à ce traitement complémentaire comme le stipule l'article R. 1321-53 du CSP.

L'installation de procédé anti-tartre sur l'EFG est souhaitée par les gestionnaires d'immeubles afin de limiter l'entartrage de l'ensemble des équipements connectés (lave-linge, chauffe-eau, douche, etc.) (communication d'Immobilier 3F).

Tableau 8 : Localisation des installations en réseau public et intérieur par type de procédé anti-tartre.

Procédés de traitement		Réseau public (filère de potabilisation)	Réseau intérieur
Conventionnel	Résines échangeuses d'ions – Adoucissement – Décarbonatation – Déminéralisation	X X X	X - -
	Filtration membranaire – Osmose inverse – Nanofiltration – Électrodialyse	X X X	X - -
	Agents complexants ou séquestrants – Polyphosphates – Orthophosphates	X X	X -
	– Décarbonatation par voie chimique – Décarbonatation par voie électrolytique ***	X X	- -
	Correcteurs de pH – acides – Injection de CO ₂ **	X X	- -
Non conventionnel	Catalytique		X
	Électrolytique avec anode de zinc		X
	Cavitation couplée à un procédé électrolytique avec anode de zinc, magnétique ou électromagnétique		X
	Injection de CO ₂ en réseau intérieur		X
	Magnétique et électromagnétique	X *	X
Dit « électrique »		X	

* 2 cas recensés

** Si l'acidification par l'injection de CO₂ est une étape de traitement approuvée pour la production d'EDCH, ce traitement est considéré comme « non conventionnel » en réseau intérieur.

*** Si la décarbonatation par voie électrolytique est une étape de traitement approuvée et utilisée pour la production d'EDCH, ce traitement est considéré comme « non conventionnel » en réseau intérieur.

5 Innocuité des procédés anti-tartre « non conventionnels » inclus dans le champ de l'expertise

Dans sa saisine, la DGS demande d'évaluer les risques sanitaires associés à l'utilisation des traitements anti-tartre utilisant l'électrolyse avec anode de zinc ou la catalyse. Toutefois, il n'est pas possible de réaliser une évaluation exhaustive des risques sanitaires associés à cette utilisation. En effet, la caractérisation du risque ne peut être conduite car :

- aucune publication scientifique relative à l'innocuité des procédés « AT-NC » inclus dans le champ de l'expertise n'a été recensée ;
- l'identification des dangers ne peut pas être réalisée de façon exhaustive du fait de l'hétérogénéité des procédés (diversité des matériaux et des techniques de traitement), de l'absence de connaissance précise de la composition des matériaux constitutifs des appareils et des P&PTE utilisés dans ces appareils (résine, électrode), de l'absence de données de contamination de l'eau à la suite de leur utilisation et des disparités locales de qualité d'eau jouant sur les équilibres calco-carboniques ;
- l'exposition est impossible à estimer du fait de l'hétérogénéité des sites potentiels d'utilisation (réseau public, réseau intérieur d'un habitat particulier ou collectif ou de bâtiments non destinés au logement) de la méconnaissance des populations exposées dans des contextes différents et de l'absence de retours d'expériences concernant les modalités d'usage et de mise en œuvre des procédés « AT-NC ».

Aussi, il n'a pas été réalisé d'évaluation au « cas par cas » pour une autorisation individuelle des procédés « AT-NC » comme dans le cadre de l'examen d'un dossier d'industriel (procédé « innovant »). Dans l'objectif de maîtrise des éventuels risques pour la santé des consommateurs, les experts se sont orientés vers des recommandations pour l'évaluation de l'innocuité de ces procédés. Cependant, au regard des éléments disponibles dans la littérature scientifique et malgré les limites associées, les effets potentiels des procédés « AT-NC » inclus dans le champ de l'expertise sont exposés ci-après.

5.1 Modification de la qualité de l'eau

Si les procédés anti-tartre modifient la qualité de l'eau, celle-ci doit, après traitement, satisfaire aux exigences réglementaires.

La réglementation définit comme modification de la qualité de l'eau « *une altération de la composition de l'eau définie par référence à des valeurs fixées par un arrêté* » (article R. 1321-50 du CSP). Pour ne pas induire de risque pour la santé des consommateurs, les procédés anti-tartre ne doivent pas rendre l'eau agressive ou corrosive pour les matériaux métalliques et ne doivent pas libérer d'éléments ou composés indésirables ou toxiques.

Lorsqu'ils n'ont pas d'effet sur les paramètres chimiques de composition de l'eau (cf. § 5.1.1), un effet sur la forme cristalline du carbonate de calcium est souvent évoqué et a été mis en évidence dans plusieurs publications scientifiques (Ananeva, Mesyats et Sergievskii, 2017, Barrett et Parsons, 1998, Coetzee, Yacoby et Howell, 1996, Higashitani *et al.*, 1993, López-Sandoval *et al.*, 2007, MacAdam et Parsons, 2009, Mubenga, 1993, Simonič et Ban, 2013). La formation de microcristaux d'aragonite serait ainsi favorisée par rapport à la formation de calcite. Aucun élément faisant état d'un effet sanitaire due à la présence dans l'eau de microcristaux de CaCO_3 (quelle que soit la forme, amorphe ou cristalline, sous laquelle ils sont présents), n'a été trouvé dans la littérature scientifique.

5.1.1 Modification du pH et de l'agressivité/corrosivité de l'eau

Les procédés de traitement anti-tartre, qu'ils soient « conventionnels » ou « non conventionnels », peuvent diminuer le pH de l'eau et la rendre agressive et/ou corrosive pour les matériaux métalliques

situés à l'aval et ainsi conduire à une augmentation significative des concentrations en métaux dissous (plomb, cuivre, zinc, fer en particulier). Par exemple, dans le cas de canalisations en plomb ou en alliages de cuivre contenant du Pb, le potentiel de dissolution du Pb devient élevé si le pH est inférieur à 7,5 et très élevé en dessous de 7 (arrêté du 4 novembre 2002).

Par ailleurs, il est nécessaire d'appliquer un traitement anti-corrosion dans le cas de réseaux en acier galvanisé et de ne faire qu'un adoucissement partiel (TH résiduel d'au moins 15 °f souvent recommandé).

5.1.1.1 Procédés de traitement « AT-NC » catalytiques

Les procédés « AT-NC » catalytiques font chuter fortement le pH en début d'utilisation lors de la phase de maturation au cours de laquelle la résine, sous forme H⁺, se sature progressivement (cf. § 4.3.2.1). Durant cette phase, un mélange d'eau traitée et d'eau non traitée est préconisé par les fabricants pour limiter cet effet. Cela n'élimine toutefois pas le risque de produire une eau agressive et/ou corrosive pendant quelques jours voire quelques semaines. Une meilleure maîtrise de cette phase de maturation ou une utilisation de la résine directement sous forme saturée sont nécessaires pour réduire ce risque.

5.1.1.2 Procédés de traitement « AT-NC » électrolytiques avec anode de zinc

Les procédés de traitement « AT-NC » électrolytiques avec anode de zinc ne sont pas susceptibles de modifier le pH de l'eau. Toutefois, un des distributeurs d'un procédé électrolytique avec anode de zinc couplé à une cavitation, auditionné, évoque une augmentation de pH liée au dégazage (oxygène et dioxyde de carbone) provoquée par la cavitation et il préconise l'installation de dégazeur.

5.1.1.3 Procédés de traitement « AT-NC » par injection de CO₂ à domicile

L'injection de CO₂ gazeux dans l'eau permet d'abaisser le pH (formation d'acide carbonique H₂CO₃ dissous) ce qui réduit le caractère incrustant (potentiel de précipitation du CaCO₃) de l'eau et peut aussi rendre l'eau agressive en cas de surdosage (cf. § 4.3.2.3).

Les dispositifs d'injection de CO₂ destinés à être installés dans les réseaux intérieurs ne disposent pas de moyen de régulation permettant d'ajuster la dose injectée en fonction des caractéristiques de l'eau (réglage manuel uniquement basé sur la dureté de l'eau). Le risque de produire ainsi une eau agressive et corrosive pour les matériaux métalliques situés à l'aval est important.

5.1.2 Relargage d'éléments ou composés indésirables ou toxiques

5.1.2.1 Procédés de traitement « AT-NC » catalytiques

Dans le cas des résines échangeuses d'ions, les agréments du ministère en charge de la santé sont délivrés pour un usage donné de la résine et pour la forme sous laquelle elle va être utilisée, dans le respect de conditions de régénération et de désinfection indiquées par le fournisseur.

La résine échangeuse d'ions utilisée dans le procédé « AT-NC » commercialisé en France a été agréée pour un usage de décarbonatation en usines de potabilisation, avec l'acide chlorhydrique comme régénérant et le peroxyde d'hydrogène comme désinfectant (agrément renouvelé pour 5 ans en 2013 suite à l'avis de l'Anses (2014)). Cependant, dans le procédé « AT-NC » catalytique, elle n'est utilisée ni pour l'usage autorisé ni dans les conditions pour lesquelles elle a été autorisée. Ces différences portent notamment sur l'utilisation, dans les procédés « AT-NC », en lit fluidisé (filtration

ascendante) alors que tous les essais de migration sont réalisés en lit fixe et filtration descendante³¹ et en EF.

Il est à noter également que les plaquettes commerciales examinées par le GT indiquent qu'aucun traitement de désinfection n'est nécessaire et que la « charge catalytique » n'est à changer que tous les 2 ou 3 ans, allant à l'encontre des recommandations de l'Agence (usage en usine de potabilisation, désinfection recommandée et régénération obligatoire).

Aussi, dans la mesure où l'évaluation de l'innocuité de la résine n'a pas été réalisée conformément à son utilisation dans le procédé dit « catalytique », il n'est pas possible de conclure sur l'éventuel relargage d'éléments ou composés indésirables ou toxiques.

5.1.2.2 Procédés de traitement « AT-NC » électrolytiques avec anode de zinc

Des procédés « AT-NC » électrolytiques avec anode de zinc libèrent dans l'eau des ions zinc. La quantité de zinc relarguée par l'électrode est théoriquement quantifiable ; toutefois il n'est pas possible de connaître facilement la concentration en zinc présente dans l'EDCH, celle-ci dépendant du débit d'eau, de la surface des électrodes et de la configuration du réseau.

Au regard des études recensées (cf. § 4.3.2.2), les concentrations en Zn²⁺ testées en laboratoire sont très variables avec un facteur 1000 entre les valeurs extrêmes. Les quantités de Zn libérées par l'électrode sont estimées faibles et n'induiraient pas une augmentation significative de la concentration en zinc dans l'EF ni dans l'eau chaude en cas d'utilisation d'un ballon d'eau chaude individuel (traitement ponctuel). Les experts estiment que le risque d'atteindre des concentrations supérieures à 1 mg/L est toutefois pratiquement exclu pour un appareil installé en circuit ouvert sur un réseau d'EF. Ce risque ne peut toutefois pas être exclu lorsque le dispositif est installé dans une boucle de circulation d'eau chaude du fait de l'enrichissement progressif en zinc, en fonction des soutirages sur le réseau d'eau chaude.

De plus, dans le cas fréquent des réseaux d'eau chaude en acier galvanisé, la quantité de zinc apportée par le procédé anti-tartre s'ajouterait à l'apport dû à la corrosion du réseau.

Une augmentation de la concentration en zinc pourrait également être observée si le procédé était laissé en eau stagnante.

Toutefois, aucune limite ou référence de qualité réglementaire n'existe actuellement pour le zinc dans l'EDCH. Jusqu'en décembre 2001, le décret 89-3 de 1989 relatif à la qualité des EDCH, à l'exclusion des eaux minérales naturelles, fixait une limite de qualité dans l'eau potable à 5 mg/L. Cette limite qui reprenait la directive européenne 80/778 du 15 juillet 1980 n'avait pas été fixée pour des raisons sanitaires mais pour des questions de goût et de turbidité. Pour l'évaluation des matériaux métalliques entrant au contact de l'eau, le groupe des « 4 MS » a fixé la valeur de référence dans l'EDCH à 3 mg/L pour le zinc, considérant l'impact sur la qualité organoleptique de l'eau (4MS, 2016). Mais les concentrations en zinc devraient rarement atteindre cette limite lors de l'utilisation d'un procédé « AT-NC » électrolytique avec anode de zinc. En comparaison, l'apport moyen de zinc de la population française est estimé à 7,93 mg/jour chez les adultes et 6,43 mg/jour chez les enfants (Anses, 2011b). En outre, le zinc est un minéral essentiel présent dans la plupart des cellules et les effets toxiques sont plus liés à une déficience en zinc qu'à une surexposition (INRS, 2002). L'eau n'est pas un contributeur principal aux apports en zinc de la population française (Anses, 2016b). Les concentrations en zinc dans l'eau n'atteindront pas la limite supérieure de sécurité dans l'alimentation (cf. tableau 9), toutefois la contribution en zinc par l'eau sera enrichie lors de stagnation d'eau ou d'utilisation en circuit fermé.

³¹ L'utilisation en lit fluidisé de ces résines pourrait augmenter l'abrasion des billes de résine ou des granules de polymère.

Tableau 9 : Récapitulatifs des références nutritionnelles françaises en zinc pour la population adulte (hommes et femmes) retenues par Anses (2016b)

Nutriment	Besoin nutritionnel moyen (BNM) (mg/j)	Référence nutritionnelle pour la population (RNP) (mg/j)	Observations	Limite supérieure de sécurité (LSS) (mg/j)
Zinc	7,5 9,3 11	9,4 11,7 14	Apport en phytates* : 300 mg/j Apport en phytates* : 600 mg/j Apport en phytates* : 900 mg/j	25

* Consommation en phytates de la population française non connues

5.1.2.3 Procédés de traitement « AT-NC » par injection de CO₂ à domicile

Les experts considèrent que ces procédés ne relarguent pas d'éléments ou composés indésirables ou toxiques (autre l'ajout de CO₂).

5.2 Impact sur les dépôts existants et sur le biofilm

Tout procédé de traitement anti-tartre « efficace » aura un effet préventif en inhibant ou ralentissant la formation des dépôts de tartre à l'aval pour les équipements à protéger. Un effet curatif sur le tartre existant est aussi possible sur les dépôts pré-existants lors de l'utilisation d'un procédé de traitement anti-tartre (« conventionnel » ou « non conventionnel »). Ces dépôts sont constitués de tartre et éventuellement de biofilms et de produits de corrosion (cf. § 2.5). Dans certains cas, cet effet curatif peut être à l'origine de dégradations de la qualité de l'eau, en particulier si l'effet est rapide (par exemple : eau agressive après traitement) et que l'installation est fortement entartrée, notamment :

- augmentation de la turbidité ;
- décrochement du biofilm et altération transitoire de la qualité bactériologique de l'eau ;
- entraînement de produits de corrosion sous forme de particules d'oxydes métalliques (fer, zinc, cuivre, plomb) ou d'éléments dissous ;
- décrochage de particules, d'écailles ou de morceaux de tartre susceptibles d'entraîner des colmatages par accumulation dans des points singuliers de l'installation (vanne, pompe, filtre, brise jet du robinet, etc.).

Ces conséquences prévisibles de la mise en place d'un traitement anti-tartre sont transitoires jusqu'à l'établissement d'un nouvel équilibre (chimique et biologique) entre les dépôts et l'eau qui circule à leur contact.

Passée cette période transitoire, ou dans le cas d'un réseau neuf, le fait de limiter la formation de dépôts de tartre présente un intérêt dans la mesure où une présence excessive de dépôts (tartre, biofilm) pourrait réduire l'efficacité des traitements préventifs ou curatifs de désinfection (Li *et al.*, 2016).

L'inhibition de la prolifération des légionelles, parfois annoncée par certains responsables de mise sur le marché de procédés « AT-NC », n'est pas prouvée scientifiquement. L'accumulation de tartre limite le transfert de chaleur au niveau de la production d'ECS. Des températures inférieures à 50 °C accroissent fortement le risque de prolifération de légionelles.

Aucune donnée scientifique ne permet d'attester l'existence d'un effet anti-biofilm des procédés utilisant la catalyse ou l'électrolyse avec anode de zinc mais les traitements anti-tartre dont l'efficacité a été prouvée peuvent, de façon indirecte, limiter le biofilm.

5.3 Synthèse des effets potentiels sur la qualité de l'eau des procédés anti-tartre « non conventionnels » inclus dans le champ de l'expertise (catalytiques, électrolytiques avec anode de zinc ou par injection du CO₂)

Les effets potentiels ou avérés, décrits précédemment, des procédés « AT-NC » inclus dans le champ de l'expertise sont synthétisés en tableau 10.

Tableau 10 : Synthèse des effets potentiels ou avérés des procédés anti-tartre « non conventionnels » catalytiques, électrolytiques avec anode de zinc et injectant du CO₂

Procédé		Procédé électrolytique avec anode de zinc	Procédé catalytique	Injection de CO ₂ en réseau intérieur
Modification de la qualité de l'eau	Diminution du pH		X	X
	Eau potentiellement rendue agressive et/ou corrosive		X	X
	Relargage de Zn ²⁺	X		
Effet sur la structure du CaCO ₃ (aragonite favorisée)		X	X	
Impact sur les dépôts existants et sur le biofilm		X	X	X

6 Efficacité anti-tartre des procédés anti-tartre « non conventionnels »

Pour les procédés qui induisent un effet mesurable sur les caractéristiques de l'eau (pH, TAC, TH, etc.), l'efficacité peut être déduite des valeurs mesurées sur la base de connaissances scientifiques établies. L'évaluation de l'efficacité des procédés « AT-NC », n'ayant aucun effet facilement mesurable sur les caractéristiques de l'eau, est plus difficile (absence de méthode d'essais normalisée dans ce domaine en France).

Par ailleurs, l'efficacité d'un même dispositif peut être très variable d'un site à un autre en fonction des caractéristiques des eaux à traiter et des réseaux et équipements à protéger (matériaux, débit, nature et caractéristiques des systèmes de production d'ECS et des équipements raccordés, etc.).

Aucune publication scientifique fournissant des informations sur l'efficacité des procédés « AT-NC » en conditions réelles d'utilisation en réseau EDCH n'a été identifiée par le GT. Celles disponibles sont peu nombreuses, concernent des essais en laboratoire et portent souvent sur les paramètres difficiles à associer avec une efficacité vis-à-vis de l'entartrage des réseaux.

Des protocoles d'essais en pilote (*cf.* § 2.8) ont été développés en Allemagne et aux États-Unis ou sont en cours de développement en France. Tous sont basés sur la comparaison des niveaux d'entartrage de systèmes de production d'eau chaude en présence et en l'absence du traitement à évaluer.

La méthode DVGW W 512 utilisée en Allemagne depuis plus de 10 ans est actuellement la seule publiée et officiellement reconnue dans son pays d'origine. Elle permet de caractériser l'efficacité des dispositifs qui satisfont au critère d'acceptabilité fixé par la procédure d'essai. En revanche, la température élevée à laquelle sont réalisés les essais (80 °C) conduit probablement à considérer non efficaces certains dispositifs dont le domaine d'action est limité à des températures plus basses et plus représentatives des réseaux d'ECS. Les dispositifs dont le mode d'action repose sur la formation de germes ou microcristaux de CaCO₃ (procédés catalytiques, électrolytiques avec anode de zinc, magnétiques, électromagnétiques et dits « électriques ») pourraient notamment être dans ce cas. Les protocoles d'essai, en cours de mise au point en France, pourraient fournir des conditions d'essais plus représentatives des réseaux d'ECS. Par ailleurs, le critère retenu pour valider l'efficacité selon la méthode W 512 est sévère au regard des conditions d'essai (> 80 % de réduction de la quantité de CaCO₃ formé) et peu de procédés ont obtenu une certification DVGW 510. Deux types de procédés anti-tartre l'ont obtenu : des procédés dits « électriques » et des procédés catalytiques. Aucun des procédés magnétiques, électromagnétiques ou électrolytiques avec anode de zinc testés par le TZW n'a obtenu de résultats satisfaisant aux critères retenus pour les essais réalisés selon la méthode W 512. Aucun procédé utilisant la cavitation comme seul principe de traitement n'a été testé.

Enfin, une autre approche pour déterminer l'efficacité anti-tartre repose sur des expérimentations *in situ* s'appuyant sur des observations sur site : observation de manchettes témoin, fréquence de détartrage des systèmes de production d'ECS, quantité et aspect des dépôts de tartre. Ces témoignages ne concernent que des situations particulières propres à chaque installation et ne relèvent pas d'une démarche scientifique (auditions de la société Immobilière 3F et du CETID).

Ces retours d'expérience indiquent que des limites d'efficacité de ces procédés sont rencontrées dans les cas suivants :

- production d'ECS à une température jugée élevée par les utilisateurs (55 à 80 °C suivant les utilisateurs auditionnés) ;
- réseaux très entartrés ou corrodés ;
- eaux très dures (TH > 40 °f) ;
- non-respect des préconisations d'installation, de dimensionnement ou d'entretien des dispositifs.

Les témoignages d'utilisateurs de procédés en réseau intérieur, donc indépendants des responsables de mise sur le marché, font état de constats de réduction des problèmes d'entartrage dans des bâtiments collectifs (communication lors des auditions d'Immobilière 3F et du CETID).

En conclusion, les données objectives et indiscutables permettant de juger de l'efficacité des traitements anti-tartre qui n'ont pas d'effet mesurable sur la qualité de l'EDCH (pH, TAC, TH, etc.), sont très succincts voire inexistantes. Il apparaît aussi que l'efficacité réelle sur site dépend de différents facteurs propres aux caractéristiques de l'eau et des installations à protéger, en sus de l'efficacité intrinsèque du dispositif et du respect des conditions d'installation. Par ailleurs, certaines limites (gamme de TH ou de température par exemple) sont spécifiées par les responsables de la mise sur le marché.

La définition d'une méthode standardisée, permettant de comparer les performances des dispositifs de traitement dans des conditions identiques et reproductibles et avec des critères objectifs et quantifiables, est nécessaire pour évaluer l'efficacité de ce type de traitement.

7 Conclusions du groupe de travail

Les éléments d'information objectifs et indiscutables permettant de juger de l'efficacité des traitements « AT-NC » sont très succincts voire inexistantes. De plus, l'efficacité réelle sur site dépend de différents facteurs propres aux caractéristiques de l'eau et des installations à protéger, en sus de l'efficacité intrinsèque du dispositif et du respect des conditions d'installation.

La définition et la mise en œuvre d'une méthode standardisée, permettant de comparer les performances des dispositifs de traitement dans des conditions identiques et reproductibles et avec des critères objectifs et quantifiables, est ainsi nécessaire pour évaluer l'efficacité de ce type de traitement.

Par ailleurs, pour ne pas induire de risque sanitaire, les procédés anti-tartre ne doivent pas rendre l'eau agressive et corrosive pour les matériaux métalliques, ni libérer d'éléments ou de composés indésirables ou représentant un danger pour le consommateur.

Un traitement « AT-NC » efficace sur les propriétés entartrantes de l'eau peut induire des effets indirects sur la qualité de l'eau (libération de particules de CaCO_3 , augmentation de la turbidité, décrochement de produits de corrosion et de biofilm, etc.), même si intrinsèquement il n'en modifie pas la composition chimique (en particulier TH, pH, TAC).

Concernant les procédés « AT-NC » électrolytiques avec anode de zinc, la quantité de zinc libérée dans l'eau est estimée faible tant que l'appareil n'est pas installé dans une boucle de circulation d'eau chaude ou que l'eau ne stagne pas, l'électrode de Zn ayant une masse de quelques grammes pour une durée de vie de 5 à 12 ans. Les concentrations émises dans l'eau ne devraient pas augmenter de façon significative les apports en Zn de la population française, ces derniers étant très inférieurs à la limite supérieure de sécurité³² (25 mg/j).

Les données disponibles ne permettent d'attester l'existence d'un effet spécifique des procédés « AT-NC » catalytique ou électrolytique (avec anode de zinc) sur les biofilms. Un effet indirect, résultant de l'action du traitement sur les dépôts existants (tartre, corrosion, biofilm) est possible, comme c'est le cas avec tous les procédés de traitement anti-tartre (« conventionnels » et « non conventionnels »).

D'autre part, aucun élément faisant état d'un effet sanitaire dû à la présence dans l'eau de microcristaux de CaCO_3 (quelle que soit la forme, amorphe ou cristalline, sous laquelle ils sont présents) n'a été trouvé dans la littérature scientifique.

Enfin, le GT rappelle qu'avant d'installer un procédé de traitement anti-tartre (« conventionnel » ou « non conventionnel ») sur un réseau intérieur, il est nécessaire de vérifier son utilité au regard de la dureté de l'eau distribuée et des équipements à protéger, ainsi que de connaître les matériaux constitutifs du réseau intérieur.

Le GT rappelle que la justification des propriétés alléguées et que la sécurité du consommateur relèvent de la responsabilité de la personne qui les met sur le marché, conformément aux articles L. 121-1 et L. 212-1 du code de la consommation. Au vu de ce qui précède, les experts considèrent que la réglementation actuelle sur les produits et procédés de traitement complémentaire de l'eau autorisés en réseaux intérieurs mériterait d'être clarifiée et mise à jour au regard des présentes recommandations.

³² Limite supérieure de sécurité (LSS) : apport journalier chronique maximal d'une vitamine ou d'un minéral considéré comme peu susceptible de présenter un risque d'effets indésirables sur la santé de toute la population.

8 Recommandations

8.1 Évaluation de l'innocuité et de l'efficacité

Un traitement efficace sur les propriétés entartrantes de l'eau peut induire des effets indirects sur la qualité de l'eau (formation de particules de CaCO_3 , augmentation de la turbidité, décrochement de produits de corrosion, etc.) même dans les cas où il n'en modifie pas la composition chimique globale (TH, pH, TAC, etc.). Par conséquent, la vérification de la conformité des matériaux placés au contact de l'eau (ACS notamment) est nécessaire mais n'est pas suffisante pour garantir son innocuité.

De ce fait, en réseau intérieur, le GT recommande d'appliquer à tous les procédés anti-tartre, qu'ils soient « conventionnels » ou « non conventionnels », les dispositions de l'article R1321-53 du CSP : « *Le réseau intérieur de distribution mentionné au 3° de l'article R. 1321-43 peut comporter, dans le cas d'installations collectives, un dispositif de traitement complémentaire de la qualité de l'eau, sous réserve que le consommateur final dispose également d'une eau froide non soumise à ce traitement complémentaire.* ».

Le GT estime que les procédés « AT-NC », devraient être considérés comme des procédés « innovants » au titre de l'article R 1321-50-IV du CSP qu'ils soient utilisés en réseau public de distribution ou en réseau intérieur, ce qui nécessite d'apporter des preuves d'efficacité et d'innocuité telles que précisées ci-dessous.

8.1.1 Évaluation de l'innocuité des procédés de traitement anti-tartre « non conventionnels »

Les experts recommandent que l'innocuité des procédés « AT-NC » soit évaluée au cas par cas en fonction des spécificités de chaque procédé de traitement (par exemple en sus de la conformité des matériaux, émission de zinc par les procédés électrolytiques avec anode de zinc, autorisation des résines dans les conditions d'utilisation dans les « AT-NC » catalytiques, effets mesurables sur la composition de l'eau par exemple le pH). Pour les dispositifs susceptibles d'être installés sur la boucle d'ECS, des essais en eau chaude pourront être exigés.

De plus, les spécificités suivantes sont recommandées :

- Pour les procédés de traitement anti-tartre catalytiques, les conditions suivantes doivent être réunies :
 - la résine doit être évaluée et autorisée dans les conditions dans lesquelles elle est utilisée (filtration ascendante en lit fluidisé, régénération, désinfection, eau chaude éventuellement, etc.)³³ ;
 - la différence de pH entre l'amont et l'aval du traitement ne doit pas excéder 0,2 unité pH (utilisation de la résine sous forme Ca^{2+} dès la mise en service sur site).

Pour les procédés électrolytiques utilisant une anode de zinc, le GT considère que les quantités de zinc émises dans l'eau ne sont pas de nature à en dégrader la qualité (turbidité, goût, etc.) dans le cas d'un dispositif en simple passage et d'une eau non stagnante (cf. § 4.3.2.2) ; le GT préconise cependant que les responsables de la mise sur le marché apportent des éléments d'information en ce qui concerne la concentration en zinc dans les eaux dans le cas de dispositifs installés dans une boucle de circulation d'ECS (essai en eau chaude). Par ailleurs, la pureté de l'électrode en Zn devra

³³ Les lignes directrices de l'Agence (Afssa, 2009) et la norme d'essai des résines (PR NF EN 12873-3) prévoyant un essai en filtration descendante devront être adaptées aux résines catalytiques.

être contrôlée au regard des recommandations des « 4MS » sur les matériaux métalliques : 99,9 % de Zn, Pb < 0,1 %, Cd < 0,01 %³⁴.

8.1.2 Évaluation de l'efficacité des procédés de traitement anti-tartre « non conventionnels »

La méthode allemande DVGW W 512 étant actuellement la seule disponible, le GT recommande son utilisation comme moyen de vérification de l'efficacité des procédés « AT-NC » en attendant que des bancs d'essai permettent d'évaluer l'efficacité des procédés « AT-NC » en France. Une réflexion doit être menée concernant le critère d'efficacité à retenir, celui adopté en Allemagne (80 %) étant jugé sévère par le GT au regard des conditions d'essai (80 °C).

Aussi, il est recommandé de développer en France des bancs d'essai et des protocoles permettant d'évaluer l'efficacité des procédés anti-tartre dans des conditions plus représentatives de leur utilisation dans les réseaux intérieurs. Ces méthodes viseront à vérifier l'efficacité des procédés pour le traitement anti-tartre des ECS. Elles s'appliqueront aux dispositifs destinés à être installés en réseaux intérieurs.

Pour un réseau public de distribution, la vérification d'efficacité par l'une de ces méthodes d'essai peut être un élément de preuve mais cela n'est pas suffisant au vu des différences avec un réseau intérieur (en particulier, la rémanence de l'effet du traitement sur toute la longueur du réseau n'est pas évaluée par l'essai). Les preuves minimales à fournir sont mentionnées à l'Annexe III (informations minimales à fournir concernant les preuves de l'efficacité du procédé de traitement de l'eau) de l'arrêté du 17 août 2007 modifié.

8.1.3 Preuves d'innocuité et d'efficacité

Considérant que la conformité de l'EDCH doit être garantie au point d'usage (cf. article R. 1321-5 du CSP), le GT recommande que :

- pour une utilisation en réseau public de distribution, les procédés de traitements « AT-NC » soient soumis à une autorisation préalable du ministère en charge de la santé après avis de l'Anses sur leur innocuité et leur efficacité (cf. arrêté du 17 août 2007) ;
- pour une utilisation en réseau intérieur, le responsable de la mise sur le marché dispose des preuves d'innocuité et d'efficacité qu'il devra tenir à disposition des autorités compétentes. Par ailleurs, il devra y faire référence dans la fiche technique et/ou la notice du procédé (cf. tableau 11).

Les preuves d'innocuité et d'efficacité peuvent notamment être celles mentionnées aux paragraphes 8.1.1 et 8.1.2.

N'étant pas inclus dans la saisine, l'innocuité et l'efficacité des procédés « AT-NC » magnétiques, électromagnétiques et dits « électriques » n'ont pas été évaluées. Toutefois, les experts notent que s'ils sont efficaces, ils pourraient induire les mêmes effets indirects sur la qualité de l'eau que les procédés « AT-NC » expertisés, aussi ils recommandent que les mêmes dispositions leur soient appliquées.

Par ailleurs, considérant que les procédés de traitement anti-tartre par injection de CO₂ en réseau intérieur ont un impact sur le pH de l'eau et que la maîtrise du risque de la rendre agressive n'est

³⁴ Site <http://www.umweltbundesamt.de/en/topics/water/drinking-water/distributing-drinking-water/approval-harmonization-4ms-initiative> consulté le 26 juin 2018.

La recommandation des 4MS sur la teneur en Pb des MCDE (Pb < 0,1 %) pourrait être revue au regard de la nouvelle valeur paramétrique du Pb dans l'EDCH (5 µg/L) proposée dans la projet de refonte de la directive 98/83/CE.

pas garantie dans les conditions d'utilisation en réseaux intérieurs (cf. § 4.3.2.3), le GT préconise de ne pas autoriser leur utilisation en réseau intérieur.

8.2 Conditions d'utilisation

Avant d'installer un procédé de traitement anti-tartre (« conventionnel » ou « non conventionnel »), il est nécessaire de vérifier localement son utilité au regard de la dureté de l'eau distribuée et des équipements à protéger. Pour une dureté inférieure à 15 °f, l'utilisation d'un traitement anti-tartre est rarement justifiée.

Les experts recommandent que les procédés anti-tartre, qu'ils soient « conventionnels » ou « non conventionnels », ne soient pas installés sur le réseau d'EFG des bâtiments individuels et collectifs³⁵ de telle sorte que les eaux destinées aux usages alimentaires et notamment la boisson ne soient pas traitées. Ainsi, les dispositions de l'article R. 1321-53 du CSP mériteraient d'être précisées et étendues à l'habitat individuel.

Afin de prévenir tout risque d'interconnexion et de retour d'eau, il est primordial que les prescriptions techniques de la norme NF EN 1717 (protection du réseau d'EDCH) et du guide du CSTB (2004) soient respectées.

Par ailleurs, les préconisations du fabricant doivent être suivies pour le dimensionnement, l'installation, l'entretien et la maintenance des équipements.

Tableau 11 : Recommandations d'exigences minimales en vue d'une autorisation de mise sur le marché des procédés de traitement anti-tartre « non conventionnels »

Type de réseau	Avis du GT	Exigences techniques
Public	<p>À considérer comme procédé innovant (R 1321-50-IV du CSP)</p> <p>→ Autorisation préalable du ministère en charge de la santé après avis de l'Anses sur leur innocuité et efficacité.</p>	<p>Évaluation de l'innocuité et de l'efficacité au cas par cas en fonction des spécificités de chaque procédé de traitement (dossier répondant aux exigences de l'arrêté du 17 août 2007 modifié)</p>
Intérieur	<p>À considérer comme procédé innovant (R 1321-50-IV du CSP)</p> <p>→ Le responsable de la mise sur le marché doit disposer de preuves d'efficacité et d'innocuité qu'il tient à disposition des autorités compétentes et il doit y faire référence dans la fiche technique et/ou la notice du procédé.</p> <p>Ne pas autoriser le procédé « AT-NC » par injection de CO₂ en réseau intérieur en raison de son impact difficilement maîtrisable sur le pH de l'eau.</p>	<p>Preuves d'innocuité :</p> <p>En fonction des spécificités de chaque procédé de traitement (cf. § 8.1)</p> <p>+ Respect des dispositions relatives aux MCDE (R.1321-48 du CSP et Arrêté du 29 mai 1997)</p> <p>Preuves d'efficacité :</p> <p>Efficacité vérifiée par DVGW W 512 en attendant que des bancs d'essai permettent d'évaluer l'efficacité des procédés « AT-NC » en France</p> <p>Conditions d'utilisation :</p> <p>Respect de l'article R 1321-53 (EF non soumise au traitement) pour tous les bâtiments, individuels ou collectifs.</p> <p>+ Respect des prescriptions techniques de la norme NF EN 1717</p> <p>+ Respect des préconisations du fabricant pour le dimensionnement, la mise en œuvre, la mise en service, l'entretien et la maintenance des équipements.</p>

³⁵ Y compris dans les établissements de soins et de santé et les ERP.

8.3 Message sanitaire délivré par les ARS sur les traitements complémentaires de l'eau au domicile

La DGS a demandé à l'Anses de définir un message sanitaire « type » relatif à l'adoucissement des eaux au domicile, qui pourrait être délivré par les ARS dans le cadre de l'information du public. Ce dernier a vocation à être repris dans des documents locaux tels que les bilans annuels de qualités d'eau, les brochures d'information à destination des consommateurs, les bulletins sanitaires mais également dans les courriers à l'attention de distributeurs d'adoucisseurs d'eau.

Le GT a analysé un courrier du 18/08/2015 de l'Union française des professionnels du traitement de l'eau (UAE) adressé à la DGS recensant les différents messages d'ARS concernant l'adoucissement de l'eau. Une formulation alternative est proposée par l'UAE : « *Dans le cas des installations collectives, les traitements complémentaires peuvent être installés sur l'eau froide sous réserve qu'un point d'eau froide non traité soit disponible pour le consommateur* ».

Cette formulation se limite à rappeler l'exigence réglementaire de disposer d'une EF non traitée dans les installations collectives. Le GT considère que c'est insuffisant et propose d'étendre la recommandation aux logements individuels avec une mise en garde du risque de dégradation de la qualité de l'eau.

Le GT recommande le message sanitaire « type » suivant : « Un traitement complémentaire de l'eau du robinet (anti-tartre, anti-corrosion, désinfection, filtration, etc.) installé sur le réseau intérieur d'un immeuble ou d'une habitation peut entraîner une altération de la qualité de l'eau. Aussi, il est indispensable qu'une eau froide non traitée soit disponible dans chaque logement pour les usages alimentaires (boissons, préparations des aliments). Avant d'installer un procédé de traitement complémentaire sur un réseau intérieur, il est nécessaire de vérifier son utilité au regard des caractéristiques de l'eau distribuée et des équipements à protéger. Une maintenance et un entretien adaptés régulier du dispositif de traitement sont par ailleurs indispensables pour réduire le risque de dégradation de la qualité de l'eau distribuée. »

Date de validation du rapport d'expertise collective par le groupe de travail et par le comité d'experts spécialisé : 4 septembre 2018.

9 Bibliographie

9.1 Publications

- 4MS. 2016. Procedure for the acceptance of metallic materials for PDW. Acceptance of Metallic Materials Used for Products in Contact with Drinking Water, 4 MS Common Approach. Part A – Procedure for the acceptance. Part B – 4MS Common Composition List. 2nd Revision 07.03.2016. https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/374/dokumente/4ms_approach_for_metallic_materials_part_a_2nd_revision.pdf.
- Abdel-Gaber, A. M., B. A. Abd-El-Nabey, E. Khamis et D. E. Abd-El-Khalek. 2008. "Investigation of fig leaf extract as a novel environmentally friendly antiscalent for CaCO₃ calcareous deposits." *Desalination* 230 (1-3):314-328. doi: 10.1016/j.desal.2007.12.005.
- Abdel-Gaber, A. M., B. A. Abd-El-Nabey, E. Khamis et D. E. Abd-El-Khalek. 2011. "A natural extract as scale and corrosion inhibitor for steel surface in brine solution." *Desalination* 278 (1-3):337-342. doi: 10.1016/j.desal.2011.05.048.
- Abdel-Gaber, A. M., B. A. Abd-El-Nabey, E. Khamis, H. Abd-El-Rhmann, H. Aglan et A. Ludwick. 2012. "Green anti-scalent for cooling water systems." *International Journal of Electrochemical Science* 7 (12):11930-11940.
- Abouali, E., O. Jean et J. Lédion. 1996. "Influence du cuivre et du zinc sur le pouvoir entartrant de l'eau." *Journal européen d'hydrologie* 27 (2):109-126.
- Afssa. 2009. Lignes directrices pour l'évaluation des résines échangeuses d'ions utilisées pour le traitement d'eau destinée à la consommation humaine -saisines 2006-SA-0286 et 2006-SA-0350, 60pp, décembre 2009.
- Alimi, F., M. M. Tlili, M. Ben Amor, G. Maurin et C. Gabrielli. 2009. "Effect of magnetic water treatment on calcium carbonate precipitation: Influence of the pipe material." *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 48 (8):1327-1332. doi: 10.1016/j.cep.2009.06.008.
- Alimi, F., M. M. Tlili, C. Gabrielli, G. Maurin et M. Ben Amor. 2006. "Effect of a magnetic water treatment on homogeneous and heterogeneous precipitation of calcium carbonate." *Water Research* 40 (10):1941-1950. doi: 10.1016/j.watres.2006.03.013.
- Ananeva, E. A., E. A. Mesyats et V. V. Sergievskii. 2017. "Crystallization of calcium carbonate with the filtration of aqueous solutions through a microporous membrane." *Russian Journal of Physical Chemistry A* 91 (11):2121-2123. doi: 10.1134/S0036024417100041.
- Anses. 2011a. Avis du 3 novembre 2011 relatif à la demande d'autorisation de mise en œuvre d'une unité de dessalement par technique d'osmose inverse pour l'approvisionnement en eau destinée à la consommation humaine de l'île Royale (département de Guyane). Saisine 2011-SA-0083. <https://www.anses.fr/fr/system/files/EAUX2011sa0083.pdf>
- Anses. 2011b. Étude de l'alimentation totale française 2 (EAT 2). Tome 1. Contaminants inorganiques, minéraux, polluants organiques persistants, mycotoxines, phyto-estrogènes.
- Anses. 2014. Avis de l'Anses relatif à la demande de renouvellement d'agrément des résines échangeuses de cations « LEWATIT® CNP P », « LEWATIT® CNP C », « LEWATIT® S 8227 » sous forme hydronium (H⁺) et « LEWATIT® S 8229 » sous forme mixte hydronium / sodium (H⁺/Na⁺) pour le traitement d'eau destinée à la consommation humaine. 2013-SA-0135. <https://www.anses.fr/fr/system/files/EAUX2013sa0135.pdf>.
- Anses. 2015. Avis du 16 décembre 2015 relatif à la demande d'autorisation exceptionnelle de prélever l'eau d'une prise d'eau de mer, pour la production d'eau destinée à la consommation humaine (usine de Pamandzi, Mayotte). Saisine n° 2015-SA-0116. <https://www.anses.fr/fr/system/files/EAUX2015SA0116.pdf>.
- Anses. 2016a. "AVIS et RAPPORTS de l'Anses relatifs à l'actualisation des repères du PNNS : élaboration des références nutritionnelles <https://www.anses.fr/fr/system/files/NUT2012SA0103Ra-2.pdf>."
- Anses. 2016b. "AVIS et RAPPORTS de l'Anses relatifs à l'actualisation des repères du PNNS : révision des repères de consommations alimentaires. 2012-SA-0103 <https://www.anses.fr/fr/system/files/NUT2012SA0103Ra-1.pdf>."

- Anses. 2017a. "AVIS et RAPPORT de l'Anses relatif au traitement des eaux destinées à la consommation humaine par des orthophosphates pour limiter la dissolution du plomb (cf page 68 du rapport paier ou p 92 du rapport en ligne)
<https://www.anses.fr/fr/system/files/EAUX2015SA0094Ra.pdf> ".
- Anses. 2017b. Avis révisé du 19 mai 2017 relatif au procédé de décarbonatation électrolytique « ERCA² ECO » utilisé pour le traitement des eaux destinées à la consommation humaine. Saisine n° 2016-SA-0038.
<https://www.anses.fr/fr/system/files/EAUX2016SA0038.pdf>
- Anses. 2017c. Étude individuelle nationale des consommations alimentaires 3 (INCA 3). Avis et rapport d'expertise. 2014-SA-0234.
- Aquafluence. 2008. Etude relative aux dispositions spécifiques à fixer pour les produits et procédés de traitement des eaux destinées à la consommation humaine.
- ASTEE. 2006. La réglementation et les traitements des eaux destinées à la consommation humaine, 474 pp.
- Ba, L. 2018. "L'eau adoucie arrive dans les Hauts-de-Seine. 13 juin 2018. ." *Les Echos Entreprises & collectivités*.
- Bai, Y., X. J. Guo, Y. Z. Li et T. Huang. 2017. "Experimental and visual research on the microbial induced carbonate precipitation by *Pseudomonas aeruginosa*." *AMB Express* 7 (1). doi: 10.1186/s13568-017-0358-5.
- Baker, John S. et Simon J. Judd. 1996. "Magnetic amelioration of scale formation." *Water Research* 30 (2):247-260. doi: [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(95\)00184-0](https://doi.org/10.1016/0043-1354(95)00184-0).
- Barrett, R. A. et S. A. Parsons. 1998. "The influence of magnetic fields on calcium carbonate precipitation." *Water Research* 32 (3):609-612. doi: 10.1016/S0043-1354(97)00277-7.
- Baruch J.O. 2018. "Eaux de refroidissement. Tartre ou corrosion, faut-il choisir ?" *L'eau, l'industrie, les nuisances*.
- Batté, M., B. M. R. Appenzeller, D. Grandjean, S. Fass, V. Gauthier, F. Jorand, L. Mathieu, M. Boualam, S. Saby et J. C. Block. 2003. "Biofilms in drinking water distribution systems." *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* 2 (2-4):147-168.
- Belarbi, Z., J. Gamby, L. Makhloufi, B. Sotta et B. Tribollet. 2014. "Inhibition of calcium carbonate precipitation by aqueous extract of *Paronychia argentea*." *Journal of Crystal Growth* 386:208-214. doi: 10.1016/j.jcrysgro.2013.09.048.
- Benslimane, S., H. Perrot, R. Bennezar et K. E. Bouhidel. 2016. "Thermodynamic study of Zn²⁺ + inhibition properties and mechanism on calcium carbonate precipitation by chemical and electrochemical methods." *Desalination* 398:114-120. doi: 10.1016/j.desal.2016.07.013.
- Benzerara, K., F. Skouri-Panet, J. Li, C. Féraud, M. Gugger, T. Laurent, E. Couradeau, M. Ragon, J. Cosmidis, N. Menguy, I. Margaret-Oliver, R. Tavera, P. López-García et D. Moreira. 2014. "Intracellular Calcium carbonate biomineralization is widespread in cyanobacteria." *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 111 (30):10933-10938. doi: 10.1073/pnas.1403510111.
- Canto, A. 2018. "Le Sedif investit pour éliminer calcaire, chlore et micropolluants." *Actu Environnement*.
- Catling, L. A., I. Abubakar, I. R. Lake, L. Swift et P. R. Hunter. 2008. "A systematic review of analytical observational studies investigating the association between cardiovascular disease and drinking water hardness." *Journal of Water and Health* 6 (4):433-442. doi: 10.2166/wh.2008.054.
- Cerecedo, Luis M., Cesar Dopazo et Rafael Gomez-Lus. 2018. "Water disinfection by hydrodynamic cavitation in a rotor-stator device." *Ultrasonics Sonochemistry* 48:71-78. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.05.015>.
- Chao, Y., O. Horner, P. Vallée, F. Meneau, O. Alos-Ramos, F. Hui, M. Turmine, H. Perrot et J. Lédion. 2014. "In situ probing calcium carbonate formation by combining fast controlled precipitation method and small-angle x-ray scattering." *Langmuir* 30 (12):3303-3309. doi: 10.1021/la500202g.
- Chao, Yanjia, Olivier Horner, Franck Hui, Jean Lédion et Hubert Perrot. 2014. "Direct detection of calcium carbonate scaling via a pre-calcified sensitive area of a quartz crystal microbalance." *Desalination* 352:103-108. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2014.08.004>.
- Charpentier, T. V. J., A. Neville, S. Baudin, M. J. Smith, M. Euvrard, A. Bell, C. Wang et R. Barker. 2015. "Liquid infused porous surfaces for mineral fouling mitigation." *Journal of Colloid and Interface Science* 444:81-86. doi: 10.1016/j.jcis.2014.12.043.

- Chibowski, Emil, Lucyna Hołysz et Aleksandra Szcześ. 2003. "Adhesion of in situ precipitated calcium carbonate in the presence and absence of magnetic field in quiescent conditions on different solid surfaces." *Water Research* 37 (19):4685-4692. doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.07.001>.
- Cho, Y. I., C. Fan et B. G. Choi. 1998. "Use of electronic anti-fouling technology with filtration to prevent fouling in a heat exchanger." *International Journal of Heat and Mass Transfer* 41 (19):2961-2966. doi: 10.1016/S0017-9310(98)00011-8.
- CI Eau. 2016. Les français et l'eau. Baromètre 20ème édition. Enquête nationale 2016. Centre d'Information de l'Eau.
- Coetzee, P. P., M. Yacoby et S. Howell. 1996. "The role of zinc in magnetic and other physical water treatment methods for the prevention of scale." *Water SA* 22 (4):319-326.
- CSTB. 2004. Réseaux d'eau destinée à la consommation humaine à l'intérieur des bâtiments. Partie 1 Guide technique de conception et de mise en œuvre.
- CSTB. 2005. Réseaux d'eau destinée à la consommation humaine à l'intérieur des bâtiments. Partie 2 Guide technique de maintenance.
- CSTB. 2011. Guide Pratique. Procédés de taritement des eaux à l'intérieur des bâtiments - Eau froide et eau chaude sanitaires - Eaux de chauffage et de refroidissement.
- Dalas, E. 2001. "The effect of ultrasonic field on calcium carbonate scale formation." *Journal of Crystal Growth* 222 (1):287-292. doi: [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(00\)00895-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(00)00895-2).
- Dalas, E., A. Chalias, D. Gatos et K. Barlos. 2006. "The inhibition of calcium carbonate crystal growth by the cysteine-rich Mdm2 peptide." *Journal of Colloid and Interface Science* 300 (2):536-542. doi: 10.1016/j.jcis.2006.04.003.
- Dalas, E. et P. G. Koutsoukos. 1989. "The effect of magnetic fields on calcium carbonate scale formation." *Journal of Crystal Growth* 96 (4):802-806. doi: 10.1016/0022-0248(89)90640-4.
- De Beer, D., R. Srinivasan et P. S. Stewart. 1994. "Direct measurement of chlorine penetration into biofilms during disinfection." *Applied and Environmental Microbiology* 60 (12):4339-4344.
- De Dardel, F. 2015. "Échange d'ions Principes de base." *Techniques de l'ingénieur Opérations unitaires : extractions fluide/fluide et fluide/solide* base documentaire : TIB332DUO (Techniques de l'ingénieur. ref. article : j2783).
- Demadis, K. D., E. Neofotistou, E. Mavredaki, M. Tsiknakis, E. M. Sarigiannidou et S. D. Katarachia. 2005. "Inorganic foulants in membrane systems: Chemical control strategies and the contribution of "green chemistry"." *Desalination* 179 (1-3 SPEC. ISS.):281-295. doi: 10.1016/j.desal.2004.11.074.
- Deng, Hua, Xiu-Mei Wang, Chang Du, Xing-Can Shen et Fu-Zhai Cui. 2012. "Combined effect of ion concentration and functional groups on surface chemistry modulated CaCO₃ crystallization." *CrystEngComm* 14 (20):6647-6653. doi: 10.1039/C2CE25731A.
- DGS. 2016. La qualité de l'eau du robinet en France. Données 2013.
- Drak, A., K. Glucina, M. Busch, D. Hasson, J. M. Laïne et R. Semiat. 2000. "Laboratory technique for predicting the scaling propensity of RO feed waters." *Desalination* 132 (1-3):233-242.
- Dular, Matevž, Tjaša Griessler-Bulc, Ion Gutierrez-Aguirre, Ester Heath, Tina Kosjek, Aleksandra Krivograd Klemenčič, Martina Oder, Martin Petkovšek, Nejc Rački, Maja Ravnikar, Andrej Šarc, Brane Širok, Mojca Zupanc, Miha Žitnik et Boris Kompare. 2016. "Use of hydrodynamic cavitation in (waste)water treatment." *Ultrasonics Sonochemistry* 29:577-588. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.10.010>.
- Dupraz, C., R. P. Reid, O. Braissant, A. W. Decho, R. S. Norman et P. T. Visscher. 2009. "Processes of carbonate precipitation in modern microbial mats." *Earth-Science Reviews* 96 (3):141-162. doi: 10.1016/j.earscirev.2008.10.005.
- Euvrard, M., A. Martinod et A. Neville. 2011. "Effects of carboxylic polyelectrolytes on the growth of calcium carbonate." *Journal of Crystal Growth* 317 (1):70-78. doi: 10.1016/j.jcrysgro.2011.01.006.
- Fish, K. E., R. Collins, N. H. Green, R. L. Sharpe, I. Douterelo, A. M. Osborn et J. B. Boxall. 2015. "Characterisation of the physical composition and microbial community structure of biofilms within a model full-scale drinking water distribution system." *PLoS ONE* 10 (2). doi: 10.1371/journal.pone.0115824.
- Flemming, H. C. et G.G. Geesey. 1990. "Biofouling and Biocorrosion in Industrial Water Systems." International Workshop on Industrial Biofouling and Biocorrosion, Stuttgart, Septembre 13–14, 1990.

- Flemming, H. C., J. Wingender, U. Szewzyk, P. Steinberg, S. A. Rice et S. Kjelleberg. 2016. "Biofilms: An emergent form of bacterial life." *Nature Reviews Microbiology* 14 (9):563-575. doi: 10.1038/nrmicro.2016.94.
- Gabrielli, C., R. Jaouhari, G. Maurin et M. Keddam. 2001. "Magnetic water treatment for scale prevention." *Water Research* 35 (13):3249-3259. doi: 10.1016/S0043-1354(01)00010-0.
- Gabrielli, C., M. Keddam, A. Khalil, G. Maurin, H. Perrot, R. Rosset et M. Zidoune. 1998. "Quartz crystal microbalance investigation of electrochemical calcium carbonate scaling." *Journal of the Electrochemical Society* 145 (7):2386-2396.
- Gabrielli, C., H. Perrot, P. Rousseau, A. Belghazi, T. Chevrot, J. M. Colin et C. Simonet. 2005. "Heated quartz microbalance to study thermally deposited calcareous scale." *Review of Scientific Instruments* 76 (12):124102. doi: 10.1063/1.2126573.
- Gaines, W. A., B. R. Kim, A. R. Drews, C. Bailey, T. Loch et S. Frenette. 2007. "Controlling cooling tower water quality by hydrodynamic cavitation." *ASHRAE Transactions*.
- Gamby, J., Z. Belarbi, L. Chaal, F. Guenole Chaussec, L. Makhloufi, B. Saidani, B. Tribollet et B. Sotta. 2013. Procédé de fabrication de produit antitartre, Patent WO2013132193 A1.
- Gauthier, G., Y. Chao, O. Horner, O. Alos-Ramos, F. Hui, J. Lédion et H. Perrot. 2012. "Application of the Fast Controlled Precipitation method to assess the scale-forming ability of raw river waters." *Desalination* 299:89-95. doi: 10.1016/j.desal.2012.05.027.
- Gebauer, D., A. Völkel et H. Cölfen. 2008. "Stable prenucleation calcium carbonate clusters." *Science* 322 (5909):1819-1822. doi: 10.1126/science.1164271.
- Ghizellaoui, S. et M. Euvrard. 2008. "Assessing the effect of zinc on the crystallization of calcium carbonate." *Desalination* 220 (1-3):394-402. doi: 10.1016/j.desal.2007.02.044.
- Ghizellaoui, S., M. Euvrard, J. Ledion et A. Chibani. 2007. "Inhibition of scaling in the presence of copper and zinc by various chemical processes." *Desalination* 206 (1-3):185-197. doi: 10.1016/j.desal.2006.02.066.
- Gianfredi, V., N. L. Bragazzi, D. Nucci, M. Villarini et M. Moretti. 2017. "Cardiovascular diseases and hard drinking waters: Implications from a systematic review with meta-analysis of case-control studies." *Journal of Water and Health* 15 (1):31-40. doi: 10.2166/wh.2016.131.
- Girasa, W. ; De Wispelaere, M. 2004. "Polyaspartate, an New Alternative for the Conditioning of Cooling Water." 14th International Conference on the Properties of Water and Steam, Kyoto, Japan, Aug 29–Sep 3, 2004.
- Glasner, A. et D. Weiss. 1980. "The crystallization of calcite from aqueous solutions and the role of zinc and magnesium ions-I. Precipitation of calcite in the presence of Zn²⁺ ions." *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 42 (5):655-663. doi: 10.1016/0022-1902(80)80210-7.
- Godart, H. 2000. "Eaux de distribution. Traitements spécifiques." *Techniques de l'ingénieur Gestion de l'eau* base documentaire : TIB234DUO (Techniques de l'ingénieur. ref. article : c5201).
- Goncalves da Silva, E. 2015. "Modélisation et simulation de la cavitation." Institut PPrime - ISAE ENSMA.
- Gosselin, F. , L. Mathieu, J.C. Block, C. Carteret, H. Muhr et F.P.A. Jorand. 2018. "Assessment of an anti-scale low-frequency electromagnetic field device on drinking water biofilms. Submitted to Biofouling. Article soumis en janvier 2018." *Biofouling*.
- Gosselin, F., L. Mathieu, C. Carteret, J.C. Block et F.P.A Jorand. 2015. "Assessment of low magnetic electric fields on drinking water biofilms." IWA Specialized Conference. Biofilms in drinking water systems - From treatment to tap. 23. – 26. August 2015, Arosa (Switzerland).
- Grandjean, D., S. Fass, D. Tozza, J. Cavard, V. Lahoussine, S. Saby, H. Guilloteau et J. C. Block. 2005. "Coliform culturability in over- versus undersaturated drinking waters." *Water Research* 39 (9):1878-1886. doi: 10.1016/j.watres.2005.03.012.
- Grinthal, A. et J. Aizenberg. 2014. "Mobile interfaces: Liquids as a perfect structural material for multifunctional, antifouling surfaces." *Chemistry of Materials* 26 (1):698-708. doi: 10.1021/cm402364d.
- Guo, W., H. Ma, F. Li, Z. Jin, J. Li, F. Ma et C. Wang. 2013. "Citrobacter sp. strain GW-M Mediates the Coexistence of Carbonate Minerals with Various Morphologies." *Geomicrobiology Journal* 30 (8):749-757. doi: 10.1080/01490451.2013.769650.

- Hammes, F., N. Boon, J. De Villiers, W. Verstraete et S. D. Siciliano. 2003. "Strain-specific ureolytic microbial calcium carbonate precipitation." *Applied and Environmental Microbiology* 69 (8):4901-4909. doi: 10.1128/AEM.69.8.4901-4909.2003.
- Han, J., B. Lian et H. Ling. 2013. "Induction of Calcium Carbonate by *Bacillus cereus*." *Geomicrobiology Journal* 30 (8):682-689. doi: 10.1080/01490451.2012.758194.
- Hasson, D., H. Shemer et A. Sher. 2011. "State of the art of friendly "green" scale control inhibitors: A review article." *Industrial and Engineering Chemistry Research* 50 (12):7601-7607. doi: 10.1021/ie200370v.
- He, M., E. Forsberg, Y. Wang et Y. Han. 2005. "Ultrasonication-assisted synthesis of calcium carbonate nanoparticles." *Chemical Engineering Communications* 192 (10-12):1468-1481. doi: 10.1080/009864490896025.
- Heath, D., B. Širok, M. Hocevar et B. Pecnik. 2013. "The use of the cavitation effect in the mitigation of CaCO₃ Deposits." *Strojniski Vestnik/Journal of Mechanical Engineering* 59 (4):203-215. doi: 10.5545/sv-jme.2012.732.
- Higashitani, Ko, Akiko Kage, Shinichi Katamura, Katsunori Imai et Shintaro Hatade. 1993. "Effects of a Magnetic Field on the Formation of CaCO₃ Particles." *Journal of Colloid and Interface Science* 156 (1):90-95. doi: <https://doi.org/10.1006/jcis.1993.1085>.
- Hoch, A. R., M. M. Reddy et G. R. Aiken. 2000. "Calcite crystal growth inhibition by humic substances with emphasis on hydrophobic acids from the Florida Everglades." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64 (1):61-72. doi: 10.1016/S0016-7037(99)00179-9.
- Hort, C., Martin Dominguez, A., Rabut, C. and Roques, H. . 1995. "Contribution to the Study of Scaling Phenomena. 2nd Part: The Kinetics of Crystal Growth." *Tribune de l'eau* 48:31-46.
- HYDREOS. 2014. Procédés non conventionnels pour limiter la formation des dépôts, biofilms et entartrage dans les canalisations d'eau.
- INRS. 2002. Fiche toxicologique n°75. Zinc et composés minéraux.
- Isselin, J. C., A. P. Alloncle, D. Dufresne et M. Autric. 1997. "Comportement d'une bulle de cavitation à proximité d'une paroi solide. Contribution à l'étude du mécanisme d'érosion." *La Houille Blanche* (6):29-33.
- Johannsen, F. R. 2003. "Toxicological profile of carboxymethyl inulin." *Food and Chemical Toxicology* 41 (1):49-59. doi: [https://doi.org/10.1016/S0278-6915\(02\)00213-2](https://doi.org/10.1016/S0278-6915(02)00213-2).
- Juhna, T., D. Birzniece et J. Rubulis. 2007. "Effect of phosphorus on survival of *Escherichia coli* in drinking water biofilms." *Applied and Environmental Microbiology* 73 (11):3755-3758. doi: 10.1128/AEM.00313-07.
- Katz, J.L., M.R. Reick, R.E. Herzog et K.I. Parsiegla. 1993. "Calcite growth inhibition by iron." *Langmuir* 9 (5):1423-1430. doi: 10.1021/la00029a043.
- Ketrane, R., B. Saidani, O. Gil, L. Leleyter et F. Baraud. 2009. "Efficiency of five scale inhibitors on calcium carbonate precipitation from hard water: Effect of temperature and concentration." *Desalination* 249 (3):1397-1404. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2009.06.013>.
- Khormali, A., D.G. Petrakov et Y.G. Shcherbakov. 2014. "An In-depth Study of Calcium Carbonate Scale Formation and Inhibition." *Iranian Journal of Oil & Gas Science and Technology* 3 (4):67-77. doi: 10.22050/ijogst.2014.7523.
- Kirboga, S. et M. Öner. 2013. "Application of experimental design for the precipitation of calcium carbonate in the presence of biopolymer." *Powder Technology* 249:95-104. doi: 10.1016/j.powtec.2013.07.015.
- Kumar, T., S. Vishwanatham et S. S. Kundu. 2010. "A laboratory study on pteroyl-l-glutamic acid as a scale prevention inhibitor of calcium carbonate in aqueous solution of synthetic produced water." *Journal of Petroleum Science and Engineering* 71 (1-2):1-7. doi: 10.1016/j.petrol.2009.11.014.
- Kunz, P.M. et I. Sommer. 2008. Tests on zinc release from a sacrificial anode system as a function of the water hardness, temperature and ph-value. Institut für Biologische Verfahrenstechnik.
- Lahaye, G. 2013. "Le syndicat de la Vauvage se dote d'une usine anti-tartre. TSM numéro 6."
- Lahaye, G. 2017. "De l'eau adoucie pour l'Ouest parisien. Le syndicat de la Vauvage se dote d'une usine anti-tartre. 31 mars 2017." *Environnement Magazine*.
- Lawrence, D.J. 1984. Evaluation of commercial magnetic descalers. In *Technical Report - United States Army Corps of Engineers, Construction Engineering Research Labora.*

- Lédion, J. 2010. *Formation "L'entartrage par les eaux naturelles ou industrielles. 1 -2 Généralités (mécanismes)". Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers (Paris).*
- Lédion, J., J. Baron et P. Leroy. 2000. "Principle and efficiency of physical anti-scaling treatments." *Techniques - Sciences - Methodes* (6):88-105.
- Lédion, J. et P. Biériot. 2013. "Inhibiteurs de corrosion dans le traitement des circuits d'eau." *Techniques de l'ingénieur Méthodes de prévention et lutte contre la corrosion* base documentaire : TIB374DUO (ref. article : cor1000).
- Lee, Ok-Hwan, Boo-Yong Lee, Junsoo Lee, Hee-Bong Lee, Jong-Youn Son, Cheon-Seok Park, Kalidas Shetty et Young-Cheul Kim. 2009. "Assessment of phenolics-enriched extract and fractions of olive leaves and their antioxidant activities." *Bioresource Technology* 100 (23):6107-6113. doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.06.059>.
- Legrand, L. et P. Leroy. 1995. *Prévention de la corrosion et de l'entartrage dans les réseaux de distribution d'eau*. CIFEC.
- Legrand, L. et P. Leroy. 1979. "Comportement des suspensions aqueuses de carbonate de calcium." *La Technique de l'Eau* 394:p 19-25.
- Legrand, L., G. Poirier et P. Leroy. 1991. *Les équilibres carboniques et l'équilibre calcocarbonique dans les eaux naturelles*. Edition Eyrolles.
- Li, H., X. Huai, J. Cai et Liang S. 2009. "Experimental research on antiscaling and scale removal by ultrasonic cavitation." *Journal of Thermal Science* 18 (1):65-73.
- Li, X., D. L. Chopp, W. A. Russin, P. T. Brannon, M. R. Parsek et A. I. Packman. 2015. "Spatial patterns of carbonate biomineralization in biofilms." *Applied and Environmental Microbiology* 81 (21):7403-7410. doi: 10.1128/AEM.01585-15.
- Li, X., D. L. Chopp, W. A. Russin, P. T. Brannon, M. R. Parsek et A. I. Packman. 2016. "In situ biomineralization and particle deposition distinctively mediate biofilm susceptibility to chlorine." *Applied and Environmental Microbiology* 82 (10):2886-2892. doi: 10.1128/AEM.03954-15.
- Lisitsin, D., Q. Yang, D. Hasson et R. Semiat. 2005. "Inhibition of CaCO_a scaling on RO membranes by trace amounts of zinc ions." *Desalination* 183 (1-3):289-300. doi: 10.1016/j.desal.2005.10.002.
- Liu, D., W. Dong, F. Li, F. Hui et J. Lédion. 2012. "Comparative performance of polyepoxysuccinic acid and polyaspartic acid on scaling inhibition by static and rapid controlled precipitation methods." *Desalination* 304:1-10. doi: 10.1016/j.desal.2012.07.032.
- López-Sandoval, E., C. Vázquez-López, B. E. Zendejas-Leal, G. Ramos, E. San Martín-Martínez, N. Muñoz Aguirre et E. Reguera. 2007. "Calcium carbonate scale inhibition using the "allotropic cell" device." *Desalination* 217 (1-3):85-92. doi: 10.1016/j.desal.2007.02.007.
- Lu, J., M. Pan et B. FU. 2011. "A novel antiscaling active and its use in cooling tower zero blowdown operation." International Water Conference. IWC-11-46.
- MacAdam, J. et S. A. Parsons. 2004. "Calcium carbonate scale formation and control." *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* 3 (2):159-169. doi: 10.1007/s11157-004-3849-1.
- MacAdam, J. et S. A. Parsons. 2009. "The effect of metal ions on calcium carbonate precipitation and scale formation." 1st International Conference on Sustainability in Energy and Buildings, SEB'09, Brighton.
- Maciejewska, Gabriela, Wiktor Zierkiewicz, Anna Adach, Maria Kopacz, Iwona Zapała, Ireneusz Bulik, Maria Cieślak-Golonka, Tomasz Grabowski et Joanna Wietrzyk. 2009. "Atypical calcium coordination number: Physicochemical study, cytotoxicity, DFT calculations and in silico pharmacokinetic characteristics of calcium caffeine." *Journal of Inorganic Biochemistry* 103 (9):1189-1195. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2009.05.010>.
- Madsen, H. E. Lundager. 1995. "Influence of magnetic field on the precipitation of some inorganic salts." *Journal of Crystal Growth* 152 (1):94-100. doi: [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(95\)00103-4](https://doi.org/10.1016/0022-0248(95)00103-4).
- Madsen, H.E. Lundager 2004. "Crystallization of calcium carbonate in magnetic field in ordinary and heavy water." *Journal of Crystal Growth* 267 (1):251-255. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2004.03.051>.
- Malkaj, P., J. Kanakis et E. Dalas. 2004. "The effect of leucine on the crystal growth of calcium carbonate." *Journal of Crystal Growth* 266 (4):533-538. doi: 10.1016/j.jcrysgr.2004.02.114.
- Manoli, F. et E. Dalas. 2001. "Calcium carbonate crystallization in the presence of glutamic acid." *Journal of Crystal Growth* 222 (1-2):293-297. doi: 10.1016/S0022-0248(00)00893-9.

- Martinod, A., A. Neville, M. Euvrad et K. Sorbie. 2009. "Electrodeposition of a calcareous layer: Effects of green inhibitors." *Chemical Engineering Science* 64 (10):2413-2421. doi: 10.1016/j.ces.2009.01.024.
- Martiny, A. C., T. M. Jørgensen, H. Jø Albrechtsen, E. Arvin et S. Molin. 2003. "Long-Term Succession of Structure and Diversity of a Biofilm Formed in a Model Drinking Water Distribution System." *Applied and Environmental Microbiology* 69 (11):6899-6907. doi: 10.1128/AEM.69.11.6899-6907.2003.
- McCartney, E. R. et A. E. Alexander. 1958. "The effect of additives upon the process of crystallization. I. Crystallization of calcium sulfate." *Journal of Colloid Science* 13 (4):383-396.
- Medrano, M. , J. P. Franc, M. Mohan, C. Pellone, P.J. Zermatten et F. Ayela. 2010. *Cavitation in microchannels*.
- Meyer, H. J. 1984. "The influence of impurities on the growth rate of calcite." *Journal of Crystal Growth* 66 (3):639-646. doi: 10.1016/0022-0248(84)90164-7.
- Mihai, M., D. Turtoi, C. Mateescu et I. Chilibon. 2009. "Calcium carbonate synthesis in ultrasonic field." *Revista De Chimie* 60 (6):p. 626-631.
- Miksic, B.A., M.A. Kharshan et A.Y. Furman. 2005. "Vapor corrosion and scale inhibitors formulated from biodegradable and renewable raw materials." European Symposium on Corrosion Inhibitors (10 SEIC), Ferrara, Italy.
- Mohn, H. et S. Stene-Johansen. 2000. NIVA. Norwegian Institute for Water Research. An evaluation of a novel test method for anti-scale devices - A case study for Sauherad, Norway.
- Moran, F. 2006. "Inhibiteurs de corrosion et d'entartrage. Biocides." (Techniques de l'ingénieur. ref. article : w9010).
- Mubenga, S. 1993. "The role of zinc in physical water treatment for prevention of scale. MSc Thesis. Thèse de l'université de Rand Afrikaans".
- NACE. 2016. TM0374-2016, Laboratory Screening Tests to Determine the Ability of Scale Inhibitors to Prevent the Precipitation of Calcium Sulfate and Calcium Carbonate from Solution (for Oil and Gas Production Systems), 21208-SG, ISBN: 1-57590-124-2
- Naghsh, M. et K. Shams. 2017. "Synthesis of a kaolin-based geopolymer using a novel fusion method and its application in effective water softening." *Applied Clay Science* 146:238-245. doi: 10.1016/j.clay.2017.06.008.
- NALCO. 2015. "Scale Control Trends and Advances. Bulletin B-346."
- Nishida, I. 2004. "Precipitation of calcium carbonate by ultrasonic irradiation." *Ultrasonics Sonochemistry* 11 (6):423-428. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2003.09.003>.
- Novak, J.A. 2005. "Cavitation and Bubble Formation in Water Distribution Systems.", Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University in partial fulfillment of the requirements.
- OIEau, WRc, KWR et IzVRS. 2016. Rapport de la Commission européenne "Materials coming into contact with drinking water at home. What to watch out for."
- Oppenheimer-Shaanan, Y., O. Sibony-Nevo, Z. Bloom-Ackermann, R. Suissa, N. Steinberg, E. Kartvelishvily, V. Brumfeld et I. Kolodkin-Gal. 2016. "Spatio-Temporal assembly of functional mineral scaffolds within microbial biofilms." *npj Biofilms and Microbiomes* 2. doi: 10.1038/npjbiofilms.2015.31.
- Pečnik, B., M. Hočevár, B. Širok et B. Bizjan. 2016. "Scale deposit removal by means of ultrasonic cavitation." *Wear* 356-357:45-52. doi: 10.1016/j.wear.2016.03.012.
- Perronet, P. 2017. "Décarbonatation collective, des bénéfiques pour tous : consommateurs, environnement et collectivités. Idéal Connaissances."
- Prévost, M., M. Besner, P. Laurent et P. Servais. 2013. "Emerging issues of biological stability in drinking water distribution systems. Chapitre 10." In D. Van Der Kooij & P. W. J. J. Van der Wielen (Eds.), *Microbial growth in drinking water supplies. Problems, Causes, Control and Research Needs* edited by IWA Publishing Elsevier., p 259-288.
- Qiang, X., Z. Sheng et H. Zhang. 2013. "Study on scale inhibition performances and interaction mechanism of modified collagen." *Desalination* 309:237-242. doi: 10.1016/j.desal.2012.10.025.
- Quan, Z., Y. Chen, X. Wang, C. Shi, Y. Liu et C. Ma. 2008. "Experimental study on scale inhibition performance of a green scale inhibitor polyaspartic acid." *Science in China, Series B: Chemistry* 51 (7):695-699. doi: 10.1007/s11426-008-0063-y.
- Ras, H. S. et S. Ghizellaoui. 2012. "Influence of copper and zinc on the power furring of encrusting water." Terragreen 2012: Clean Energy Solutions for Sustainable Environment, CESSE 2012, Beirut.

- Reddy, M. M. et A. R. Hoch. 2001. "Calcite crystal growth rate inhibition by polycarboxylic acids." *Journal of Colloid and Interface Science* 235 (2):365-370. doi: 10.1006/jcis.2000.7378.
- Rey-Brahmi, P. 2017. "De l'eau adoucie pour l'Ouest parisien. 31 mars 2017." *Environnement Magazine*.
- Rodier, J., B. Legube, N. Merlet et R. Brunet. 2009. *L'analyse de l'eau. 9ème édition. Chapitre 6*. Paris: Dunod.
- Salman, M. A., G. Al-Nuwaibit, M. Safar et A. Al-Mesri. 2015. "Performance of physical treatment method and different commercial antiscalants to control scaling deposition in desalination plant." *Desalination* 369:18-25. doi: 10.1016/j.desal.2015.04.023.
- Schock, M. R. 1990. "Causes of temporal variability of lead in domestic plumbing systems." *Environmental Monitoring and Assessment* 15 (1):59-82. doi: 10.1007/BF00454749.
- Schock, M. R., I. Wagner et R.J. Oliphant. 1996. Chapitre 4 "Corrosion and solubility of lead in drinking" du livre "Internal corrosion of water distribution systems water" (seconde édition). Denver, CO, USA : American Water Works Association.
- Schweinsberg, M., W. Hater et J. Verdes. 2003. "New stable biodegradable scale inhibitor formulations for cooling water: development and field tests." 64th International Water Conference, Pittsburgh, PA, Oct 19-23, 2003.
- Scott, L. 2012. "Reduced calcium carbonate scaling through turbulent physical conditioning." University of Wollongong. Australie.
- Sebastiani, F., S. L. P. Wolf, B. Born, T. Q. Luong, H. Cölfen, D. Gebauer et M. Havenith. 2017. "Water Dynamics from THz Spectroscopy Reveal the Locus of a Liquid-Liquid Binodal Limit in Aqueous CaCO₃ Solutions." *Angewandte Chemie - International Edition* 56 (2):490-495. doi: 10.1002/anie.201610554.
- Semiati, R., I. Sutzkover et D. Hasson. 2003. "Characterization of the effectiveness of silica anti-scalants." *Desalination* 159 (1):11-19. doi: 10.1016/S0011-9164(03)90041-5.
- Senet, S. 2018. "L'usine francilienne du Mont-Valérien adoucit son eau. 27 juin 2018." *Journal de l'environnement*.
- Silva-Castro, G. A., I. Uad, A. Rivadeneyra, J. I. Vilchez, D. Martín-Ramos, J. González-López et M. A. Rivadeneyra. 2013. "Carbonate Precipitation of Bacterial Strains Isolated from Sediments and Seawater: Formation Mechanisms." *Geomicrobiology Journal* 30 (9):840-850. doi: 10.1080/01490451.2013.777492.
- Simonič, M. et I. Ban. 2013. "The influence of electrogalvanic device on scaling." *Central European Journal of Chemistry* 11 (5):698-705. doi: 10.2478/s11532-013-0206-7.
- Skjevrak, I., V. Lund, K. Ormerod, A. Due et H. Herikstad. 2004. Biofilm in water pipelines; a potential source for off-flavours in the drinking water. In *Water Science and Technology*.
- Smothers, K.W., C.D. Curtiss, B.T. Gard, R.H. Strauss et V.F. Hock. 2001. "Construction Engineering Research Laboratory (CERL). U.S. Army Engineer Research and Development Center (ERDC), U.S. Army Corps of Engineers. Demonstration and Evaluation of Magnetic Descalers."
- Sousa, M. F. B., G. F. Barbosa, F. Signorelli et C. A. Bertran. 2017. "Anti-scaling properties of a SLIPS material prepared by silicon oil infusion in porous polyaniline obtained by electropolymerization." *Surface and Coatings Technology* 325:58-64. doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.06.038.
- Srinivasan, R., P. S. Stewart, T. Griebel, C. I. Chen et X. Xu. 1995. "Biofilm parameters influencing biocide efficacy." *Biotechnol Bioeng* 46 (6):553-60. doi: 10.1002/bit.260460608.
- Stevenson, F.J. 1994. "Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions, John Wiley & Sons, New York."
- Sun, S., D. Gebauer et H. Cölfen. 2017. "Alignment of Amorphous Iron Oxide Clusters: A Non-Classical Mechanism for Magnetite Formation." *Angewandte Chemie - International Edition* 56 (14):4042-4046. doi: 10.1002/anie.201610275.
- Sun, Y., W. Xiang et Y. Wang. 2009. "Study on polyepoxysuccinic acid reverse osmosis scale inhibitor." *Journal of Environmental Sciences* 21 (SUPPL. 1):S73-S75. doi: 10.1016/S1001-0742(09)60041-3.
- Takasaki, S., K.I. Parsieglä et J.L. Katz. 1994. "Calcite growth and the inhibiting effect of iron(III)." *Journal of Crystal Growth* 143 (3):261-268. doi: [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(94\)90066-3](https://doi.org/10.1016/0022-0248(94)90066-3).
- Tesler, A. B., P. Kim, S. Kolle, C. Howell, O. Ahanotu et J. Aizenberg. 2015. "Extremely durable biofouling-resistant metallic surfaces based on electrodeposited nanoporous tungstite films on steel." *Nature Communications* 6. doi: 10.1038/ncomms9649.

- Thombre, S. M. et B. D. Sarwade. 2005. "Synthesis and biodegradability of polyaspartic acid: A critical review." *Journal of Macromolecular Science - Pure and Applied Chemistry* 42 A (9):1299-1315. doi: 10.1080/10601320500189604.
- Tian, Z., H. Yu, L. Wang, M. Saleem, F. Ren, P. Ren, Y. Chen, R. Sun, Y. Sun et L. Huang. 2014. "Recent progress in the preparation of polyaniline nanostructures and their applications in anticorrosive coatings." *RSC Advances* 4 (54):28195-28208. doi: 10.1039/c4ra03146f.
- Tlili, M. M., M. Benamor, C. Gabrielli, H. Perrot et B. Tribollet. 2003. "Influence of the interfacial pH on electrochemical CaCO₃ precipitation." *Journal of the Electrochemical Society* 150 (11):C765-C771. doi: 10.1149/1.1613294.
- Trueba, A., S. García et F. M. Otero. 2014. "Mitigation of biofouling using electromagnetic fields in tubular heat exchangers-condensers cooled by seawater." *Biofouling* 30 (1):95-103. doi: 10.1080/08927014.2013.847926.
- Urion, E. et G. Lejeune. 1950. "Le rôle du zinc dans l'inhibition de l'entartrage. ." *L'Eau* 37(2), 23-28. .
- van der Kooij, D. 2013. "Legionella in drinking-water supplies. Chapitre 6. p143." In D. Van Der Kooij & P. W. J. J. Van der Wielen (Eds.), *Microbial growth in drinking water supplies. Problems, Causes, Control and Research Needs* p 127-175. : IWA Publishing Elsevier.
- Van der Kooij, D. et P.W.J.J. Van der Wielen. 2013. *Microbial growth in drinking water supplies. Problems, Causes, Control and Research Needs* : IWA Publishing.
- Verraest, D. L., J. A. Peters, H. Van Bekkum et G. M. Van Rosmalen. 1996. "Carboxymethyl inulin: A new inhibitor for calcium carbonate precipitation." *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society* 73 (1):55-62.
- Viloria, A., L. Castillo, J. A. Garcia, Carrasquero Ordaz et E. V. Torin. 2011. Process using Aloe for inhibiting scale, United States Patent US 8,039,421 B2. United States.
- Wada, N., K. Kanamura et T. Umegaki. 2001. "Effects of carboxylic acids on the crystallization of calcium carbonate." *Journal of Colloid and Interface Science* 233 (1):65-72. doi: 10.1006/jcis.2000.7215.
- Walder, G. et K. Leiter. 2003. US Patent # 6660167 B1. Method for precipitating or flocculating substances out of solutions.
- Wang, Y., A. J. Babchin, L. T. Chernyi, R. S. Chow et R. P. Sawatzky. 1997. "Rapid onset of calcium carbonate crystallization under the influence of a magnetic field." *Water Research* 31 (2):346-350. doi: 10.1016/S0043-1354(96)00243-6.
- Warren, L. A., P. A. Maurice, N. Parmar et F. G. Ferris. 2001. "Microbially mediated calcium carbonate precipitation: Implications for Interpreting calcite precipitation and for solid-phase capture of inorganic contaminants." *Geomicrobiology Journal* 18 (1):93-115. doi: 10.1080/01490450151079833.
- WHO. 2009. Calcium and magnesium in Drinking water. Public health significance.
- WHO. 2010. Hardness in drinking-water : background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality. Geneva : World Health Organization.
- Woodward, C. et E. A. Davidson. 1968. "Structure-function relationships of protein polysaccharide complexes: specific ion-binding properties." *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 60 (1):201-205.
- Wriecke, B. 2003. TZW. Studie "Trinkwasseraufbereiter" Stand der Technik auf dem Markt verfügbarer alternativer Anlagen zur Vermeidung bzw. Verminderung der Steinbildung im Warmwasserbereich. Étude « Conditionneur d'eau potable » Etat de l'art disponible sur le marché des investissements alternatifs pour prévenir ou réduire la formation de tartres dans la zone d'eau chaude.
- Xue, Z. et Y. Seo. 2012. "Comparison study of biofilm and detached biofilm susceptibility to chlorine and monochloramine disinfection."
- Yang, X. et G. Xu. 2011. "The influence of xanthan on the crystallization of calcium carbonate." *Journal of Crystal Growth* 314 (1):231-238. doi: 10.1016/j.jcrysgro.2010.11.158.
- Younes, A. A., H. H. El-Maghrabi et H. R. Ali. 2017. "Novel polyacrylamide-based solid scale inhibitor." *Journal of Hazardous Materials* 334:1-9. doi: 10.1016/j.jhazmat.2017.03.052.
- Zeppenfeld, K. 2010. "Prevention of CaCO₃ scale formation by trace amounts of copper (II) in comparison to zinc (II)." *Desalination* 252 (1-3):60-65. doi: 10.1016/j.desal.2009.10.025.

- Zhang, H., F. Wang, X. Jin et Y. Zhu. 2013. "A botanical polysaccharide extracted from abandoned corn stalks: Modification and evaluation of its scale inhibition and dispersion performance." *Desalination* 326:55-61. doi: 10.1016/j.desal.2013.07.015.
- Zidoune, Moussa. 1996. "Contribution a la connaissance des mecanismes d'entartrage par diverses methodes electrochimiques." <http://www.theses.fr/1996PA066445>.

9.2 Normes et certifications

- NF EN 896 (2013) Produits chimiques utilisés pour le traitement de l'eau destinée à la consommation humaine - Hydroxyde de sodium. AFNOR (indice de classement : T94-154).
- NF EN 899 (2009) Produits chimiques utilisés pour le traitement de l'eau destinée à la consommation humaine - Acide sulfurique. AFNOR (indice de classement : T94-200).
- NF EN 936 (2014) Produits chimiques utilisés pour le traitement de l'eau destinée à la consommation humaine - Dioxyde de carbone. AFNOR (indice de classement : T94-255).
- NF EN 974 Janvier 2004 Produits chimiques utilisés pour le traitement de l'eau destinée à la consommation humaine - Acide phosphorique. AFNOR (indice de classement : T94-201).
- NF EN 1197 (2014) Produits chimiques pour le traitement de l'eau destinée à la consommation humaine - Bis-dihydrogénophosphate de zinc en solution. AFNOR (indice de classement : T94-350).
- NF EN 1198 (2005) Produits chimiques utilisés pour le traitement de l'eau destinée à la consommation humaine - Dihydrogénophosphate de sodium. AFNOR (indice de classement : T94-351).
- NF EN 1199 (2005) Produits chimiques utilisés pour le traitement de l'eau destinée à la consommation humaine - Hydrogénophosphate de sodium. AFNOR (indice de classement : T94-352).
- NF EN 1200 (2005) Produits chimiques utilisés pour le traitement de l'eau destinée à la consommation humaine - Phosphate trisodique. AFNOR (indice de classement : T94-353).
- NF EN 1201 (2005) Produits chimiques utilisés pour le traitement de l'eau destinée à la consommation humaine - Dihydrogénophosphate de potassium. AFNOR (indice de classement : T94-354).
- NF EN 1202 (2005) Produits chimiques utilisés pour le traitement de l'eau destinée à la consommation humaine - Hydrogénophosphate de potassium. AFNOR (indice de classement : T94-355).
- NF EN 1203 (2005) Produits chimiques utilisés pour le traitement de l'eau destinée à la consommation humaine - Phosphate tripotassique. AFNOR (indice de classement : T94-356).
- NF EN 1208 (2005) Produits chimiques utilisés pour le traitement de l'eau destinée à la consommation humaine - Polyphosphate de sodium et de calcium. AFNOR (indice de classement : T94-361).
- NF EN 1209 (2004) Produits chimiques utilisés pour le traitement de l'eau destinée à la consommation humaine - Silicate de sodium. AFNOR (indice de classement : T94-362).
- NF EN 1210 (2005) Produits chimiques utilisés pour le traitement de l'eau destinée à la consommation humaine - Tripolyphosphate de sodium. AFNOR (indice de classement : T94-363).
- NF EN 1211 (2005) Produits chimiques utilisés pour le traitement de l'eau destinée à la consommation humaine - Tripolyphosphate de potassium. AFNOR (indice de classement : T94-364).
- NF EN 1212 (2005) Produits chimiques utilisés pour le traitement de l'eau destinée à la consommation humaine - Polyphosphate de sodium. AFNOR (indice de classement : T94-365).

- NF EN 1717 (2001) Protection contre la pollution de l'eau potable dans les réseaux intérieurs et exigences générales des dispositifs de protection contre la pollution par retour. AFNOR (indice de classement : P43-100).
- NF EN 12518 (2014) Produits chimiques pour le traitement de l'eau destinée à la consommation humaine – Chaux. AFNOR (indice de classement : T94-254).
- PR NF EN 12873-3 (2017) Influence sur l'eau des matériaux destinés à entrer en contact avec l'eau destinée à la consommation humaine - Influence de la migration - Partie 3 : méthode d'essai des résines adsorbantes et échangeuses d'ions
- NF EN 15039 (2014) Produits chimiques pour le traitement de l'eau destinée à la consommation humaine - Produits antitartre pour membranes - Acides polycarboxyliques et sels. AFNOR (indice de classement : T94-440).
- NF EN 15040 (2014) Produits chimiques pour le traitement de l'eau destinée à la consommation humaine - Produits antitartre pour membranes - Acides phosphoniques et sels. AFNOR (Indice de classement : T94-441).
- NF EN 15041 (2014) Produits chimiques pour le traitement de l'eau destinée à la consommation humaine - Produits antitartre pour membranes - Polyphosphates. AFNOR (Indice de classement : T94-442).
- NF EN 15161(2007) Équipement de traitement d'eau à l'intérieur des bâtiments - Mise en oeuvre, fonctionnement, entretien et réparation. AFNOR (indice de classement : P41-608).
- NF DTU 60.1 (2012) Plomberie sanitaire pour bâtiments. AFNOR (indice de classement : P40-201).
- NF X 50-110 (2003) Qualité en expertise – Prescriptions générales de compétence pour une expertise. AFNOR (indice de classement : X 50-110).
- DIN 38404-10 (2012) Méthodes normalisées allemandes pour l'analyse des eaux, des eaux résiduaires et des boues - Paramètres physiques et physicochimiques (groupe C) - Partie 10: Calcul de la saturation en calcite d'eau (C 10) - Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Physikalische und physikalisch-chemische Stoffkenngrößen (Gruppe C) - Teil 10: Berechnung der Calcitsättigung eines Wassers (C 10).
- DVGW W 510 (2004) Règle technique allemande « Dispositifs de conditionnement de l'eau pour la prévention de l'entartrage : exigences et essais ». Technische Regel « Kalkschutzgeräte zum Einsatz in Trinkwasser-Installationen; Anforderungen und Prüfungen ». DVGW Cert GmbH.
- DVGW W 512 (1996) Procédure d'essai allemande pour l'évaluation de l'efficacité des dispositifs de traitement de l'eau pour la réduction de l'entartrage. « Verfahren zur Beurteilung der Wirksamkeit von Wasserbehandlungsanlagen zur Verminderung von Steinbildung ». DVGW.

9.3 Législation et réglementation

Directive n° 80-778 du Conseil, du 15 juillet 1980, relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine Directive 98/83/CEE du Conseil du 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine.

Directive Européenne 80/778 abrogée

Règlement européen (UE) n°528/2012 du Parlement européen et du Conseil du 22 mai 2012 concernant la mise à disposition sur le marché et l'utilisation des produits biocides

Articles du Code de la Santé Publique : R. 1321-2, R. 1321-3, R. 1321-44, R. 1321-46, R.1321-48, R.1321-50, R.1321-53, R. 1321-54, R. 1321-55, R1321-57

Articles du Code de la Consommation : L. 121-1 et L. 212-1

Articles du Code de l'Environnement : L.522-1 à L522-17

Décret n°73-138 du 12 février 1973 portant application de la loi du 1^{er} août 1905 sur la répression des fraudes en ce qui concerne les produits chimiques dans l'alimentation humaine et les matériaux et objets au contact des denrées, produits et boissons destinés à l'alimentation de l'homme et des animaux ainsi que les procédés et produits utilisés pour le nettoyage de ces matériaux et objets.

- Décret abrogé n°89-3 du 3 janvier 1989 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine à l'exclusion des eaux minérales naturelles. NOR: SPSP8801764D.
- Décret n° 2001-1220 du 20 décembre 2001 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux minérales naturelles. NOR: MESX0100156D. JORF n°297 du 22 décembre 2001.
- Arrêté du 29 mai 1997 relatif aux matériaux et objets utilisés dans les installations fixes de production, de traitement et de distribution d'eau destinée à la consommation humaine modifié par les arrêtés du 24 juin 1998, 13 janvier 2000, 22 août 2002 et 16 septembre 2004 (publiés respectivement au Journal Officiel des 1er juin 1997, 25 août 1998, 21 janvier 2000, 3 septembre 2002 et du 23 octobre 2004) et du 8 septembre 1999. NOR: TASP9722602A
- Arrêté du 8 septembre 1999 pris pour l'application de l'article 11 du décret n°73-138 du 12 février 1973 modifié portant application de la loi du 1er août 1905 sur les fraudes et falsifications en ce qui concerne les procédés et les produits utilisés pour le nettoyage des matériaux et objets destinés à entrer en contact avec des denrées, produits et boissons pour l'alimentation de l'homme et des animaux.
- Arrêté du 4 novembre 2002 relatif aux modalités d'évaluation du potentiel de dissolution du plomb pris en application de l'article 36 du décret n° 2001-1220 du 20 décembre 2001 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux minérales naturelles.
- 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.
- Arrêté du 17 août 2007 relatif à la constitution du dossier de demande de mise sur le marché d'un produit ou d'un procédé de traitement d'eau destinée à la consommation humaine mentionné à l'article R.1321-50-IV du CSP modifié par l'arrêté du 4 juin 2009.
- Arrêté du 18 août 2009 relatif aux conditions d'habilitation des laboratoires en application de l'article R*. 1321-52 du code de la santé publique.
- Arrêté du 1er février 2010 relatif à la surveillance des légionelles dans les installations de production, de stockage et de distribution d'eau chaude sanitaire.
- Arrêté du 22 juin 2012 relatif aux conditions de mise sur le marché et de mise en œuvre des modules de filtration membranaire utilisés pour le traitement d'EDCH pris en application de l'article R. 1321-50 (I et II) du CSP.
- Arrêté du 9 octobre 2012 relatif aux conditions de mise sur le marché et d'emploi des réacteurs équipés de lampes à rayonnements ultraviolets utilisés pour le traitement d'EDCH pris en application de l'article R. 1321-50 (I et II) du CSP.
- Circulaire DGS/VS4 du 7 mai 1990 relative aux produits et procédés de traitement d'eau destinée à la consommation humaine. NOR : SPSP9001032C (JO du 26-05-1990).
- Circulaire DGS/VS4 n° 99/217 du 12 avril 1999 relative aux matériaux utilisés dans les installations fixes de distribution d'eaux destinées à la consommation humaine (publiée au Bulletin Officiel du ministère chargé de la santé n° 99/25).
- Circulaire DGS/VS4 n°2000-166 du 28 mars 2000 relative aux produits et procédés de traitement d'eau destinée à la consommation humaine. NOR : MESP0030113C (texte non paru au JO).
- Circulaire DGS/VS4 n° 2000/232 du 27 avril 2000 modifiant la circulaire DGS/VS4 n° 99/217 du 12 avril 1999 relative aux matériaux utilisés dans les installations fixes de distribution d'eaux destinées à la consommation humaine (publiée au Bulletin Officiel du ministère chargé de la santé n° 2000/18).
- Circulaire DGS/SD7A/2002/571 du 25 novembre 2002 relative aux modalités de vérification de la conformité sanitaire des matériaux constitutifs d'accessoires ou de sous-ensembles d'accessoires, constitués d'éléments organiques entrant au contact d'eau destinée à la consommation humaine.

Circulaire n° 2004-557 DGS/SD 7 A du 25 novembre 2004 relative aux mesures correctives à mettre en œuvre pour réduire la dissolution du plomb dans l'eau destinée à la consommation humaine. NOR : SANP0430628C (texte non paru au Journal officiel).

Circulaire N° DGS/7A/2006/127 du 16 mars 2006 relative aux procédés de traitement d'EDCH, à l'exclusion d'eau minérale naturelle et d'eau de source, mettant en œuvre des supports de filtration recouverts d'oxydes métalliques.

Circulaire DGS/SD7A/2006/370 du 21 août 2006 relative aux preuves de conformité sanitaire des matériaux et produits finis organiques renforcés par des fibres, entrant au contact d'eau destinée à la consommation humaine, à l'exclusion d'eau minérale naturelle (publiée au Bulletin Officiel du ministère chargé de la santé n° 2002/52).

9.4 Sites internet

<https://www.actu-environnement.com/ae/news/eau-traitement-usine-sedif-calcaire-chlore-micropolluants-30626.php4> consulté le 09/02/2018.

www.adoucilo.fr/ consulté le 09/08/2017.

www.aquabion-distribution.com/ consulté le 08/08/2017.

<https://aguagreen.eu/fr/adoucisseurs/anticorrosion-antitartre/> consulté le 08/08/2017.

www.alcau.com/ consulté le 07/08/2017.

www.biofluides.com/ consulté le 07/11/2017.

<https://www.bricoman.fr/antitartre-multifonctions-metr-o.html> consulté le 07/11/2017.

<http://www.bwt.fr/fr/produits/particuliers/Eau-domestique/protection-antitartre/Pages/default.aspx> consulté le 07/08/2017.

<https://www.comapwt.com/> consulté le 07/09/2017.

<http://www.cataleco.fr/> consulté le 15/03/2017.

www.ginger-cebtp.com/ consulté le 15/12/2017.

<https://www.cyclone.fr/boutique/outillage-quincaillerie/divers/> consulté le 08/08/2017.

www.eau-entreprises.org/ consulté le 15/09/2017

<https://www.europaz.fr/> consulté le 15/05/2017

<https://echa.europa.eu/information-on-chemicals/biocidal-active-substances> consulté le 1/02/2018.

<https://www.ecobulles.com/> consulté le 25/01/2018.

www.edya.fr/ consulté le 07/08/2017.

www.efinode.com/ consulté le 07/09/2017.

www.eurofiltreaux.com/ consulté le 07/08/2017.

<https://www.eurofins.fr/environnement/analyses/expertises/alimentarit%C3%A9-des-mat%C3%A9riaux/> consulté le 28/01/2018.

www.expertima.fr/ consulté le 08/08/2017.

www.ewo-france.com/ consulté le 09/08/2017.

<https://www.gemka.fr/> consulté le 08/08/2017.

<https://goldbook.iupac.org/html/C/C00876.html> consulté le 6/11/2017.

<http://www.groupecarso.com/eau-environnement-2/analyses-des-materiaux-et-objet-au-contact-de-leau/> consulté le 28/01/2018.

<http://www.h2obiotech.com/> consulté le 09/08/2017.

www.hydroflowfrance.com/ consulté le 19/01/2018.

<https://hydrokube.be> consulté le 25/01/2018.

<http://infralon.fr/produits/aquivator-votre-eau-tachyonisee> consulté le 25/11/2017.

www.judo.fr consulté le 15/03/2017.

<http://mycert.dvgw-cert.com/verzeichnisse/index/7/de/produkte-wasser/verzeichnisse.html> consulté le 27/08/2018.

<http://www.optimum-water.com/> consulté le 08/08/2017.

www.orion-technologies.fr/anti-calcaire-eficalk.html consulté le 08/08/2017.

www.plocher.fr/roland-plocher.../plocher-kat-la-qualite-dune-eau-vitale-au-robotet/ consulté le 07/11/2017.

www.siet-info.com/ consulté le 15/09/2017

http://solidarites-sante.gouv.fr/IMG/pdf/agrements_resines_echangeuses-2.pdf consulté le 19/02/2018.

<http://solidarites-sante.gouv.fr/sante-et-environnement/eaux/article/reglementation-nationale-applicable-a-la-mise-sur-le-marche-et-a-l-utilisation> consulté le 22/01/2018.

www.solavite.fr/traitement-de-leau/ consulté le 08/08/2017.

www.synteau.com/ consulté le 15/09/2017

<https://techliquid.eu/> consulté le 07/08/2017.

www.uae.fr/ consulté le 15/09/2017

www.valrhonenergie.com consulté le 27/09/2017.

www.vivification-grander-feufollet.fr/ consulté le 07/08/2017.

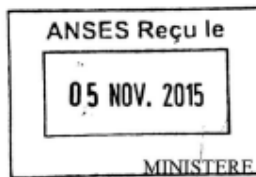
www.watercat.fr/ consulté le 09/08/2017.

<https://www.watercryst.com/> consulté le 15/03/2018.

https://www.youtube.com/watch?v=yOhr0Ev_J_s consulté le 19/03/2018.

ANNEXES

Annexe 1 : Lettre de saisine



2015 -SA- 0 2 2 8

MINISTÈRE DES AFFAIRES SOCIALES, DE LA SANTÉ ET DES DROITS DES FEMMES

Direction générale de la santé
Sous-direction de la prévention des risques
liés à l'environnement et à l'alimentation
Bureau de la qualité des eaux
DGS/EA 4 N° 430

Paris, le 2 - NOV. 2015

Le Directeur général de la santé

à

Personne chargée du dossier :
Philippe Vansyngel
Tel : 01.40.56.70.89

Monsieur le Directeur général de l'Agence nationale de
sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du
travail (ANSES)
Direction de l'Évaluation des Risques - UERE
14 rue Pierre et Marie Curie
94701 MAISONS-ALFORT CEDEX

OBJET : Produits et procédés de traitement de l'eau destinée à la consommation humaine.
Demande d'avis sur les risques sanitaires associés à l'utilisation des systèmes anti-tartre non
conventionnels placés dans les réseaux de distribution d'eau destinée à la consommation humaine

N/REF. : DGS EA4 N° 150001 (*numéro de dossier à rappeler dans toute correspondance*)

PJ : 1

Depuis plusieurs années, des systèmes anti-tartre dits « non conventionnels » se développent s'agissant du marché du traitement de l'eau. Ces nouveaux systèmes se basent sur divers procédés physiques et peuvent être classés selon quatre types : le magnétisme, l'électromagnétisme, l'électrolyse et la catalyse.

La part de marché de ces procédés reste encore faible puisqu'elle est estimée à 4% du marché total du traitement de l'eau en France¹. Malgré les difficultés liées à la quantification de l'efficacité de ces procédés, ce marché est appelé à croître du fait de l'absence d'utilisation de produits chimiques et du peu de maintenance requise.

En respect de l'article R.1321-53 du code de la santé publique, lorsqu'un dispositif de traitement complémentaire de la qualité de l'eau est placé dans une installation intérieure, le « consommateur final » doit disposer d'un point d'« eau froide non soumise à ce traitement complémentaire ». Or, cette disposition pourrait ne pas être respectée, conduisant le consommateur à utiliser une eau froide soumise à ce traitement.

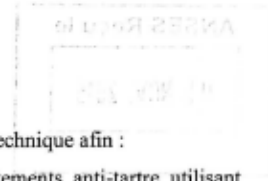
Les procédés magnétiques et électromagnétiques sont considérés par le ministère chargé de la santé comme hors du champ d'application de l'article R.1321-50 du code de la santé publique estimant que ces procédés agissent sur les propriétés entartrantes de l'eau sans en modifier sa composition chimique. Ces procédés peuvent être installés sous réserve de respecter les dispositions de l'article R.1321-48 du code de la santé publique relatives à l'évaluation des matériaux entrant en contact d'eau destinée à la consommation humaine (EDCH). Néanmoins, les procédés d'électrolyse et de catalyse ont une influence sur la qualité de l'eau par le relargage d'ions métalliques dans l'eau.

Par ailleurs, outre l'action sur le tartre, certains fournisseurs revendiquent une action sur le développement du biofilm voire même sur la prolifération des légionelles.

Compte tenu de l'intérêt croissant pour ces différents types de procédés anti-tartre, de l'absence de procédure d'autorisation pour leur mise sur le marché et de l'incertitude sur l'efficacité de ces techniques sur le développement du biofilm, il apparaît nécessaire de s'interroger sur les potentiels risques sanitaires liés à l'utilisation de ces procédés.

¹ HYDREOS (2014). Procédés non conventionnels pour limiter la formation des dépôts, biofilms et entartrage dans les canalisations d'eau ; p. 65.

9550-A2-2105



Pour ce faire, je vous demande de procéder à une expertise scientifique et technique afin :

1. d'évaluer les risques sanitaires associés à l'utilisation des traitements anti-tartre utilisant l'électrolyse ou la catalyse ;
2. de proposer des recommandations pour l'évaluation de l'innocuité sanitaire des procédés anti-tartre utilisant l'électrolyse ou la catalyse ;
3. de déterminer les effets des procédés anti-tartre utilisant l'électrolyse ou la catalyse sur la composition de l'eau (concentration en carbonate de calcium, biofilm, etc.) ;
4. de déterminer les éventuelles recommandations d'usage concernant l'utilisation des procédés anti-tartre utilisant l'électrolyse ou la catalyse (réseau public, hôpitaux, établissement recevant du public, etc.).

En complément, votre expertise doit permettre de définir le message sanitaire « type » relatif à l'adoucissement des eaux au domicile délivré par les Agence Régionales de santé (ARS) dans le cadre de l'information du public (information annuelle, bulletin sanitaire, etc.).

Cette saisine est enregistrée à la Direction générale de la santé sous l'intitulé suivant :

DEMANDE D'AVIS SUR LES RISQUES SANITAIRES ASSOCIES A L'UTILISATION DES SYSTEMES ANTI-TARTRE NON CONVENTIONNELS PLACES DANS LES RESEAUX DE DISTRIBUTION D'EAU DESTINEE A LA CONSOMMATION HUMAINE

Je vous prie de bien vouloir me faire part de vos conclusions sous un délai de 18 mois (30 avril 2017) sur cette saisine enregistrée à la Direction générale de la santé sous le numéro : 150001.

Le Directeur Général de la Santé,



Professeur Benoit VALLET

Annexe 2 : Nombre d'articles scientifiques retrouvés lors de la recherche bibliographique

Mots clés sur l'eau DW = Drinking Water W = water	Mots clés famille « tartre »	Mots clés famille « traitement » T = Treatment Tdom = Traitement à domicile	Mots clés famille « électrolyse »	Mots clés famille « catalyse »	Mots clés famille « cavitation »	Mot clé Biofilm	Localisation de la recherche du mot clé K = Keywords TAK = Title, abstract, keywords all = all fields	Nombre d'articles retrouvés
DW	x	T					K	689
DW	x	T		x			K	5
DW	x			x			TAK	42
DW	x	T	x				K	4
DW	x	T	x				TAK	35
DW	x				x		TAK	55
DW	x	T			x		TAK	24
DW	x	T				x	K	25
DW	x	Tdom					K	0
W	x	Tdom					K	5
DW	x	Tdom					TAK (sauf K pour DW)	9

DW	x	Tdom					TAK	13
----	---	------	--	--	--	--	-----	-----------

Annexe 3 : Produits et procédés anti-tartre en cours de développement

Les produits et procédés en cours de développement décrits ci-dessous ne sont actuellement pas autorisés pour les EDCH mais certains pourraient à moyen ou long terme faire l'objet d'une demande d'autorisation en tant que procédés innovants.

Ils ont vocation pour la majorité à être utilisés dans les réseaux d'eaux industrielles non potables, leur utilisation en EDCH étant peu probable. Beaucoup de ces procédés utilisent en effet des composés organiques interdits dans les réseaux d'EDCH, car pouvant favoriser des proliférations bactériennes.

► **Produits anti-tartre dits « verts »**

Un inhibiteur d'entartrage peut être considéré comme étant « vert » s'il respecte les trois critères suivants : non toxique, non-bioaccumulable et biodégradable (Hasson, Shemer et Sher, 2011, Martinod *et al.*, 2009). Toutefois, aucune réglementation n'encadre cette appellation. Ayant des propriétés inhibitrices de la précipitation du CaCO_3 , ces inhibiteurs pourraient limiter l'entartrage des réseaux d'eau.

Durant les années cinquante, McCartney et Alexander (1958) ont montré que les taux de nucléation et de croissance des cristaux de sulfate de calcium étaient fortement réduits par l'addition de petites quantités de molécules organiques naturelles, telles que la gélatine, à une concentration de 13 mg/L. Après cette première tentative, plusieurs nouveaux inhibiteurs de tartre qualifiés d'anti-tartre « verts » ont été rapportés dans la littérature (Hasson, Shemer et Sher, 2011).

Ces produits étant destinés aux réseaux d'eaux industrielles, leur efficacité dans les réseaux d'EDCH n'a pas été étudiée et leur application aux EDCH semble peu vraisemblable.

Le mode d'action est différent suivant leur type et ils peuvent agir sur la germination et/ou la croissance du CaCO_3 . Les différents types de produits anti-tartre « verts » sont décrits ci-après.

■ **Composés issus de la pétrochimie**

Certains inhibiteurs « verts » sont issus de la pétrochimie : acide aspartique (PASP), acide polyépoxy succinique (PESA), carboxyméthyluline (CMI) (Demadis *et al.*, 2005, Euvrard, Martinod et Neville, 2011, Johannsen, 2003, Martinod *et al.*, 2009, Quan *et al.*, 2008, Sun, Xiang et Wang, 2009, Thombre et Sarwade, 2005, Verraest *et al.*, 1996).

Suivant les conditions d'essai en laboratoire, le PESA présente une meilleure efficacité que le PASP (Liu *et al.*, 2012). Cependant, les performances anti-tartre de ces 2 molécules, à l'échelle industrielle, sont relativement limitées (Girasa, 2004, Schweinsberg, Hater et Verdes, 2003). Par contre, la CMI pourrait assurer efficacement le rôle d'anti-tartre pour des applications industrielles (Kirboga et Öner, 2013).

■ **Molécules organiques naturelles**

Certains anti-tartre « verts » sont des molécules organiques naturelles : acides organiques hydrophobes aquatiques, acide humique, acides carboxyliques naturels (acide malonique, acide maléique, acide succinique, acide tartrique, acide citrique), acides aminés (leucine, Mdm2, acide L-glutamique, xanthane) (Dalas *et al.*, 2006, Gauthier *et al.*, 2012, Hoch, Reddy et Aiken, 2000, Kumar, Vishwanatham et Kundu, 2010, Malkaj, Kanakis et Dalas, 2004, Manoli et Dalas, 2001, Reddy et Hoch, 2001, Stevenson, 1994, Wada, Kanamura et Umegaki, 2001, Yang et Xu, 2011).

Les acides polycarboxyliques seraient plus efficaces en raison des nombreuses liaisons mises en jeu entre ces composés et la surface des cristaux (Reddy et Hoch, 2001).

Ces composés qui apportent de la matière organique naturelle dans les réseaux peuvent induire des proliférations bactériennes, aussi leur application aux EDCH semble peu vraisemblable

■ **Extraits de plantes**

Les propriétés d'inhibition de l'entartrage par les extraits de plantes ont été étudiées à l'échelle du laboratoire (Abdel-Gaber *et al.*, 2008, 2011, Abdel-Gaber *et al.*, 2012, Belarbi *et al.*, 2014, Gamby *et al.*, 2013, Lee *et al.*, 2009, Maciejewska *et al.*, 2009, Miksic, Kharshan et Furman, 2005, NACE, 2016, Vilorio *et al.*, 2011, Woodward et Davidson, 1968) :

- des extraits d'arbres qui poussent dans des conditions de sols calcaires dans la zone côtière de la Méditerranée ;
- des extraits de plantes contenant des composés pouvant complexer les ions calcium (*Punica granatum*, *Aloe vera*) ;
- des extraits de plantes utilisées en médecine traditionnelle pour traiter ou prévenir certaines affections comme les calculs rénaux (*P. argentea*).

■ **Sous-produits naturels modifiés**

Enfin, de nouvelles molécules sont obtenues par modification chimique de sous-produits naturels issus de certains procédés industriels (collagène modifié, sel de polysaccharide sulfoné synthétisé à partir d'un hétéro-polysaccharide extrait de tiges de maïs) (Qiang, Sheng et Zhang, 2013, Zhang *et al.*, 2013).

Les polymères biodégradables sont caractérisés par leur forte stabilité thermique et agissent généralement par complexation des cations précurseurs du tartre (NALCO, 2015).

▶ **Résines chélatantes/complexantes**

Des résines complexantes chélatantes sont actuellement en cours de développement. Younes, El-Maghrabi et Ali (2017) ont synthétisé un polymère réticulé avec un squelette polyacrylamide portant des groupements polyphosphonates. Au contact de l'eau, ce polymère séquestre les ions Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} et Ba^{2+} avec des capacités complexantes respectives de 667, 794, 769 et 709 mg/g pour une eau à pH 7. La régénération du polymère est réalisée avec de l'acide chlorhydrique 0,1 M.

Naghsh et Shams (2017) ont développé un géopolymère³⁶ avec des capacités d'adsorption de Ca^{2+} et de Mg^{2+} , de respectivement 76,34 mg/g et 39,68 mg/g. La régénération est assurée par une solution de NaCl 0,5M.

▶ **Autres cations que le zinc inhibiteurs d'entartrage (cuivre/fer)**

La croissance des précipités de $CaCO_3$ peut être inhibée en présence de sels métalliques. Katz *et al.* (1993) et Takasaki, Parsiegla et Katz (1994) ont montré le rôle inhibiteur des ions ferreux et ferriques, à des concentrations entre 0,06 à 0,6 mg/L, sur la formation de la calcite. Abouali, Jean et Lédion (1996) ont montré que la germination des cristaux de $CaCO_3$ est fortement inhibée à partir de 200 $\mu g/L$ de Cu^{2+} et est totalement stoppée pour des concentrations supérieures à 600 $\mu g/L$ (tests menés sur des canalisations en polyéthylène avec une eau de dureté de 27 °f). Zeppenfeld (2010) montre qu'à des teneurs inférieures à 1,4 mg/L de Cu^{2+} , des cristaux amorphes de $Cu(OH)_2$ sont formés, servant alors de support de nucléation de $CaCO_3$ (formation accélérée de $CaCO_3$). L'effet d'inhibition de formation de $CaCO_3$ est optimal à des concentrations en Cu^{2+} supérieures à 1,4 mg/L, à partir de laquelle les particules de $Cu(OH)_2$ formées sont plus stables et plus grosses (malachite) (Zeppenfeld, 2010), empêchant ainsi tout processus de nucléation et de formation de $CaCO_3$.

³⁶ Un géopolymère est un polymère inorganique, dont la matière première est constituée de minéraux d'origine géologique. Dans le cas présent, il s'agit d'un polymère synthétisé à partir de kaolins.

Il est à noter que l'efficacité de l'ion Zn^{2+} en termes d'inhibition de cristallisation est supérieure à celle de l'ion Cu^{2+} (Abouali, Jean et Lédion, 1996, Ghizellaoui *et al.*, 2007, Glasner et Weiss, 1980, Meyer, 1984, Urion et Lejeune, 1950). Lors des essais en laboratoire sur des eaux plus dures (60 °f) de Ghizellaoui *et al.* (2007), les concentrations en Cu^{2+} et Zn^{2+} , nécessaires pour éviter le dépôt de $CaCO_3$ sur des canalisations en polyéthylène, ont été respectivement de 1,5 et 1 mg/L (exprimées en concentration du sel bivalent).

► **Dérivé de silicate de calcium**

Lu, Pan et FU (2011) décrivent un procédé « AT-NC » catalytique mettant en œuvre un dérivé de silicate de calcium insoluble (sous forme de poudre en suspension) et non une résine échangeuse d'ions. Ce dérivé présente une très forte affinité pour le $CaCO_3$, selon un mécanisme d'adsorption/co-précipitation. Il peut être ensuite débarrassé mécaniquement des cristaux de carbonate, ce qui a pour effet de faire réapparaître des surfaces libres susceptibles de cristalliser à nouveau le $CaCO_3$. Selon les auteurs, l'efficacité a été testée avec succès dans un circuit de refroidissement.

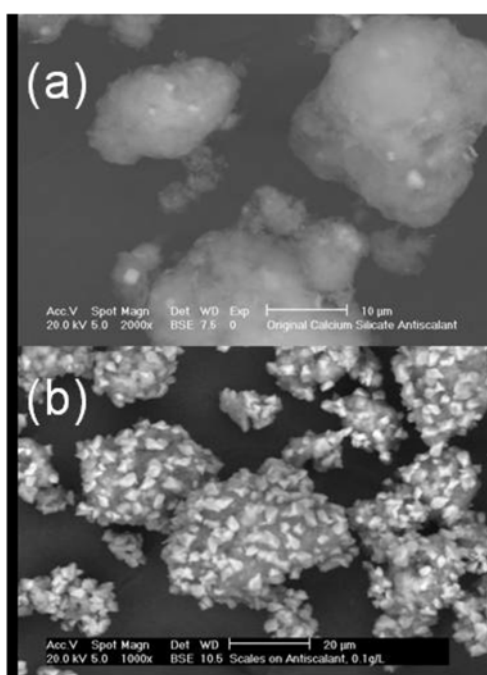


Figure 15 : Photos en microscopie à balayage électronique du silicate de calcium anti-tartre(a) avant et (b) après adsorption de cristaux de carbonate de calcium (Lu, Pan et FU, 2011).

► **Surfaces ayant des propriétés anti-tartre**

En 2011, des scientifiques d'Harvard ont développé un nouveau matériau en réussissant à immobiliser un liquide fluoré peu volatil à l'intérieur de supports poreux en polymères fluorés. Les surfaces ainsi générées sont très glissantes, omniphobes (l'eau, l'huile, le sang, le pétrole ne les mouillent pas), s'autoréparent dans des temps de l'ordre de la seconde, sont stables sous pression (600 atmosphères) et résistent à l'adhésion de la glace. Ces surfaces ultra-glissantes appelées *SLIPS* (Slippery Liquid-Infused Porous Surface) ont déjà été utilisées pour leurs capacités antifouling (Charpentier *et al.*, 2015, Grinthal et Aizenberg, 2014, Tesler *et al.*, 2015) et anticorrosion (Tian *et al.*, 2014).

Sousa *et al.* (2017) ont synthétisé un nouveau matériau de type *SLIPS* préparé par infusion d'huile de silicone dans les pores de polyaniline électropolymérisée puis silanisée. Le matériau obtenu permet de réduire le nombre de noyaux de germination et donc le taux de recouvrement de cristaux de tartre.

Annexe 4 : Principe de l'électrolyse avec anode sacrificielle

Un métal immergé dans une solution prend un potentiel caractéristique bien défini. Si deux métaux différents en contact électrique sont immergés dans la même solution, ils se polarisent à un potentiel intermédiaire compris entre les valeurs correspondantes à chaque métal. Ce potentiel dépend essentiellement des surfaces de chaque métal en contact avec la solution. C'est ainsi qu'une électrode de zinc de petite surface par rapport à un second métal en contact électrique, par exemple avec du laiton, pourra être polarisée à un potentiel permettant la dissolution du zinc dans la solution. Le zinc jouera le rôle d'anode sacrificielle et fournira ainsi des ions Zn^{2+} à la solution.

► Principe de l'électrolyse (anode sacrificielle en zinc ou autre métal)

À la surface d'un métal ou d'un alliage métallique différentes réactions électrochimiques peuvent avoir lieu. Celles-ci sont soit anodiques avec un courant positif (i_a), soit cathodiques avec un courant négatif (i_c).

Les réactions électrochimiques sont généralement taféliennes, les courants sont donc des fonctions exponentielles du potentiel. Ainsi, la densité de courant est généralement représentée en coordonnées logarithmiques en fonction du potentiel de l'électrode (cf. figure 16). La densité de courant est le courant traversant l'électrode divisé par la surface géométrique de l'électrode.

Le courant de corrosion (i_{corr}) correspond à $i_{corr} = i_a = |i_c|$.

Il existe un potentiel pour lequel la somme des courants anodiques et cathodiques est nulle, ce potentiel est appelé potentiel de circuit ouvert ou dans le cas où le courant anodique implique la dissolution de l'électrode métallique ce potentiel est appelé potentiel de corrosion.

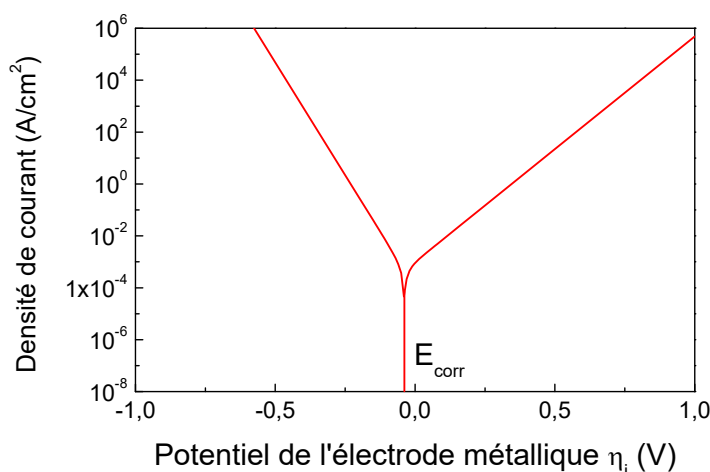


Figure 16 : Courbe de polarisation d'un système de corrosion en coordonnées semi-logarithmiques ; le potentiel de corrosion E_{corr} correspond à un courant nul.

Afin de rendre la figure 16 plus lisible, le courant global n'est pas tracé dans la figure 17. Seuls les courants anodique et cathodique sont représentés.

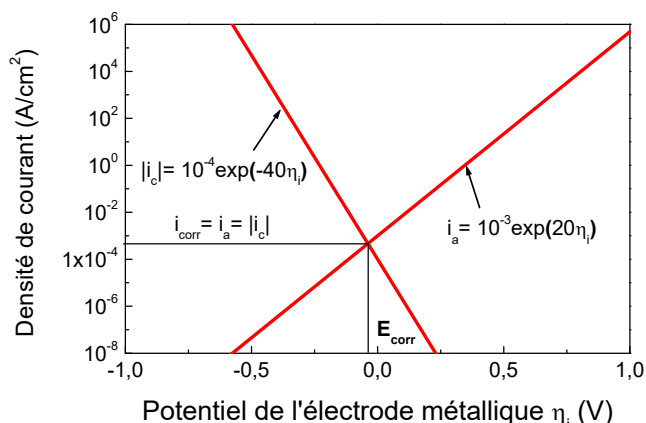


Figure 17 : Représentation des courants anodique et cathodique en coordonnées semi-logarithmiques, dans le cas de réactions taféliennes (contrôle cinétique).

► **Blocage de la surface active de l'électrode**

Les densités de courant étant obtenues en divisant le courant mesuré par la surface de l'électrode, si l'électrode est recouverte d'un produit (orthophosphate ou polyphosphate pour les EDCH et amine filmante pour les circuits de refroidissement) qui rend inactive une grande partie de la surface (de l'anode et de la cathode), alors les courants anodique et cathodique seront réduits du même facteur correspondant à la réduction de la surface active. Ainsi, pour une surface active réduite d'un facteur 10, le potentiel de corrosion n'est pas modifié alors que le courant de corrosion est divisé par 10 (cf. figure 18).

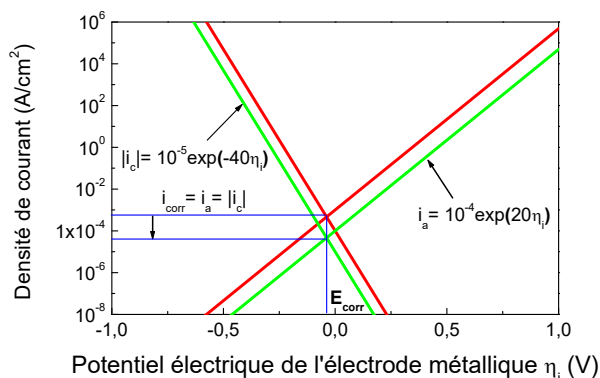


Figure 18 : Même système que celui de la Figure 17 mais avec une surface active réduite d'un facteur 10. Le courant de corrosion est réduit d'un facteur 10 mais le potentiel de corrosion n'est pas modifié.

► **Couplage de deux métaux**

Dans le cas de deux métaux ou alliages métalliques de nature différente, en contact électrique et placés dans la même solution, ces deux métaux ayant généralement des surfaces différentes, il est nécessaire de considérer les courants, I_a et I_c , et non plus les densités de courant, i_a et i_c . La réaction cathodique (par exemple la réduction de l'oxygène) sera supposée identique sur les deux surfaces métalliques.

► **Corrosion galvanique**

En supposant que la surface du métal 2 est plus grande que la surface du métal 1, les courbes anodiques sont représentées par les droites I_{a1} et I_{a2} et les courbes cathodiques par les courbes $|I_{c1}|$ et $|I_{c2}|$. En supposant que la réaction cathodique est la même sur les 2 surfaces, les droites correspondantes sont donc parallèles.

Même si le courant anodique global est la somme des courants anodiques, compte tenu de l'échelle logarithmique, le courant global est sensiblement toujours égal au plus grand des deux courants. Il en est de même pour le courant cathodique global qui est donc sensiblement égal à I_{c2} .

Ainsi, le potentiel de corrosion, qui correspond au potentiel pour lequel $I_{a1} + I_{a2} = |I_{c1} + I_{c2}|$, est pratiquement le même que le potentiel de corrosion du métal 2 seul en solution. En revanche, si le métal 1 est porté à un potentiel E_{corr} plus anodique que le potentiel E_{corr1} , le métal 1 se dissout beaucoup plus vite avec un courant $I_{dissolution1}$ (cf. figure 19). Il est alors observé une corrosion galvanique du métal 1, tandis que le métal 2 n'est pratiquement pas affecté par la présence du métal 1.

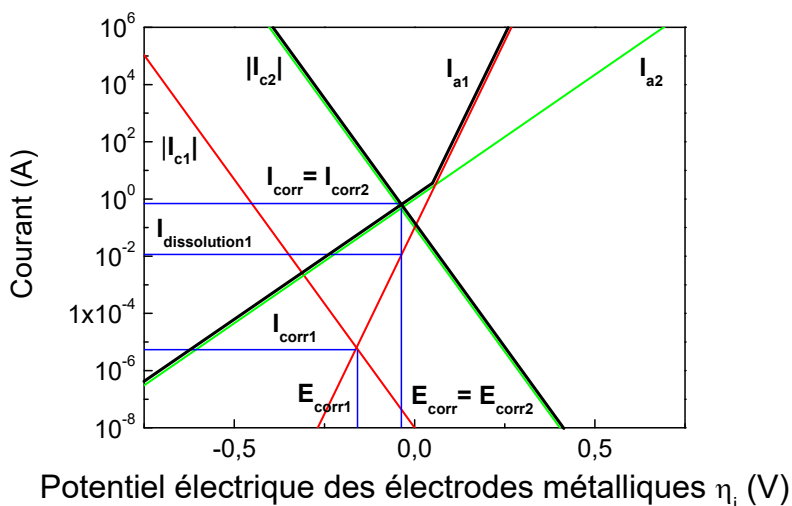


Figure 19 : Couplage galvanique. Courants globaux en traits épais.

Un schéma des principales réactions électrochimiques est donné sur la figure 20. La réaction cathodique a lieu principalement sur le métal 2 de grande surface, le métal 1 correspondant à l'anode se dissout, les électrons étant transférés du métal 2 au métal 1.

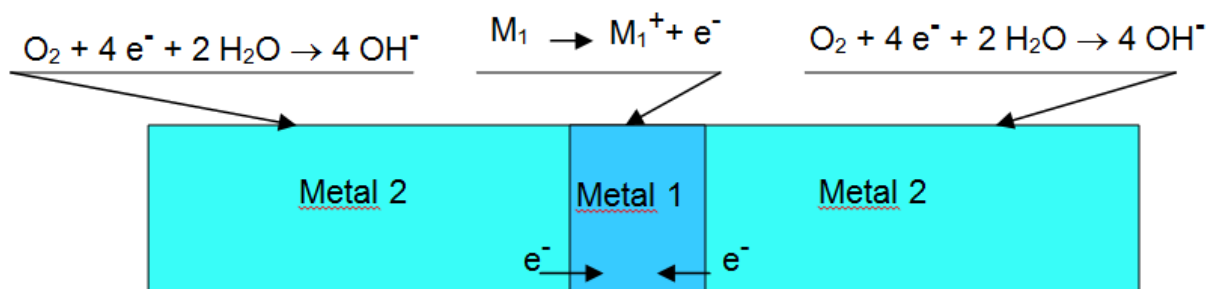


Figure 20 : Schéma de la corrosion galvanique

La protection cathodique est une application de la corrosion galvanique basée sur le déplacement du potentiel du métal à protéger vers des potentiels plus cathodiques. Dans un réseau d'EDCH, le chlore, puis l'oxygène, puis les nitrates peuvent être réduits avant l'eau.

Notes



Agence nationale de sécurité sanitaire
de l'alimentation, de l'environnement et du travail
14 rue Pierre et Marie Curie
F94701 Maisons-Alfort cedex
www.anses.fr
[@Anses_fr](https://twitter.com/Anses_fr)