

La corrosion magique, elle est là, elle n'est plus là !



L'AUTEUR
Patrice Huver

Si la corrosion est un mécanisme évolutif et progressif, dans certains cas, elle peut également se révéler facétieuse. Revenons avec cet exemple quelques mois en arrière.

Dans le cadre de son plan de maintenance, un laboratoire pharmaceutique décide de remplacer la première colonne du distillateur de sa ligne de production d'eau de qualité EPPI (voir encadré page suivante) qui entre dans la composition de ses vaccins. Ce distillateur est composé de cinq colonnes de distillation montées en série. Il est alimenté en vapeur propre (5 bar, 150 °C) en vapeur industrielle (8 bar, 180 °C) et en eau purifiée EP (voir encadré page suivante) à 6 bars.

Le principe de production de l'eau qualité EPPI par évaporation continue, purification et condensation est synthétiquement le suivant :

- la première colonne est un générateur de vapeur. Zone de faiblesse des colonnes de distillation, elle est conçue de manière à ne pas contaminer la vapeur propre par les vapeurs industrielles en cas de fuite ;
- l'eau d'alimentation préchauffée est répartie uniformément dans les tubes d'évaporation, ce qui

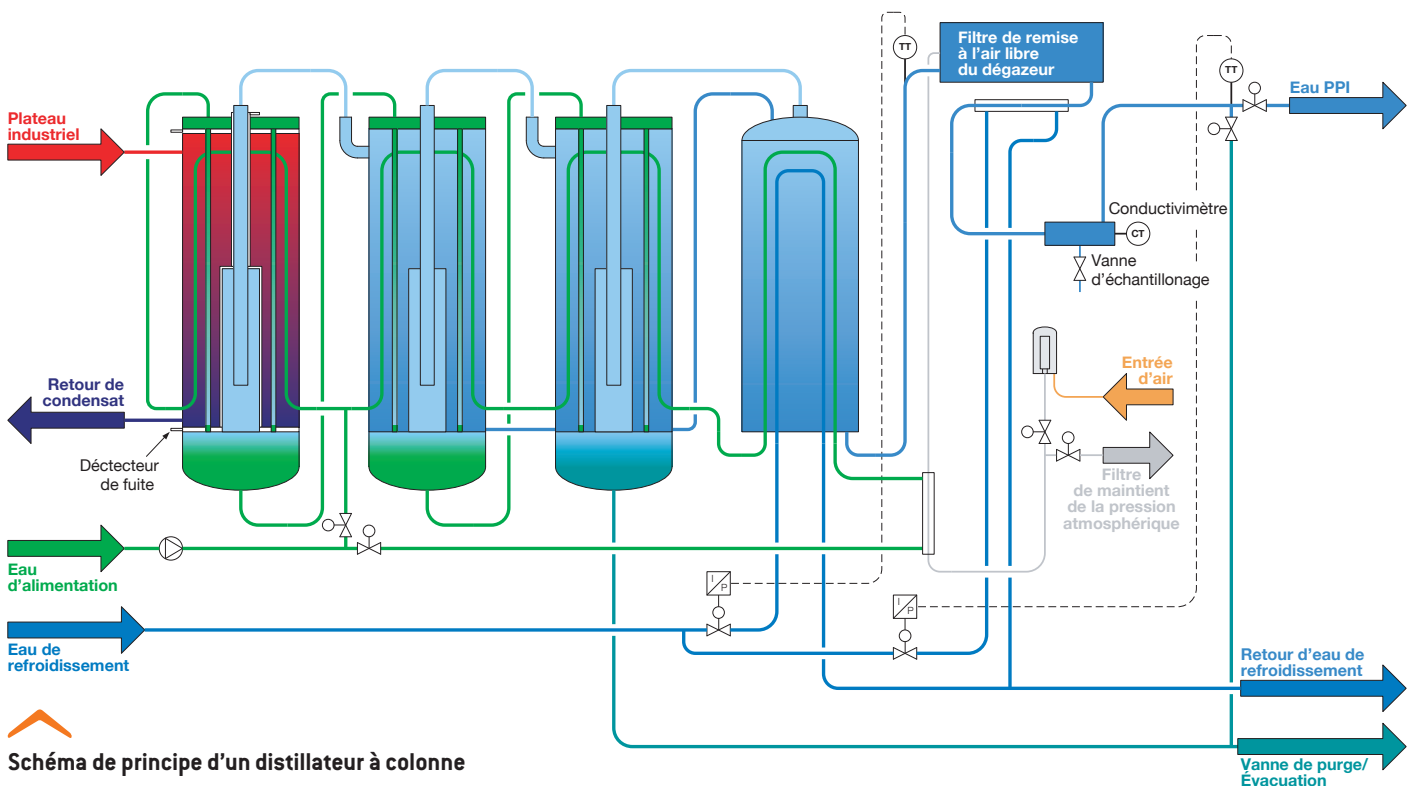


Schéma de principe d'un distillateur à colonne

crée une fine pellicule sur les parois externes. Ce film s'écoule par gravité sur ces dernières pour être vaporisée (tandis que l'excédent non encore vaporisé retombe en fond de colonne pour être recirculé). La vapeur propre ainsi créée est expulsée vers le système de séparation pour être transformée en vapeur pure. Il en résulte un condensat de vapeur pure (eau de qualité EPPI).

L'ensemble des composants des colonnes de distillation est en acier inoxydable de nuance 316L.

À réception de la nouvelle première colonne de distillation, le sous-traitant du laboratoire, en charge de la maintenance des installations, commence les opérations de dépose/repose et opère un traitement chimique préventif de la colonne contre le rouging (voir encadré ci-dessous).

LE SINISTRE ET NOS CONSTATS : UN DÉPÔT VERDATRE DANS LA NOUVELLE COLONNE DU DISTILLATEUR

Une fois ce nettoyage mené à bien, les joints et les membranes doivent être remplacés. Les colonnes sont ainsi ouvertes et c'est alors qu'un dépôt de couleur vert/jaune est constaté au niveau de la nouvelle colonne n° 1. L'installation est bien évidemment inutilisable en l'état et la continuité de production des vaccins génère des frais supplémentaires conséquents pour pallier l'indisponibilité prolongée du distillateur.

Une quelconque action corrective sur la première colonne est par ailleurs impossible tant que la nature et l'origine des désordres ne sont pas identifiées. Un prélèvement du dépôt est réalisé sur site et la colonne est expédiée en urgence à un laboratoire spécialisée aux fins d'analyse.

LE ROUGING

Détectable à l'œil nu, le rouging se caractérise par une coloration des surfaces internes de certains équipements en inox, du jaune/rouge au noir, selon l'importance du phénomène. Sont principalement touchés les réseaux de distribution de vapeur propre et d'eau chaude ultra-pure, par nature très oxydantes car étant désionisées, elles cherchent à attirer des ions dans la solution et, pour ce faire, à dissoudre le film passif protecteur composé d'oxyde de chrome.

Patrice Huver

EAU POUR PRÉPARATIONS INJECTABLES, EPPI

La pharmacopée européenne reconnaît trois niveaux de purification de l'eau en fonction des applications :

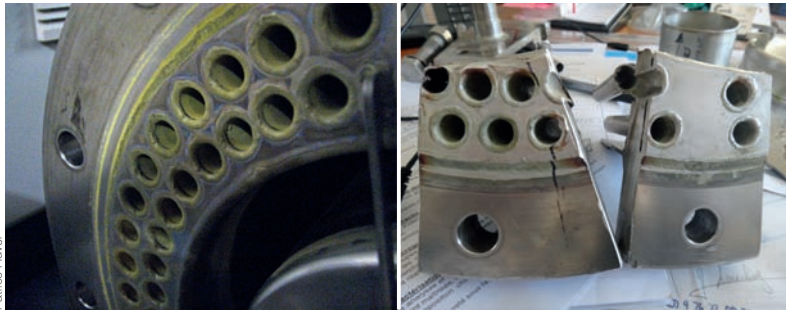
- l'eau purifiée (EP) ;
- l'eau hautement purifiée (EHP) ;
- l'eau pour préparation injectable (EPPI).

Leurs qualités sont physiquement très proches et correspondent à un niveau de conductivité inférieur à 1,1 $\mu\text{s}/\text{cm}$. Elles se distinguent essentiellement par un niveau de propreté microbiologique croissant. L'eau pour préparations injectables, ou EPPI, désigne, selon les normes de la pharmacopée européenne, l'eau destinée soit à la préparation de médicaments pour administration parentérale à véhicule aqueux (eau pour préparations injectables en vrac), soit à la dissolution ou la dilution de substances ou préparations pour administration parentérale (eau stérilisée pour préparations injectables).

Elle est produite uniquement par distillation (ou osmose inverse pour la pharmacopée américaine USP34).



**Première
colonne
neuve après
dépose.**



Patrice Huvé

**ARRIVÉE AU LABORATOIRE :
LA NOUVELLE COLONNE
EST COMME NEUVE !**

Trois jours plus tard, le laboratoire d'analyse nous contacte perplexe nous demandant ce qu'il doit faire, la colonne présentant un état neuf, sans aucune dégradation visible (voir photos ci-dessus)!

Ne pouvant rester sans réponse, les analyses sont lancées.

Après découpe longitudinale des tubes, des auréoles sont identifiées. Les analyses chimiques (réalisées par spectrométrie) des auréoles en paroi interne des tubes révèlent la présence des éléments sodium (Na), silicium (Si), potassium (K) et calcium (Ca). Elles ont également mis en évidence la présence d'oxygène signifiant que les parois des tubes examinés sont affectées d'une corrosion. Cette dernière est identifiée par une observation au microscope électronique à balayage, c'est une attaque intergranulaire superficielle n'excédant pas 16 µm de profondeur.

Enfin, l'analyse du dépôt verdâtre que nous avons précieusement conservé à l'abri de la lumière et de l'humidité montre qu'il est principalement constitué d'oxalate de fer dihydraté $Fe(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$.

Le matériau a donc été en contact avec une phase aqueuse, en d'autres termes une phase

▲
À gauche,
vue partielle
de la face avant
prise lors
du constat
sur site
et à droite,
vue partielle
de la face avant
prise par
le laboratoire
trois jours
plus tard.

liquide dans laquelle les espèces chimiques précitées sont dissoutes dans l'eau (H_2O), mais...

■ **L'oxalate de fer, d'où peut-il venir ?**

L'oxalate de métal (par exemple l'oxalate ferreux) est élaboré par mélange d'une solution de sel de métal (le métal est alors combiné avec des éléments non métalliques), par exemple de sel ferreux et d'une solution d'un composé oxalique (composé organique formé autour de C_2O_4).

L'élaboration de l'oxalate ferreux est ainsi réalisée par une opération de précipitation fondée sur la réaction du couple :

- sulfate ferrique d'ammonium et ammoniacque ;
- sulfate ferrique d'ammonium et peroxyde d'hydrogène ;
- sulfate ferrique d'ammonium et permanganate de potassium ;
- chlorure de fer et soude...

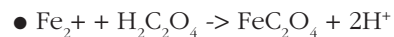
Exposé à la lumière, l'oxalate ferrique, $Fe(C_2O_4)_3$, subit une photodécomposition et est réduit en oxalate ferreux, $Fe(C_2O_4)_2$, soluble qui va lui-même se recombinaison. La réaction est spontanée mais d'un point de vue cinétique la réaction se fait seulement lorsqu'il y a un apport d'énergie ultra-violet.

Cette remarquable caractéristique a permis à l'oxalate de fer de connaître un grand succès dans plusieurs procédés photographiques à la fin du 19^e siècle : cyanotype, kallitype...

Pour cette dernière technique, le papier kallitype est sensibilisé avec du nitrate d'argent et des sels ferriques car sous un éclairage riche en rayons UV, le sel ferrique est réduit à un état ferreux.

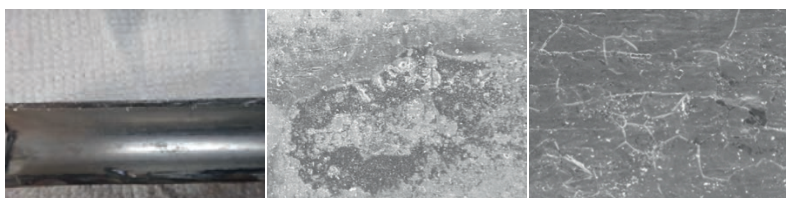
- oxalate ferrique $[Fe(C_2O_4)_3] + UV = oxalate\ ferreux\ [Fe(C_2O_4)_2]$

Dans le cas présent, les opérations d'anti-rouging ont utilisé un acide oxalique concentré à 5 %. L'acide oxalique est en effet réputé pour son pouvoir dérouillant.



Selon les formulations, des opérations de rinçage/passivation/rinçage/décontamination/désinfection/rinçage/séchage suivent le nettoyage de l'installation.

En conclusion, le dépôt jaune/vert est ici lié à une réaction des produits utilisés au cours de l'installation de la colonne combinée avec le traitement anti-rouging préventif. Il est lié au non-respect des protocoles du traitement chimique et de mise en propreté de l'équipement par le sous-traitant en charge de ces opérations.



**Intérieur du tube
de la 1^{re} colonne**

**Présence d'auréole
en paroi interne du tube**

**Corrosion intergranulaire
en paroi interne du tube**

CONCLUSIONS

Si le dépôt vert/jaune était parfaitement visible dans les ateliers du laboratoire pharmaceutique lors des constats, la manipulation de la colonne nécessaire pour son emballage aux fins d'expertise avait exposé l'équipement aux UV.

Le laboratoire d'analyse ne pouvait donc que constater une absence de dépôt à l'ouverture de la caisse en lien avec le caractère photosensible de ce dernier.

Cet exemple, peu fréquent il est vrai, permet toutefois de réaffirmer que la recherche de cause en matière de corrosion nécessite souvent la mise en œuvre de techniques d'investigation poussée (microscope électronique à balayage, spectrométrie...) mais toujours une prise rapide de prélèvements destinés aux analyses physicochimiques, aussi propre que possible, et conservée dans des conditions préservant l'intégrité de leur composition (flacon en PEHD opaque ou verre borosilicaté mis dans une enveloppe). ●

Voir également sur le sujet de la corrosion les numéros suivants de L'Expert:
 n° 15 (juillet 1994);
 n° 21 (janvier 1996);
 n° 26 (avril 1997);
 n° 79 (3^e trim. 2010);
 n° 83 (3^e trim. 2011);
 n° 84 (4^e trim. 2011);
 n° 90 (2^e trim. 2013).

