

ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À
L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

COMME EXIGENCE PARTIELLE
À L'OBTENTION DE LA
MAÎTRISE EN GÉNIE DE L'ENVIRONNEMENT
M. Sc. A.

PAR
Lies AIZEL

VARIABILITÉ TEMPORELLE DE LA QUALITÉ ORGANOLEPTIQUE DE L'EAU
POTABLE ISSUE DU FLEUVE SAINT-LAURENT : CONTRIBUTION
DU MANGANÈSE ET DU COT

MONTRÉAL, LE 13 OCTOBRE 2015

©Tous droits réservés, Lies AIZEL, 2015

©Tous droits réservés

Cette licence signifie qu'il est interdit de reproduire, d'enregistrer ou de diffuser en tout ou en partie, le présent document. Le lecteur qui désire imprimer ou conserver sur un autre media une partie importante de ce document, doit obligatoirement en demander l'autorisation à l'auteur.

PRÉSENTATION DU JURY

CE MÉMOIRE A ÉTÉ ÉVALUÉ

PAR UN JURY COMPOSÉ DE :

M. Robert HAUSLER professeur, ing. Ph.D, directeur de mémoire
Département de génie de la construction à l'École de technologie supérieure

M. Mathias GLAUS, ing. Ph.D, Président du jury
Département de génie de la construction à l'École de technologie supérieure

M. Frederic MONETTE, ing. Ph.D, Membre du jury
Département de génie de la construction à l'École de technologie supérieure

IL A FAIT L'OBJET D'UNE SOUTENANCE DEVANT JURY ET PUBLIC

LE 25 AOÛT 2015

À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

AVANT-PROPOS

Au sein d'une usine d'embouteillage d'eau, le suivi du contrôle de la qualité de trois produits finis issus de trois eaux de source de degrés de minéralisation distincts a mis en évidence de fines précipitations minérales dans deux des trois produits finis. Il s'agit d'une réaction d'oxydation très lente impliquant l'élément Manganèse (Mn) dissous, qui se développe dans l'eau après sa désinfection avec l'ozone. Après quelques jours de la production, l'anomalie organoleptique apparaît dans la bouteille sur la tablette commerciale.

Il est connu que le Mn est un élément présent dans les eaux souterraines à des teneurs variables. La directive que l'OMS a fixé sa teneur maximale pour l'eau de consommation à 50 µg/L. Même si les trois produits finis issus de ces trois eaux répondent aux exigences en matière des teneurs du métal présentes dans l'eau (40, 17 et 10 µg/L), le métal nuit à la qualité organoleptique des deux des trois produits (40 et 10 µg/L) en dépit des normes de fabrication rigoureuses édictées par le système «*hasard analysis control critical points*» (HACCP).

Ce travail vise à explorer les mécanismes de précipitation, de complexation et de solubilisation du manganèse dans l'eau qui sont occasionnés par ses divers états d'oxydation qu'il peut adopter en présence d'une faible teneur en carbone organique total (COT) dans l'eau. Il semble que ces mécanismes sont souvent bien plus complexes que ceux qui sont cernés et compris en situation expérimentale, et que, la littérature établie actuellement, permettant d'évaluer ces mécanismes ne cerne pas toute leur connaissance.

REMERCIEMENTS

Je tiens avant tout à adresser mes sincères remerciements à M. Robert Hausler, pour m'avoir donné la chance d'effectuer cette maîtrise et l'occasion de débattre la problématique citée en titre de cette étude. Je le remercie pour son soutien académique, la confiance qu'il m'a accordée et aussi pour ses idées et conseils pertinents, car sans ces derniers, ce travail n'aurait jamais eu lieu.

Je tiens aussi à remercier M. Frédéric Monnette pour son accueil courtois en 2008 à son bureau afin de discuter justement de la problématique soulevée dans cette étude. Je le remercie aussi d'avoir accepté d'être membre du jury.

Je désirerais remercier aussi M. Mathias Glaus d'être un professeur exemplaire, et pour les réflexions et conseils pertinents qui nous ont été d'une aide importante en ce qui concerne nos cours.

Je ne peux non plus passer sous silence du soutien de M. Raymond Van Coilli, Professeur et chargé de cours à l'UQAM, de m'avoir orienté et accueilli amicalement à son bureau.

Je remercie aussi la ville de la Verendrye, particulièrement M. Laurent Laroche, de m'avoir fourni toute l'eau nécessaire pour mes expériences.

Un merci spécial est adressé à l'équipe de la STEPPE-ÉTS qui m'avait apporté son aide et être à tout moment disponible. Je témoigne pour toutes ces personnes les plus hautes valeurs humaines.

Je remercie aussi ma chère famille, ma compagne surtout, pour leur soutien moral et continu lors de ces deux années de maîtrise.

VARIABILITÉ TEMPORELLE DE LA QUALITÉ DE L'EAU POTABLE ISSUE DU FLEUVE SAINT-LAURENT: CONTRIBUTION DU MANGANÈSE ET DU COT

Lies AIZEL

RÉSUMÉ

Le suivi de la qualité organoleptique de l'eau de Montréal produite à la station Charles-J. Des Bailleurs prélevée en amont du réseau de distribution, a montré que, selon ses paramètres physicochimiques analysés, l'eau potable produite passe par deux phases thermodynamiques successives pour atteindre son équilibre calco-carbonique. Lors de la première phase de turbulence d'environ deux jours, ou phase de «complexation/précipitation», la couleur, la turbidité, le pH et l'alcalinité augmentent rapidement avec le potentiel redox (POR), alors que les teneurs des minéraux de l'eau qui réagissent avec le carbone organique total (COT) par complexation et précipitation diminuent. Dans la deuxième phase ou phase de «solubilisation/stabilisation», avec la baisse du POR, la majeure partie des composants de l'eau complexés se dissolvent alors que, 8,6 % organiques et 1,5 % minérale du complexe plus stables précipitent.

Différentes teneurs en Mn dissous (50, 100, 200 et 400 µg/L) ont été ajoutées à l'eau sous étude, simulées en tant que pollutions. La complexation et la précipitation du métal avec le COT a été relativement rapide au cours de la phase de turbulence, suivie d'une phase de stabilisation, partiellement réversible menant à un état d'équilibre au cours des jours qui suivent. Les pourcentages en Mn complexé avec le COD et minéraux de l'eau après deux jours sont respectivement de 65 %, 58 %, 31 % et 26 % pour les ajouts de Mn de 50, 100, 200 et 400 µg/L.

La présence du Mn dans l'eau amplifie le phénomène de la perturbation organoleptique. Le Mn ajouté se corrèle avec le phénomène de «complexation/précipitation». La corrélation du métal est d'autant plus forte que sa teneur initiale et son temps de séjour sont importants dans l'eau. Au cours de la phase de stabilisation, une augmentation des teneurs dissoutes en Mn a été observée au fur et à mesure que le POR diminue.

Afin d'anticiper le phénomène de «complexation/précipitation» qui se produit dans l'eau potable après sa chloration, la réduction de l'excès en Mn (<0,05 µg/L) conjointement au COT (<0,5 mg/L) avant de l'acheminer à la station de traitement se révèle comme une étape subséquente avant sa désinfection finale.

MOTS CLÉS : manganèse, eau potable, COT, complexation, précipitation, bio-filtration.

**VARIABILITÉ TEMPORELLE DE LA QUALITÉ DE L'EAU POTABLE
ISSUE DU FLEUVE SAINT-LAURENT: CONTRIBUTION
DU MANGANÈSE ET DU COT**

Lies AIZEL

ABSTRACT

The organoleptic water quality monitoring of Montréal produced by Charles-J. Des Bailleurs station, taken upstream of the distribution network, showed that, according to its physicochemical parameters, drinking water passes through two successive thermodynamic phases to achieve its calco-carbonic balance. During the first turbulence phase of about 2 days, or «complexation/precipitation» phase, the color, the turbidity, the pH and the alkalinity increase quickly with the redox potential (ORP), while it is noticed a decrease of the content minerals in the water which react along with the TOC by complexation and precipitation. In the second phase or «solubilization/stabilization» phase, with decreasing POR, the majority of complexed components of the water are dissolved, while 8,6 % of organic, 1,5 % of mineral fractions more stable precipitate.

Different dissolved Mn concentrations (50, 100, 200 and 400 µg/L) were added to the water under study, simulated as accidental pollution. «Complexation/precipitation» of the metal with the TOC was relatively fast, followed by a stabilization phase, partially reversible leading to steady state over the following days. The percentage of Mn complexed with COD and minerals of the water after 3 days are respectively 65 %, 58 %, 31 % and 26 % for the adds of Mn of 50, 100, 200 et 400 µg/L.

The presence of Mn in the water amplifies the phenomenon of sensory disturbance. The Mn added correlates with the phenomenon of «complexation/precipitation». The metal correlation is much stronger than its initial content and residence time are important. During the stabilization phase, an increase in Mn content dissolved was observed as the POR decreases.

To anticipate the phenomenon of «complexation/precipitation» that occurs in the drinking water after chloration, reduce the excess of Mn (< 0.05 mg/L) from water, together with the TOC (< 0.5 mg/L) before sending it to the treatment plant, is revealed as a subsequent step before final disinfection.

KEYWORDS: manganese, potable water, TOC, complexation, precipitation, bio-filtration.

TABLE DES MATIÈRES

	Page
CHAPITRE 1 PROBLÉMATIQUE ET OBJECTIF.....	23
1.1 Mise en contexte.....	23
1.2 Problématique.....	25
1.2.1 Problématique de santé publique relative au Mn.....	26
1.2.2 Problématique de conservation du patrimoine de l'eau.....	27
1.2.3 Problématique de la qualité de l'eau et de la confiance du consommateur.....	28
1.3 Le cadre de l'étude.....	29
1.3.1 Les questions de recherche.....	29
1.3.2 Les hypothèses de recherche.....	29
1.3.3 Les objectifs de recherche.....	30
1.4 La démarche de l'étude.....	31
CHAPITRE 2 REVUE DE LA LITTÉRATURE.....	33
2.1 Norme et cadre législatif des eaux potable au Québec.....	33
2.2 Approvisionnement en eau et sa distribution au Québec.....	33
2.2.1 Les eaux superficielles : exemple du fleuve Saint-Laurent.....	34
2.2.2 Les eaux souterraines.....	35
2.3 Les facteurs influençant la dégradation de la qualité de l'eau dans le réseau.....	38
2.3.1 L'effet biologique.....	39
2.3.2 L'effet physicochimique.....	41
2.4 Les eaux embouteillées et les problématiques de l'industrie.....	43
2.4.1 La consommation abusive des embouteilleurs soulève de l'inquiétude ...	44
2.4.2 Problématique du plastique: son goût dans l'eau et l'impact sur l'environnement.....	44
2.4.3 Problématique de la qualité de l'eau.....	45
2.5 La présence du Mn dans les eaux naturelles.....	46
2.5.1 Mn dans les eaux de surface.....	47
2.5.2 Dans les eaux souterraines.....	50
2.5.3 La complexation aqueuse du Mn.....	52
2.6 La chimie de l'ion manganèse et sa stabilité dans l'eau.....	54
2.7 Traitement des eaux naturelles contenant du Mn.....	57
2.7.1 La désinfection dans le traitement de l'eau.....	58
2.7.2 Élimination du manganèse dans l'eau.....	59
2.7.2.1 Procédés d'oxydation et quelques réactions parasites.....	59
2.7.2.2 Quelques réactions indésirables.....	65
2.7.2.3 Démanganisation biologique.....	66
2.7.2.4 Élimination catalytique du Mn et du Fe pour la production d'eau potable.....	69

CHAPITRE 3	MÉTHODOLOGIE ET MATÉRIELS	71
3.1	Méthodologie	71
3.1.1	Choix de la matrice	71
3.1.2	Stratégies d'échantillonnage de l'eau du fleuve destinée pour la consommation	71
3.1.3	Conditionnement des jarres d'échantillonnage de l'eau potable municipale.....	73
3.1.4	Prélèvement, conservation et transport de l'eau	74
3.1.5	Mode opératoire	74
3.2	Matériels et méthodes	75
CHAPITRE 4	RÉSULTATS ET DISCUSSION	77
4.1	Suivi des paramètres physicochimiques	87
4.2	Discussion.....	100
CONCLUSION.....		111
RECOMMANDATIONS		113
ANNEXE I	FIGURES DES PARAMÈTRES ANALYSÉS	115
ANNEXE II	FIGURES DES SUIVIS DE FILTRATION DE L'EAU.....	117
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....		123

LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 2.1	Pourcentage de la population desservie par l'eau souterraine37
Tableau 2.2	Évolution du nombre de réseaux de distribution municipaux et du nombre de personnes desservies en fonction de la provenance de l'eau...38
Tableau 2.3	Les plus importants minéraux d'oxydes de Mn.....57
Tableau 2.4	Réactions de Mn^{2+} avec différents oxydants et taux de traitements théoriques pour oxyder 1mg/L en Mn^{2+}65
Tableau 2.5	Conditions optimales de développement des bactéries du fer et du Mn....67
Tableau 3.1	liste des méthodes et matériels utilisés76
Tableau 4.1	Concentrations en Mn à proximité des deux stations.....80
Tableau 4.2	Les valeurs en COD et en Mn contenus dans l'eau de Montréal, avant et après le réseau.....83
Tableau 4.3	Les valeurs en COT et en Mn trouvées dans l'eau de quelques marques d'eaux de source embouteillées et déminéralisée.....86
Tableau 4.4	les seuils minimums en COD atteints dans chaque fraction d'eau.....98

LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 2.1	Les prises d'eau souterraine et d'eau du fleuve.....35
Figure 2.2	La qualité de l'eau du fleuve Saint-Laurent, étés 2004 et 2005.....36
Figure 2.3	Le réseau réacteur.....39
Figure 2.4	Relation entre la teneur en CODB (mg C.L ⁻¹) et les cellules bactériennes fixées (log cellules.cm ⁻²) ou planctoniques.....40
Figure 2.5	Évolution de la concentration du Mn et de la concentration de l'oxygène dissous en fonction de la profondeur des colonnes d'eau.....49
Figure 2.6	Le cycle du Manganèse dans les interfaces sédiment-eau et eau-air49
Figure 2.7	Ligands organiques du milieu naturel.....53
Figure 2.8	Diagramme EH-pH du système Eau-Manganèse à 25°C55
Figure 2.9	Diagramme de stabilité du Mn avec le carbonate dans l'eau55
Figure 4.1	Évolution du résidu de filtration de l'eau potable de Montréal avant sa distribution en hiver.....77
Figure 4.2	Suivi de l'évolution du résidu de l'eau potable de Repentigny.....78
Figure 4.3	Évolution dans les temps des résidus de filtration de l'eau potable de Montréal et contribution du Mn dans le phénomène79
Figure 4.4	Évolution du résidu de filtration à 0,45 µm de l'eau de robinet de l'ETS, avec différents teneurs en Mn.....81
Figure 4.5	Abattement du COD de l'eau de l'ÉTS, à différents teneurs en Mn.....82
Figure 4.6	Abattement du Mn dissous dans l'eau potable de Montréal à différents teneurs en Mn.....82
Figure 4.7	Suivi de l'évolution du résidu de filtration de l'eau municipale de Repentigny en été 2014.....85
Figure 4.8	Évolution des MD dans l'eau potable, avec différents teneurs en Mn.....87

XVIII

Figure 4.9	Évolution des MDV dans l'eau potable, avec différentes teneurs en Mn.....	88
Figure 4.10	Évolution du pH de l'eau du fleuve traitée, avec différentes teneurs en Mn...	89
Figure 4.11	Évolution du pH de l'eau du fleuve traitée et filtrée à 0,45 µm, avec différentes teneur en Mn.....	90
Figure 4.12	Évolution de la couleur de l'eau potable de Montréal, selon la contribution du Mn dissous.....	91
Figure 4.13	Évolution de la couleur de l'eau potable de Montréal filtrée.....	91
Figure 4.14	Évolution du Mn dissous dans l'eau potable de Montréal.....	92
Figure 4.15	Quantité de Mn complexée en deux jours versus la quantité précipitée en 30 jours.....	93
Figure 4.16	Influence de la concentration initiale du Mn et de son temps de séjour sur sa complexation dans l'eau.....	93
Figure 4.17	Évolution de l'alcalinité de l'eau potable avec différentes teneurs en Mn.....	94
Figure 4.18	Évolution de la dureté de l'eau potable de Montréal selon la contribution du Mn.....	95
Figure 4.19	Évolution de la turbidité de l'eau potable de Montréal filtrée, avec les différentes teneurs en Mn.....	96
Figure 4.20	Évolution du COT de l'eau potable de Montréal, avec différentes teneurs en Mn.....	97
Figure 4.21	Évolution du COD de l'eau potable de Montréal avec les différentes teneurs en Mn.....	98
Figure 4.22	Évolution de la dureté de l'eau potable de Montréal filtrée à 0,45 micron, avec les différentes teneurs en Mn.....	99
Figure 4.23	Évolution de la conductivité électrique de l'eau potable de Montréal, avec différentes teneurs en Mn.....	100

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

AF	Acide fulvique
AH	Acide humique
BPA	Bisphénol A
CBWA	Canadian Bottled Water Agency
CCMRE	Conseil Canadien des ministres des ressources et de l'environnement
CGL	Conseil Général Loire
CMQ	Communauté métropolitaine de Québec
CRSCQ	Comité de la recherche et de la sensibilisation de la Coalition québécoise
HACCP	Hazard Analysis Control Critical Point
IBWA	International Bottled Water Agency
INSPQ	Institut national de santé publique du Québec
MDDEP	Ministère de Développement Durable de l'Environnement et des Parcs
POR	Potentiel d'oxydo-réduction
PSL	Plan du Saint-Laurent
SEASAT	Société de l'eau souterraine de l'Abitibi-Timiskaming
TDS	Totaux dissous solides
US. EPA	United States Environment Policy Agency
UDPPC	Union des professeurs de physique et de chimie

LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS DE MESURE

Jr	jour
g	gramme
kg	kilogramme
mV	millivolts
μm	micromètre
μs/cm	microSiemens par centimètre
UNT	unité néphélométrique de turbidité

CHAPITRE 1

PROBLÉMATIQUE ET OBJECTIF

1.1 Mise en contexte

Au Québec, bien que l'eau potable issue du fleuve Saint-Laurent ou des eaux souterraines soit de bonne qualité, certains éléments tels que le manganèse (Mn) se trouvant surtout en fraction dissoute dans l'eau transite via le réseau d'aqueduc vers le robinet du consommateur.

La connaissance du comportement du Mn dans l'eau rapportée par la littérature à ce jour reste insuffisante pour anticiper et évaluer ses impacts nuisibles. La compréhension de la complexité de ses liaisons susceptibles d'être établies avec la matière organique dans l'eau reste aussi peu explorées. Il est utile d'enrichir les connaissances sur le comportement et la spéciation de ce métal, étant dissous dans le milieu aquatique, que ce soit en ion libre ou en fraction labile des complexes qu'il peut composer avec les matières organiques et inorganiques.

Le manganèse est un métal lourd et fait partie des éléments de transition. Il est présent dans les eaux naturelles à raison de 0,01 ppb dans les océans et de 4 ppb dans les rivières (Adam *et al.*, 2001). On le retrouve à l'état dissous dans plusieurs types d'eaux souterraines et superficielles. Dans ces eaux, il possède des propriétés communes avec le fer. Sa concentration est en moyenne 10 fois moins élevée que celle du fer dans les eaux souterraines, où d'ailleurs, les similitudes entre les comportements respectifs des deux métaux sont nombreuses (Charles *et al.*, 2006). Ils sont solubles à l'état réduit, mais insoluble à l'état oxydé (Lopoukhine, 1999). Par ailleurs, la présence du carbone organique total (COT) dans les eaux naturelles étant aussi fréquentes, et compte tenu de sa forte implication avec le manganèse (Mn), l'interaction mutuelle entre ces deux éléments dans l'eau sera étudiée dans cette étude. À l'occasion, l'élément fer sera aussi considéré pour des fins de comparaison.

Le manganèse dans les eaux souterraines ou dans les eaux à caractère réducteur origine de la dissolution des roches et des sols profonds, soit à partir des horizons superficiels du sol, des litières végétales, des sédiments lacustres ou fluviaux (Charles, 2006). Il origine également de pollutions diverses telles que les rejets industriels et le lessivage par les eaux de pluie des décharges (Bisson *et al.*, 2012).

Selon Santé Canada (1987), le Mn se trouve dans les eaux de surface à des teneurs généralement inférieures à 50 µg/L. Le document Ruisso_2013 produit par la ville de Montréal enregistre dans l'eau brute de quelques stations et plans d'eau débouchant dans le fleuve Saint-Laurent des teneurs en Mn pouvant atteindre dans quelques localités de Montréal 500 µg/L et celles du COT des valeurs de 11 mg/L (figure-A I-2). La présence du manganèse cause de nombreux désagréments comme la dégradation de la qualité organoleptique de l'eau telle que sa couleur. À la longue, le métal entraîne la dégradation des ouvrages de distribution et de stockage de l'eau (corrosion et colmatage) ou encore, la diminution de l'efficacité de la désinfection par la consommation de l'oxydant (Charles, 2008).

Récemment, la question du Mn présent naturellement dans les eaux souterraines à des concentrations variables, souvent dépassant la norme de potabilité, suscite l'intérêt et l'inquiétude des consommateurs. Aussi, un intérêt plus marqué est soulevé de la part des chercheurs pour des questions de salubrité et de santé publique (Bouchard *et al.*, 2011).

Dans le cadre du programme d'acquisition de connaissances sur les eaux souterraines, Lacasse *et al.* (2012) ont réalisé une caractérisation des eaux souterraines du sud-ouest de la Mauricie. Ainsi, 28 % des échantillons récoltés ne respectaient pas l'objectif esthétique du manganèse. Selon une étude réalisée par Laforest (2009) évoque que dans les 1116 municipalités du Québec, 45 municipalités endurent la problématique du Mn et traitent leurs eaux avant de l'acheminer au consommateur. Quelques municipalités rapportant des niveaux dépassant 50 µg/L de Mn dans leur eau de consommation, peuvent être citées: Amos et Ville-Marie (Abitibi), Saint-Lambert et Lac Etchemin (Beauce), Granby (Montérégie), Saint-

Ambroise, Saint-Félix-de-Valois, la réserve amérindienne Manouane et St-Michel-des-Saints dans Lanaudière.

Devant un tel état de situation et les effets dommageables que peut causer le Mn des eaux brutes avec le temps, versus la demande incessante et croissante de ces eaux brutes par les municipalités de la province comme source d'approvisionnement en eau potable, il est important d'enrichir les connaissances sur la présence de manganèse dans les eaux et l'affinité qu'il possède avec le COT et d'autres éléments. Ces nouvelles connaissances déboucheront sur le développement et la mise en place de moyens et d'outils de contrôle et de prévention afin de minimiser la répercussion sur la santé des consommateurs et de parfaire une meilleure surveillance sanitaire au sein des réseaux municipaux.

L'objectif du présent travail s'inscrit dans une approche d'acquisition de connaissances sur la qualité de l'eau potable issue du fleuve Saint-Laurent, notamment celle desservie à l'École de technologie supérieure. Le travail portera sur l'élément Mn, son affinité avec le COT et son devenir dans ces eaux avant et après la désinfection.

1.2 Problématique

Dans le futur, les municipalités du Québec devront répondre au besoin grandissant en eau potable de leurs populations. Les données du rapport de 2012 du Ministère de l'environnement, près de 70 % de la population du Québec s'approvisionne à partir des eaux de surface pour son besoin en eau potable et le reste en eau potable provenant des eaux souterraines. Autrement dit, 35 % des municipalités utilisent l'eau du fleuve Saint-Laurent, alors que 65% s'approvisionnent des eaux souterraines. D'après une étude réalisée au Québec, d'ici 2017, les captages en eaux souterraines devraient connaître une augmentation d'un taux de 17,5 % pour arriver à une consommation de 142 millions de m³ par année (Armant, 2009). Compte tenu de la bonne qualité et l'accessibilité des moyens de traitement de ces eaux, l'eau souterraine sera donc de plus en plus sollicitée comme source d'approvisionnement en eau potable. Pourtant, le Canada possède de nombreuses lacunes

face à la connaissance de la ressource en eau souterraine, entre autres, son utilisation ainsi que la qualité et la vulnérabilité des aquifères (SESAT, 2010).

La question de la qualité des eaux souterraines ou celles issues du fleuve Saint-Laurent et de l'origine de leurs polluants, soulève le problème de la nature et l'impact de ces polluants sur la qualité de l'eau de consommation. Le Mn n'est pas exclusivement d'origine anthropique, mais également présent naturellement dans les eaux souterraines à des teneurs très variables. Selon la signature chimique d'une eau naturelle, le Mn peut s'y retrouver à des teneurs dépassant la directive établie de 50 µg/L par l'OMS (OMS, 2004). Quoiqu'au Québec peu de recherches ont permis de quantifier selon les saisons le niveau naturel de Mn dans les eaux souterraines et dans l'eau du fleuve. Également, peu d'étude qui ont permis de statuer sur le seuil potentiellement toxique du métal pour la santé du consommateur.

1.2.1 Problématique de santé publique relative au Mn

Récemment, le manganèse est considéré néfaste pour les facultés cognitives des enfants qui consomment quotidiennement pendant une durée de 10 ans. En effet, une eau contenant plus de 0,14 mg/L peut causer une baisse du QI de 5 % (Bouchard, 2011). De même, les résultats d'une autre étude, menée sur une cohorte d'enfants qui s'approvisionnent à partir d'une nappe phréatique présentant une concentration moyenne de 500 µg/L pendant plus de dix années, associe de façon significative leurs comportements de types oppositionnels et d'hyperactivité aux concentrations de Mn décelées au niveau de leurs cheveux. Entre autres, la municipalité de Matawinie qui desservait à sa population pendant plusieurs années, une eau potable provenant de la rivière de Manouane et qui contenait des concentrations de Mn comprises entre 160-600 µg/L (Laforest, 2009).

Au-delà de l'aqueduc, le phénomène de précipitation minérale se prolonge dans les réseaux d'eau chaude sanitaire et dans les tours de refroidissement. En effet, la consommation de l'eau municipale dans les établissements de santé est au cœur d'une préoccupation de sécurité sanitaire suite à l'éclosion du cas de la légionellose qui est apparue au Québec en

2012 (Jetten, 2014). Les tours de refroidissement à l'eau ont pour sources d'appoint l'eau municipale, et sa qualité est directement responsable des caractéristiques microbiologiques et physicochimiques de l'eau des tours (Environnement Canada, 2013). Lors de distribution de l'eau municipale, les précipitations minérales qu'occasionne le Mn en contribution avec le COT en suspension dans les réseaux (canalisation et réservoirs) et média filtrants, engendrent des conditions propices pour la prolifération de certaines bactéries pathogènes telles que *Cryptosporidium*, *Legionella*, *Mycobacterium*, etc... (Baudin *et al.*, 2007). Ces microorganismes peuvent être fatals aux personnes malades et en immunodéficience.

1.2.2 Problématique de conservation du patrimoine de l'eau

Au Québec, les données de mesures des teneurs de Mn dans les réseaux municipaux d'eau potable ne sont pas nombreuses, sous prétexte que le Mn ne fait pas partie du Règlement sur la qualité de l'eau potable (INSPQ, 2014). Le Mn pose des problèmes dans les eaux de consommation lorsque l'eau est traitée au chlore ou à l'ozone. Son oxydation lente cause des précipitations dans les réservoirs de stockage et les conduites de distribution (Montiel, 1990), ce qui peut favoriser et conduire à une colmatation de ces conduites. Ce phénomène est beaucoup plus persistant dans le cas des extrémités de réseaux favorisant la stagnation et la faible pression de l'eau par la mise en place d'un bouclage.

Les états d'oxydation dits manganeux (Mn^{2+}) et manganiques (Mn^{4+}) sont ceux qui touchent particulièrement les systèmes d'aqueduc (CCMRE, 1987; Santé Canada, 1987). Même à des concentrations inférieures à 0,05 mg/L, voire aussi peu que 0,02 mg/L, le manganèse peut former dans la tuyauterie des dépôts qui peuvent se présenter sous la forme de précipités noirs (U.S.EPA, 2004). En outre, les concentrations de manganèse sont constamment plus élevées dans les réseaux de distribution que dans l'eau traitée (Santé Canada, 1987). Les situations problématiques des eaux souterraines présentant des teneurs élevées en Mn, affectant irréversiblement le réseau de distribution de l'eau potable, révèlent essentiellement un manque de contrôle dans les conduites des eaux.

Par conséquent, l'ensemble de ces éléments arbore la nécessité d'une gestion des risques reliée à la présence excessive de Mn en contribution avec le COT dans les eaux brutes. L'idée est de mettre en place une approche qui met l'accent sur la protection des ressources, qui repose sur le fait que la qualité de l'eau des différents compartiments de l'hydrosystème en amont d'une station a une incidence sur la qualité de l'eau produite et sur la protection de ses filières de traitement, des infrastructures de stockage et de distribution municipales. Par ailleurs, protéger les ressources en eau par la mise en place de périmètres de protection est une étape que les distributeurs d'eau connaissent et réalisent déjà. Cependant, réduire l'eau de son excès en Mn conjointement au COT avant de l'acheminer à la station de traitement se révèle comme une étape subséquente avant sa désinfection.

1.2.3 Problématique de la qualité de l'eau et de la confiance du consommateur

Les préoccupations sociales pour la qualité de l'eau municipale sont grandissantes. Selon l'étude réalisée par Laforest (2009), les problèmes d'ordre esthétique, de goût, d'odeurs et des problèmes de lavage et de dureté de l'eau, constituent les raisons principales des 81% des personnes sondés, pour placer divers dispositifs individuels de traitement de l'eau, chez le citoyen relié au réseau municipal. Ceci témoigne de leur méfiance et de leur susceptibilité vis-à-vis de toute dégradation organoleptique de l'eau dans les réseaux.

Malheureusement, le goût et l'odeur de l'eau municipale sont les caractéristiques les plus difficiles à maîtriser en raison des multiples causes et interactions difficiles à contrôler, ou mal sues comme la compréhension entourant l'élément Mn. Cela pourrait expliquer en partie la popularité grandissante des eaux embouteillées, qui sont associées dans l'esprit du consommateur, à un aliment d'une pureté rare. Pour pallier à ces inconvénients et rétablir la popularité de l'eau municipale, qu'elle provienne du fleuve ou souterraine soit-elle, entre autre, la présence du Mn à des teneurs élevées dans l'eau potable requière des traitements efficaces.

Dans le but de développer une meilleure connaissance sur le comportement du Mn dans les eaux naturelles, voire même promouvoir d'autres technologies plus adaptées, incitant à une meilleure gestion des eaux municipales provenant des eaux souterraines et du fleuve Saint-Laurent, il serait important d'évaluer les niveaux de Mn dans ces eaux destinées à la consommation humaine; d'investiguer l'affinité du métal vis-à-vis du COT avant et après le traitement (par ozonation et/ou chloration). Revoir aussi, la salubrité des systèmes de traitement et de distribution et finalement aborder quelques réactions indésirables qui peuvent en découler après traitement.

1.3 Le cadre de l'étude

1.3.1 Les questions de recherche

- Pour leur besoin d'approvisionnement en eau, 35 % des municipalités du Québec puisent l'eau du fleuve Saint-Laurent et les 65 % restantes des eaux souterraines des nappes phréatiques. L'eau est alors traitée, puis distribuée via l'aqueduc municipal pour le besoin de leurs populations en eau potable. Selon les techniques de traitement utilisées et les teneurs en Mn présentes dans ces eaux, quel est l'impact sur la qualité de l'eau potable et le degré d'exposition des infrastructures de traitement, de distribution et de stockage de l'eau, aux précipitations minérales produites après traitement de ces eaux?
- Selon les teneurs de Mn présentes dans les eaux distribuées via la réseautique de distribution, quel serait la part du Mn dissous dans l'eau, qui contribue aux phénomènes de précipitation et celle qui serait acheminée au consommateur ?

1.3.2 Les hypothèses de recherche

Advenant les concentrations en Mn dans l'eau et les quantités d'eau puisées versus la qualité de l'eau produite et les systèmes de distribution en place, l'association de la présence de ce métal avec les conséquences dommageables pour la santé des consommateurs ainsi que pour les infrastructures municipales de l'eau, nous suggérons que :

- Documenter et caractériser l'eau potable issue du fleuve Saint-Laurent et des eaux souterraines de quelques municipalités de Québec contribue à dresser un portrait réaliste sur l'exposition au Mn présent dans l'eau potable, ainsi que le profil de l'évolution de la qualité organoleptique de l'eau produite;
- Comprendre davantage les mécanismes des complexes associés à l'évolution thermodynamique du manganèse en contribution avec d'autres éléments dans l'eau, tels que le COT principalement;
- La dépendance de la qualité de l'eau potable produite de celle de l'eau brute. Notamment, la corrélation de quelques éléments avec le Mn dans ces eaux pourrait permettre la mise en place de meilleures stratégies de traitement des eaux brutes et d'augurer des mesures protectrices de l'environnement de ces eaux, ce qui entrainera l'amélioration de la gestion des eaux de consommation et donc de leur qualité pour les prochaines années.

1.3.3 Les objectifs de recherche

Afin de documenter l'évolution de la qualité organoleptique réelle se rapportant à la présence du Mn dans l'eau potable desservie par les municipalités du Québec, et de ressortir notamment les retombées négatives de ce métal en contribution avec d'autres éléments impliqués dans l'eau, les objectifs spécifiques de cette étude sont :

- décrire et investiguer la situation concernant la présence du Mn dans les eaux naturelles (du fleuve Saint-Laurent et des eaux souterraines) desservies pour les municipalités via le réseau de distribution et mettre en évidence les principaux éléments impliqués avec le Mn dans ces environnements, afin d'établir un portrait réaliste du niveau d'exposition du consommateur à ce métal;
- mettre en évidence l'évolution d'une complexation et d'une précipitation dans l'eau traitée et déterminer la part de contribution du Mn dans le dit-phénomène, entraînant

la variabilité organoleptique de la qualité de l'eau potable destinée à la consommation.

1.4 La démarche de l'étude

Dans la présente étude, le premier chapitre abordera la problématique et le cadre de l'étude. Le deuxième chapitre abordera l'étude bibliographique, soulignant l'enjeu que suscite le Mn par rapport à la demande incessante de la population québécoise en eau potable et à sa présence dans les ressources en eaux brutes et dans la réseautique de distribution. Ce chapitre porte aussi sur la présentation des différentes techniques d'élimination du Mn dans les eaux naturelles et leur désinfection pour des fins de potabilisation;

Dans le troisième chapitre sera présentée l'approche méthodologique adoptée dans cette étude, l'échantillonnage de l'eau potable et grandeurs physicochimiques suivies et analysées. Une description détaillée des principales méthodes d'analyses effectuées sera ensuite fournie; Le quatrième chapitre exposera les résultats et la discussion. Finalement, le dernier chapitre clôturera avec la conclusion et les recommandations.

CHAPITRE 2

REVUE DE LA LITTÉRATURE

2.1 Norme et cadre législatif des eaux potable au Québec

Au Québec, la qualité de l'eau potable est régie par la *Loi 22 sur la qualité de l'environnement* par le biais du *Règlement sur la qualité de l'eau potable* (R.R.Q., c. Q-2, L18. 1.1.). Elle a pour objectifs la surveillance, le contrôle et l'établissement de normes et des obligations vis-à-vis des exploitants de stations de production d'eau potable. Par conséquent, toute eau destinée à la consommation est visée par ledit *Règlement*. En effet, l'eau potable expédiée dans des contenants ou distribuée via les réseaux doit respecter les normes physico-chimiques et microbiologiques en vigueur. Lorsqu'un contaminant dépasse la norme dans un réseau de distribution, l'exploitant doit apporter des correctifs afin d'obtenir un retour à la conformité. Les trois types de contrôle effectués pour vérifier la qualité de l'eau de consommation sont : le contrôle bactériologique, physicochimique et de désinfection.

Pour le Mn, la norme pour l'eau potable a été fixée à 0,05 mg/L pour les eaux de consommation (OMS, 2011). Tout comme dans le cas du fer, cette norme a été établie en fonction de critères esthétiques et non pour protéger la santé des utilisateurs (Larue et Riopel 1983).

2.2 Approvisionnement en eau et sa distribution au Québec

Au Québec, plus de 35% des municipalités ainsi que d'importantes industries ont leurs prises d'eau dans le fleuve. En contrepartie, l'eau souterraine constitue la source d'alimentation en eau potable pour plus de 65 % des municipalités (CMQ, 2010). Par ailleurs, l'approvisionnement des québécois en eau embouteillée issue principalement des eaux souterraines ne peut passer sans regard compte tenu de la progression impressionnante du marché ces dernières décennies.

2.2.1 Les eaux superficielles : exemple du fleuve Saint-Laurent

Au Québec, plus 5,3 millions de personnes, soit 70 % de la population québécoise, sont desservies par les eaux de surface pour leur besoin en eau potable. Le fleuve Saint-Laurent étant la source d'approvisionnement la plus importante desservant environ 2,4 millions de personnes (MDDEP, 2004), il constitue un des cours d'eau les plus imposants d'Amérique du Nord et aussi, l'un des plus grands actifs de la région puisqu'il sert également d'assise à une multitude de milieux humides. Il offre une consommation croissante d'environ 225 000 m³ par jour. En moyenne, son débit annuel est de 12 000 m³/s et varie au fil des saisons (CMQ, 2010).

Autrefois utilisé depuis longtemps comme réceptacle des eaux usées municipales et industrielles, la qualité de l'eau du fleuve est jugée meilleure aujourd'hui que dans les années 70. Cette amélioration de la qualité de l'eau s'avère le résultat de travaux d'investissements importants en matière d'assainissement des eaux usées et à l'amélioration dans les pratiques agricoles. Toutefois, selon les résultats d'analyses d'eau effectuées en 2004-2005 par quelques stations d'échantillonnage, la qualité de l'eau du fleuve est détériorée. D'après le ministère de développement durable de l'environnement et des parcs (MDDEP), le niveau moyen de la turbidité de l'eau du fleuve est de 10 UNT et ne nécessiterait pas une modification des équipements de traitement actuels. Selon les chercheurs du PSL (CMQ, 2010), cette détérioration provient de l'érosion causée par des précipitations plus abondantes et des débits du fleuve plus élevés, ce qui entraînerait le ruissellement de surface et donc un apport important au fleuve de matières dissoutes et en suspension et plus de phosphore (CMQ, 2010).

Les prises d'eau du fleuve Saint-Laurent et souterraines sont cartographiées sur la figure suivante :

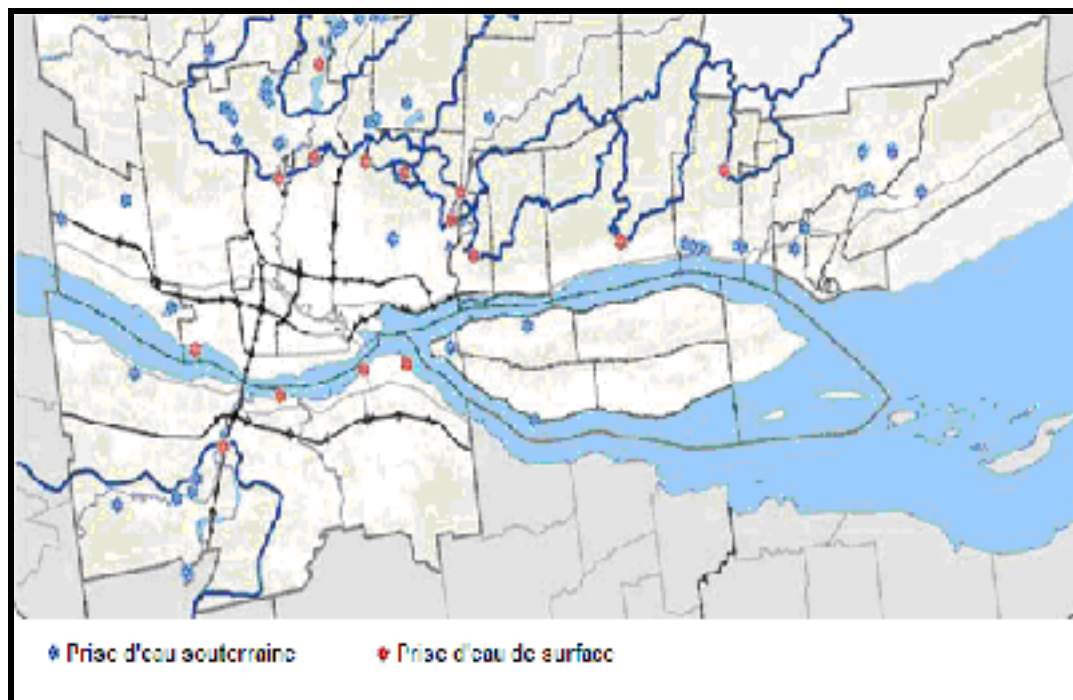


Figure 2.5 Les prises d'eau souterraine et d'eau du fleuve. D'après (CMQ, 2010)

2.2.2 Les eaux souterraines

Selon Martin (2000), la réserve globale en eau souterraine est évaluée à près de $2,0 \times 10^{11} \text{ m}^3$ et le renouvellement naturel annuel de la réserve globale Québécoise serait de $1,4 \times 10^{10} \text{ m}^3$. Le prélèvement annuel global en eau souterraine du Québec réalisé au cours de l'année 2000 est de près de $4,3 \times 10^8 \text{ m}^3$, ce qui correspond à 0,2 % de la réserve et à 3 % du renouvellement annuel.

L'eau souterraine est la ressource en eau potable la plus sollicitée. Toutefois, le nombre de stations approvisionnées en eau souterraine dans plusieurs régions administratives dépasse celui des stations utilisant l'eau de surface qui comptent 284 stations municipales. Les stations ravitaillées en eau souterraine desservent environ 875 000 personnes au total.

La demande des populations en eau potable est de plus en plus forte au Québec, les stations de traitement de l'eau et de production de l'eau potable ont alors beaucoup performé avec le temps. Toutefois, l'approvisionnement en eau potable à partir de l'eau souterraine considéré

comme une deuxième option pour quelque municipalité constitue une excellente alternative, surtout que cette ressource nécessite généralement un traitement des eaux moins important (Mailhot, 2008).

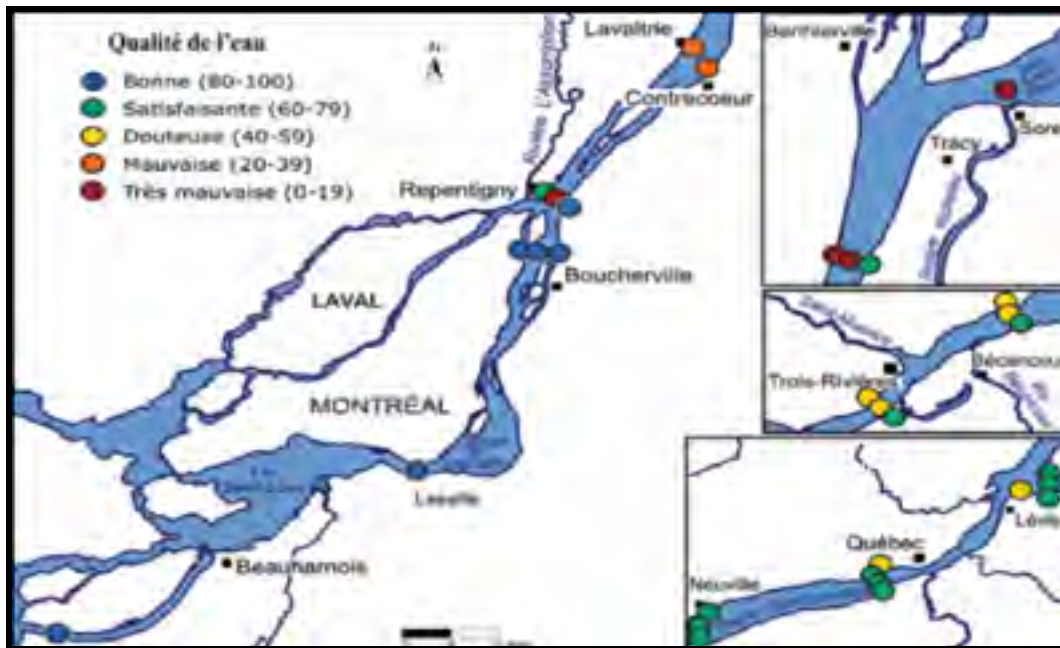


Figure 2.6 La qualité de l'eau du fleuve Saint-Laurent, étés 2004 et 2005.

D'après (CMQ, 2010)

Les municipalités desservent leurs populations via les réseaux municipaux. Le tableau 2.1 rapporte le pourcentage de la population desservie par l'eau souterraine dans la région administrative du Québec au cours de la période de 1995 à 2001. Il est à noter que les régions administratives de Montréal, de Laval et du Nord du Québec, sont desservies en grande partie par les eaux de surface provenant du fleuve Saint Laurent.

Tableau 2.1 Pourcentage de la population desservie par l'eau souterraine dans la région administrative du Québec 1995-2001. Adapté de (Armand, 2009)

Régions administratives	Popularité desservie par l'eau souterraine (%)
01- Bas-Saint-Laurent	83,5
02- Saguenay-Lac-Saint –Jean	45,7
03- Capitale-Nationale	59,1
04- Mauricie	66,1
05- Estrie	21,0
06- Montréal	(fleuve Saint-Laurent)
07- Outaouais	49,8
08- Abitibi-Témiscamingue	59,3
09- Côte-Nord	27,2
10- Nord-du-Québec	(fleuve Saint-Laurent)
11- Gaspésie-Île-de-Madeleine	78,5
12- Chaudières-Appalaches	46,3
13- Laval	(fleuve Saint-Laurent)
14- Lanaudière	51,5
14- Lanaudière	32,1
16- Montérégie	6,9
17- Centre-du-Québec	8,7
Province de Québec	39,7

Une étude comparative de l'évolution du nombre de réseaux de distribution municipaux et le nombre de population desservie en fonction de la provenance de l'eau a été réalisée pour les années 2005 et 2010 (Tableau 2.2). Elle révèle de légères variations par rapport aux portraits

de ces deux années. L'eau de surface demeure la source d'approvisionnement des réseaux de distribution alimentant près de 70 % de la population totale du Québec (MDDEP, 2012), alors que près de 100 % de la population de la région de Montréal est alimentée par l'eau de surface (MDDEP, 1999).

Tableau 2.2 Évolution du nombre de réseaux de distribution municipaux et nombre de personnes desservies en fonction de la provenance de l'eau

	Nombre de réseaux		Population desservie	
	2005	2010	2005	2010
Eau souterraine	656	704	875 000	944 125
Eau de surface	395	365	5 348 000	5 442 370
Eau mixte	36	35	263 000	325 138
Total	1 087	1 104	6 486 000	6 711 683

2.3 Les facteurs influençant la dégradation de la qualité de l'eau dans le réseau

La potabilisation des eaux naturelles par les municipalités du Québec est une activité qui ne s'achève pas uniquement par son traitement réalisé au sein de la station. L'eau potable produite est garantie par son producteur en deux points : avant l'entrée dans le réseau et à la sortie du robinet.

Comme le réseau de distribution est la dernière barrière que l'eau parcourt avant qu'elle soit livrée au consommateur, plusieurs facteurs peuvent affecter sa qualité initiale compte tenu qu'elle y est exposée à des mécanismes complexes qui influencent sa qualité initiale. Le fournisseur ne doit non seulement garantir la salubrité de l'eau produite, mais aussi s'ajuster constamment à l'évolution des normes et procédures édictées, implanter un périmètre de protection autour de la prise d'eau et entretenir les filières et les équipements de la station.

2.3.1 L'effet biologique

Le réseau de distribution est un véritable bioréacteur dans lequel une flore hétérogène cohabite en symbiose et forme le biotope du réseau. Parmi cette flore figurent les manganifères telles que la bactérie leptothrix qui fait partie de la flore non pathogène, ubiquiste dans l'eau et qui est rencontrée souvent dans le réseau d'aqueduc. La figure suivante récapitule les éléments qui influencent la qualité d'une eau potable lors de sa traversée du réseau:

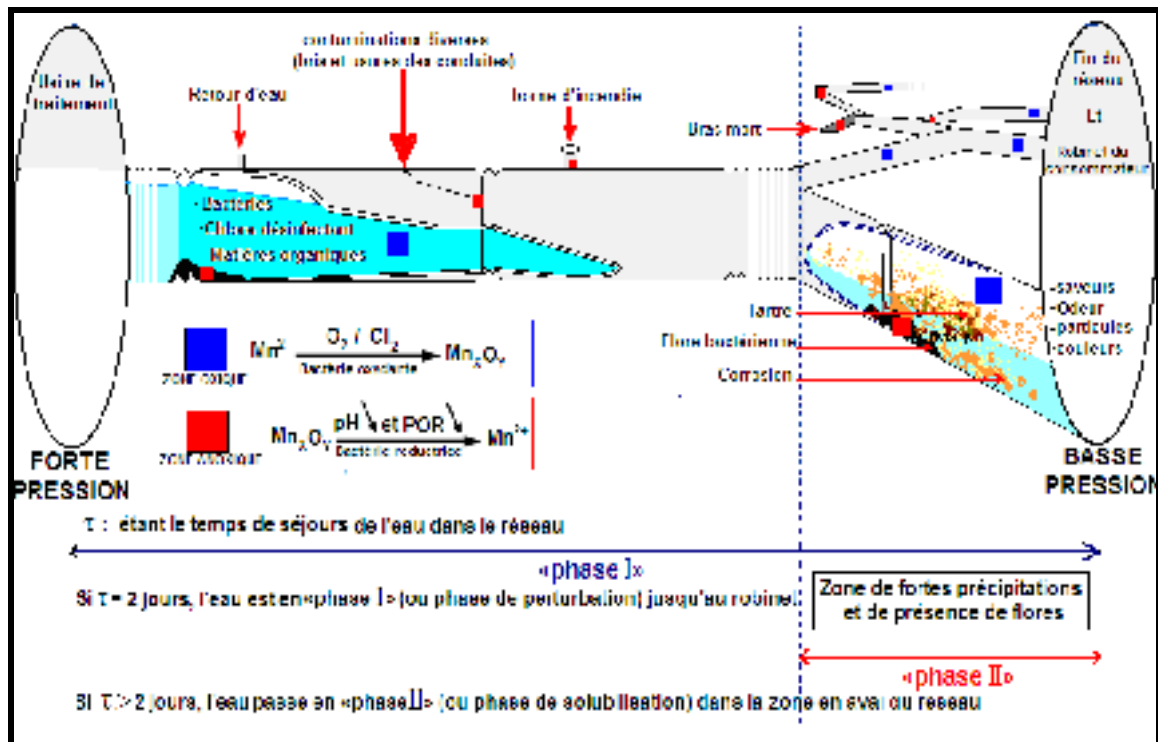


Figure 2.7 Le réseau réacteur. D'après (Levi, 1995) adapté

Par ailleurs, certains points sur le réseau peuvent constituer des entrées pour d'autres microorganismes pathogènes opportunistes (*Klebsiella pneumoniae*, la légionelle, etc.) dans l'eau potable produite, ce qui leur permet de développer leurs biofilms sur les parois internes des conduites et peuvent développer des accroissements de résistance au chlore d'un facteur de 150 (Festy, 2003). Selon Celerier (2002), les eaux de surface ou les eaux souterraines contenant peu de microorganismes et de matières organiques peuvent causer la reviviscence

bactérienne dans les réseaux qu'elles alimentent. Le contenu en éléments organiques carbonés dans l'eau ainsi que le contenu minéral comme la présence de fer et de manganèse favorisent le développement de certaines bactéries telles que celle déjà citée, la leptothrix. Les bactéries manganifères oxydent le Mn dissous et le précipitent pour tirer leur énergie en présence d'oxygène; à défaut d'oxygène, ces mêmes bactéries réduisent le métal à partir d'oxydes précédemment accumulés dans leurs gaines (Bradley *et al.*, 2005)

Tel qu'illustré sur la figure 2.4, la réduction de l'évolution de la biomasse nécessite le contrôle des nutriments bactériens par le suivi dans l'eau produite du carbone organique biodégradable (CODB) utilisable par la biomasse. Levi et Joret (1990) fixent cette quantité limite quant au carbone organique biodégradable (CODB) par un biofilm bactérien à des valeurs inférieures à 0,2 mg/L. La figure 2.4 montre la relation entre la teneur en CODB et les cellules bactériennes fixées et les planctoniques libres.

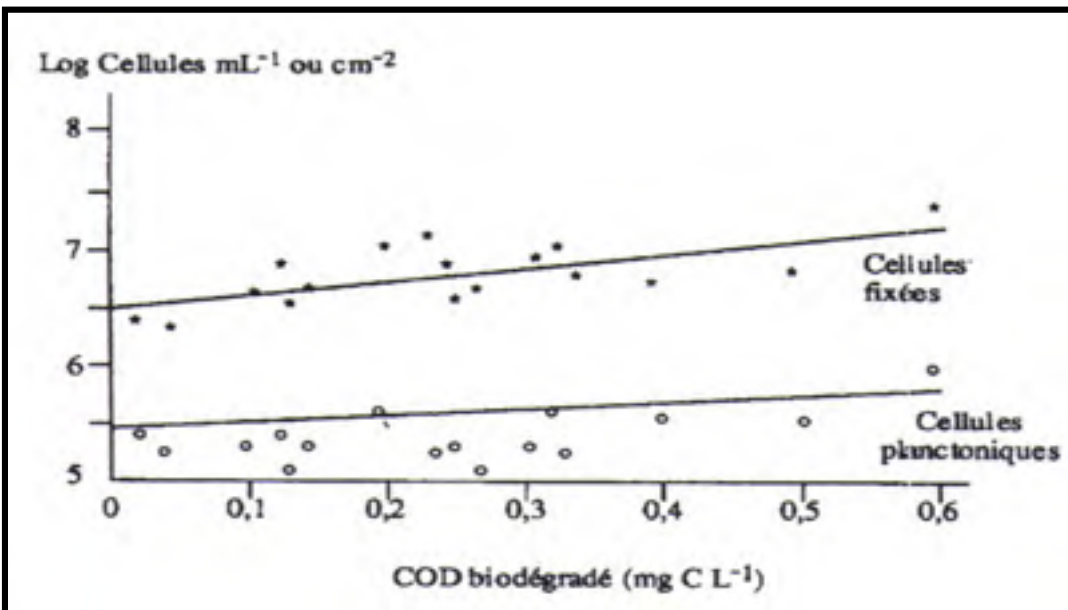


Figure 2.8 Relation entre la teneur en CODB (mg C.L⁻¹) et les cellules bactériennes fixées (log cellules.cm⁻²) ou planctoniques. D'après (Mathieu *et al.*, 1992)

2.3.2 L'effet physicochimique

Idéalement, pour maintenir la bonne qualité d'une eau potable produite par une station, son temps de séjours ne doit pas dépasser deux jours dans le réseau (CGL, 2012). Au delà de cette période de temps, l'eau pourrait être trouble et risque d'être affectée par des contaminations croisées. En effet, l'évolution du pH de l'eau dépendra de la teneur en CO₂ dissous présent dans le réseau; son pH et sa minéralisation sont importants pour le contrôle de la corrosion, de l'agressivité de l'eau, de l'action du désinfectant et de la précipitation des éléments dissous (Celerier, 2002).

D'ailleurs, le paramètre connu pour être un véritable révélateur de divers problèmes reliés à la qualité de l'eau produite est bien sa turbidité. Elle peut renseigner sur la précipitation de fer et de manganèse due à leur oxydation et la précipitation lente de CaCO₃ due à un mauvais ajustement du pH lors du traitement (Celerier, 2002). L'augmentation de la turbidité peut être entraînée par l'agglomération naturelle des colloïdes pouvant provenir d'arrachements de biofilm ou de bactéries agglomérées (Celerier, 2002).

Selon Montiel (1990), le Mn peut contribuer à la protection des bactéries contre l'effet biocide du chlore. Il y aurait une bonne corrélation entre l'abattement des microorganismes (algues, kystes et clostridium) et la turbidité (Montiel, 1996). À cet effet, si une turbidité est supérieure à 0,4 NTU, l'action des bactéricides baisse significativement. Ainsi, un traitement au chlore libre à 0,4 ppm pendant une heure qui donne normalement une garantie bactériologique à l'eau n'est actif que si la turbidité est inférieure à 0,4 NTU (Celerier, 2002).

Les concentrations maximales en Mn enregistrées dans les rapports sur la qualité de l'eau potable des usines Atwater et Charles-J. Des Baillets entre 2006 et 2013, rapportent des teneurs inférieures à 1 µg/L (Laroche, 2013). D'autre part, l'étude de Barbeau *et al.* (2011) a enregistré des concentrations dans l'eau de robinet atteignant 2700 µg/L (INSPQ, 2011, Barbeau *et al.*, 2011).

Les valeurs en Mn total enregistrées par Barbeau *et al.* (2011) dans l'eau potable prélevée aux robinets des huit municipalités du sud du Québec variaient de (<1 à 2701 µg/L) et ce, malgré que ces valeurs n'étaient pas représentatives de la teneur en Mn présente dans l'eau d'approvisionnement de ces municipalités. L'étude attribue ces hausses en Mn aux multiples mécanismes physicochimiques et biologiques qui surviennent dans le réseau de distribution et aux longueurs de ses conduites, reliant les municipalités à des utilisateurs éloignés.

Bien que les mesures déployées par les municipalités du Québec pour la détection du Mn dans l'eau potable n'aient pas permis de mettre en évidence la présence de teneurs substantielles du métal, relargées à l'occasion aux robinets (Barbeau *et al.*, 2011), l'emménagement alterné de zones anoxiques et oxiques dans l'aqueduc pourraient expliquer la complexité des mécanismes qui modulent le devenir du Mn et du COT dans l'eau du robinet (Figure 2.3).

La haute pression d'eau imposée à l'entrée du réseau (figure 2.3) affaiblit la flore à l'entrée du réseau et entraîne à l'aval les précipitations organo-minérale produites en phase de turbulence. Dans les extrémités du réseau et les bras mort, endroits où se retrouvent des réducteurs de pression, se créent notamment les conditions propices pour la croissance de la flore manganifère (ORP aux alentours de 300 mV, Mn et minéraux solubles générées en phase de solubilisation...). Dans les zones oxiques, la flore oxyde le Mn dissous disponible, le précipite et l'accumule dans sa gaine (Bradley *et al.*, 2005). À un moment donné, les floes bactériens croient et consomment tout l'oxygène disponible dans ces endroits, où l'oxygène ne peut plus diffuser jusqu'à la flore profonde du floc. Ces conditions provoquent l'abaissement du pH et du POR (Montiel *et al.*, 1990) et favorisent la création de zones anoxiques. Le métabolisme respiratoire de la bactérie est ainsi réorienté vers la réduction des oxydes de Mn qu'elles ont stocké précédemment dans leurs gaines et qui seront utilisés comme accepteurs primaires d'électrons (Bradley *et al.*, 2005). Ce sont les conditions réductrices de ces endroits qui gouvernent le mécanisme de réduction du métal (par la flore en place et les conditions du milieu en phase de solubilisation). C'est le cas de figure le plus

plausible qui élève le risque des phénomènes de fortes concentrations en Mn dissous dans l'eau coulant au robinet.

2.4 Les eaux embouteillées et les problématiques de l'industrie

Au Canada, l'eau embouteillée ou dite préemballée dans des contenants scellés, est définie comme un aliment. Elle est assujettie au Titre 12 du *Règlement sur les aliments et drogues* du Canada (Santé Canada, 2014). Ainsi, toute eau embouteillée vendue doit être propre à la consommation humaine et conforme aux dispositions de la loi. Elle peut provenir de n'importe quelle source (eau traitée, eau de puits, eau municipale, etc.). Cependant, l'appellation d'«eau de source naturelle» sur l'étiquette du contenant dans lequel elle est vendue, est réservée strictement pour une eau de source potable qui provient d'une source souterraine, à condition que sa composition n'ait pas été modifiée par l'utilisation de produits chimiques. Seulement le dioxyde de carbone et l'ozone peuvent être ajoutés au cours du processus d'embouteillage pour protéger sa fraîcheur et la désinfecter (Santé Canada, 2014).

Au Canada, une eau de source contient moins de 500 milligrammes de sels minéraux par litre. Dépassant cette teneur, elle est appelée une eau minérale. Ce standard est spécifique pour chaque pays. Par exemple aux États-Unis et en France, la barrière est de 250 milligrammes par litre au total (CRSCQ).

Pour garantir au consommateur une bonne qualité de l'eau du robinet, l'approche préventive à barrières multiples est utilisée pour contrer les diverses menaces que peut croiser l'eau le long de son parcours : depuis sa source, pendant son transport, son traitement et sa distribution aux domiciles. C'est la même gestion de risques qui est utilisée dans les usines d'embouteillage par l'implantation du système HACCP, qui consiste à gérer et à contrôler tous les points critiques identifiés lors de l'analyse des risques et hasards qui pourraient croiser l'eau de source depuis sa source à la bouteille.

2.4.1 La consommation abusive des embouteilleurs soulève de l'inquiétude

Au Québec, il existe deux règlements qui cadrent le captage des eaux souterraines. Le premier est le *Règlement sur le captage des eaux souterraines* entré en vigueur le 15 juin 2002 (MDDEP, 2013), qui favorise la protection des eaux souterraines et régit le captage sans nuire au voisinage par la diminution de la pression artésienne. Il prévient aussi le puisage de l'eau en quantité abusive et la répercussion négative du captage sur les cours et plans d'eau qui leur sont associés.

Le deuxième est le *Règlement sur les eaux embouteillées*, qui vise la production et la distribution des eaux embouteillées (MDDEP, 2008). Selon (Castro-del *et al.*, 2011), la consommation d'eau embouteillée a été en constante augmentation en raison des préoccupations du public concernant la potabilité et les contaminants microbiens et chimiques dans l'eau du robinet. De 2009 à 2013, la production en eau embouteillée de 76 usines nord-américaines est passée d'environ 4,20 à 5,63 millions de gallons d'eau, soit une augmentation de 34 % (IBWA, 2014).

2.4.2 Problématique du plastique: son goût dans l'eau et l'impact sur l'environnement

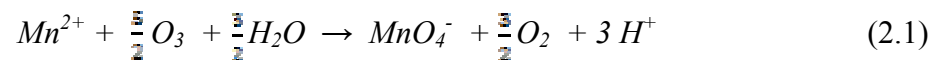
Il est connu que l'industrie de l'eau embouteillée travaille de concert avec l'industrie du plastique. Des milliards d'unités sont produites chaque année en Amérique du Nord, alors que la grande majorité de ces bouteilles ne sont pas recyclées. Au Canada, les municipalités sont aux prises avec une crise de gestion des déchets générés par l'industrie de l'eau embouteillée. Une fois enfouies, les bouteilles se perpétuent longtemps sous la terre et contribuent à la contamination des nappes d'eaux souterraines par relargage des phtalates et d'autres additifs toxiques (Berkeley Ecology Center, 1996).

2.4.3 Problématique de la qualité de l'eau

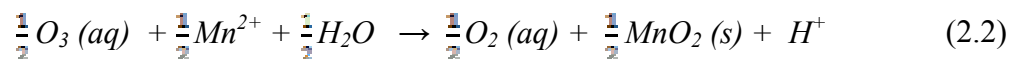
Contrairement à l'eau municipale, la qualité des eaux embouteillées peut varier considérablement compte tenu qu'elles ne sont pas soumises à des normes strictes de qualité. En dépit du critère bactériologique le plus suivi, soit quotidiennement pour valider sa potabilité, de nombreux microorganismes (*P. aeruginosa*, *Pseudomonas sp...*) ont été identifiés dans l'eau des bouteilles, scellées à l'intérieur de deux ans de vie (Venieri, 2006). Dans les usines d'embouteillage d'eau, rien n'a été mis sur place pour tester les contaminants chimiques, organiques ou radiologiques. Surtout que, le critère microbiologique ne renseigne rien sur les trois contaminants précédents. Sommairement, nous rappelons les principaux problèmes se rapportant à la qualité de l'eau embouteillée en lien avec le Mn et le COT dans l'eau rencontrés souvent dans une unité d'embouteillage d'eau :

1. De l'eau rose dans les gallons

Ce sont les audits des clients des embouteilleurs qui décident des exigences et des recommandations à suivre lors de leurs processus de production. L'exemple de la teneur en ozone recommandée dans la bouteille de l'ordre de 0,4 mg/L, ne semble pas en accord avec les règles de l'art de l'embouteillage d'eau. Rarement accrédités par CBWA, les embouteilleurs procèdent avec des concentrations élevées en ozone, surpassant même la teneur 0,4 mg/l pour la désinfection de l'eau. Comme l'ozone est un oxydant fort, capable d'oxyder le manganèse réduit à permanganate selon l'équation (2,1).



Si tout le Mn^{2+} a été complètement oxydé en MnO_2 (équation 2.2), ces dernières particules ainsi que celles re-larguées par le filtre pourraient être oxydées à leur tour à un état d'oxydation plus élevé, qui est le permanganate (équation 2.3) (Reckhow, 1990).



Le diagramme pourbaix indique un niveau d'oxydation du Mn associé à l'ion permanganate.

2. Précipitation et complexation lente du Mn dans l'eau

Que ce soit dans les eaux de sources ou dans les eaux superficielles, l'ozone réagit avec le MON (principalement le COD) contenue dans l'eau et la décompose en fragment plus légers et plus polarisés (Reckhow, 1990). Ces fragment en MON possèdent une forte affinité avec les métaux bivalents dissous dans l'eau, tels que le Mn^{2+} (Fe^{2+} , Cu^{2+} , le Ca^{2+} ...) (Desjardins, 1988). Sous l'effet du potentiel redox, le Mn^{+2} se combine avec le COD et avec le CO_3^{2-} dans le cas où l'eau est alcaline.

3. Répartition du biofilm bactérien associée à l'état d'oxydation du Mn

Dans l'aire de production d'une usine d'embouteillage d'eau de source ou d'eau minérale, multiples microorganismes s'accumulent et colonisent les installations de traitement d'eau. Parmi eux, les bactéries manganifères, non pathogènes pour l'homme, mais peuvent poser des problèmes d'exploitation et de salubrité pour les filières de traitement. Elles se développent en grand nombre et par accumulation sur les raccords des conduites d'eau et prolifèrent selon un écosystème complexe, dynamique et organisé. Leurs biofilms s'incrustent sur les pompes, la paroi extérieure des tours d'ozonation, les pipettes des remplisseuses de bouteilles et partout sur la rinceuse des bouteilles ainsi que sur les sorties des réservoirs de stockage de l'eau et des boîtiers de filtres, où il est très difficile de les déloger (Figure-A II-6).

2.5 La présence du Mn dans les eaux naturelles

Le manganèse est fréquent dans les eaux naturelles, son transport et sa partition sont contrôlés par sa spéciation établie essentiellement par le pH, le potentiel redox et la teneur en oxygène (Charles, 2008). Le manganèse peut provenir de quatre différentes origines (Montiel, 1990):

- les roches où il sera essentiellement sous forme de carbonate;
- les pollutions accidentelles;
- le drainage des sols;
- l'accumulation dans la zone réductrice des barrages réservoirs.

Que ce soit dans les eaux superficielles ou dans les eaux souterraines, le manganèse peut se trouver sous différentes formes chimiques : dissoutes, précipitées et libres. Par défaut d'oxygène, le Mn est souvent sous la forme libre dans la plupart des eaux souterraines, ou peut être trouvé complexé avec la MON, comme c'est souvent le cas aussi dans les eaux de surface et des eaux souterraines très colorées (Berné, 1991).

Généralement, le Mn est présent en solution, ou en suspension dans les eaux de surface naturelles, à des concentrations inférieures à 0,05 mg/L (Santé Canada, 1987). Selon Zogo *et al.* (2010), les concentrations en Mn peuvent varier entre 0,5 et 2 mg/L et atteindre 5 mg/L.

Dans l'eau, plusieurs facteurs influencent les concentrations du métal, dont la teneur en oxygène, le type de paysage que l'eau côtoie, la teneur en matière organique qu'elle contient et qui pourrait causer la formation d'un milieu réducteur. Dans ces eaux, la présence de bactéries oxydantes pourra augmenter considérablement les vitesses des réactions d'oxydation du métal. À l'opposé, en milieu réducteur, d'autres bactéries pourront faciliter le passage en solution du fer et du manganèse (Bao-rui, 1988).

2.5.1 Mn dans les eaux de surface

Les eaux de surfaces regroupent les eaux de rivière et les eaux de lac. L'impact saisonnier et celui des activités agricoles et industrielles de proximité est déterminant sur la qualité de ces eaux. Dans ces cas, l'eau est alors de qualité moindre quant à l'indice de couleur plus élevé, l'abondance de matières organiques et inorganiques et la contamination bactérienne. Dans les lacs, l'eau est souvent retenue pour un temps de séjour plus long et se caractérise par une turbidité faible. En automne et en printemps, la turbidité augmente suite au renversement des

eaux de surface et les eaux profondes, causé par la différence de température (Desjardins, 1988).

D'après Adam *et al.*, (2001), l'affinité du manganèse pour la phase solide diminue avec le pH de l'eau. Aux pHs inférieurs à 7,5, l'ion dissous, Mn^{2+} , est souvent prédominant. Dans certaines eaux, la fraction soluble est entre 15 et 95 %. Aux pHs neutres des mêmes eaux, les complexes inorganiques du métal les plus importants sont $Mn(HCO_3)^+$ et $MnSO_4$ (Chiswell et Mokhtar, 1986) et les liaisons métal-ligand sont fortes dans ces complexes de sphère interne. Le Mn^{2+} peut former aussi des complexes de sphère externe, peu stables (Adam *et al.*, 2001). Cependant, les eaux contenant de fortes concentrations de carbonates et/ou de manganèse, aux pH supérieur à 7,5, le $MnCO_3$ peut précipiter du fait de sa faible solubilité (Chiswell et Mokhtar, 1986, Adam, 2001). Le Mn^{2+} peut aussi s'adsorber sur les hydroxydes de fer, les argiles, le MnO_2 ou de la matière organique particulaire et former d'autres formes insolubles (Chiswell et Mokhtar, 1986; OMS, 2005).

Selon Zogo *et al.* (2010), le suivi des variations des teneurs en manganèse dans l'eau de surface varient faiblement en toutes saisons en fonction du temps et de l'espace. Cependant, en profondeur, la teneur du métal était pratiquement nulle entre le mois de juin et octobre. Par contre, la teneur augmente dans ces profondeurs dès le mois de novembre à juin, atteignant un pic entre mai et juin en manganèse, allant de 1,5 à 4,5 mg par litre.

L'évolution de la concentration du Mn et de celle de l'oxygène dissous en fonction de la profondeur est illustrée dans la figure suivante :

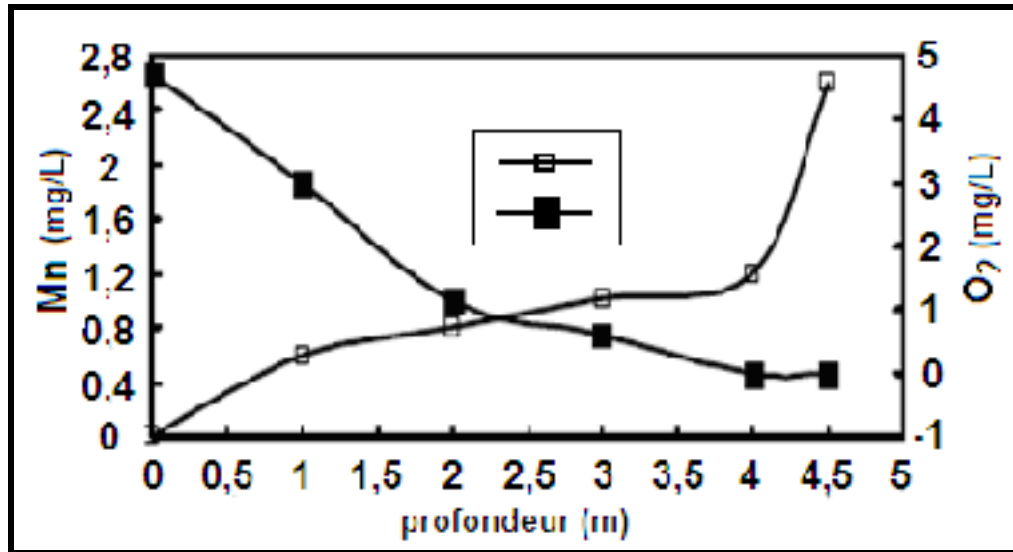


Figure 2.5 Évolution de la concentration du Mn et de la concentration de l'oxygène dissous en fonction de la profondeur des colonnes d'eau

Selon Desjardins (1988), à l'interface air-colonne d'eau, lors des températures froides, l'oxygène de l'air se dissout à la surface de l'eau et oxyde le manganèse Mn^{2+} qui précipite et se dépose dans les sédiments. À l'interface sédiment-colonne d'eau, le manganèse est cyclé entre les sédiments et l'eau courante. Des conditions réductrices dans les sédiments font dissoudre le manganèse qui entre dans la colonne d'eau par diffusion selon la figure qui suit.

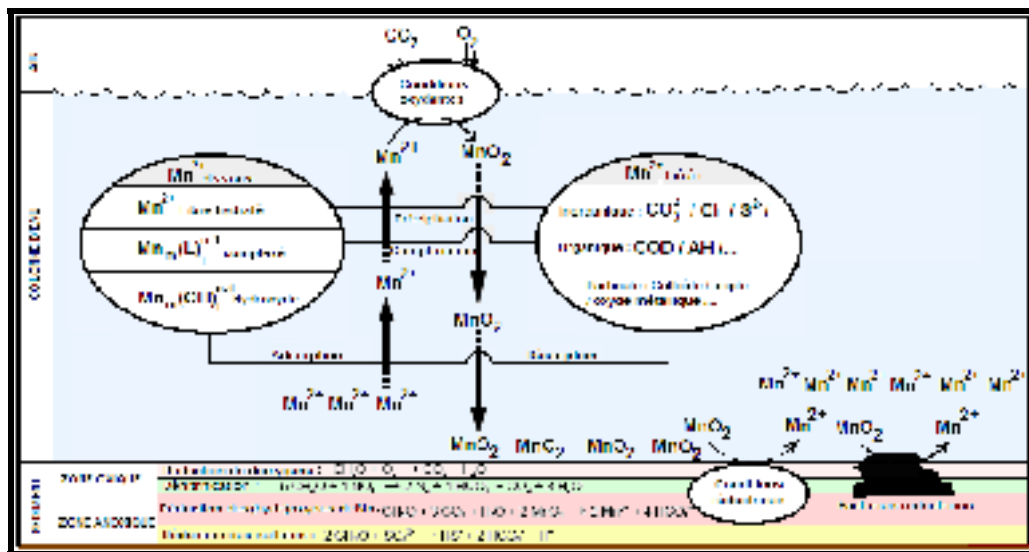


Figure 2.6 Le cycle du Manganèse dans les interfaces sédiment-eau et eau-air (L: ligand). Adapté de (Charriau, 2009)

Cependant en période d'été, l'oxydation peut être diminuée compte tenu des températures plus élevées comparées à celles de l'hiver. La distribution de la température en profondeurs des réservoirs induit des gradients de température et provoquent la stratification en raison des différences de densité d'eau (Desjardins, 1988).

Les stations de purification qui s'approvisionnent à partir d'un plan d'eau (eau superficielle) ou d'un réservoir (barrage d'eau) et tirent l'eau à proximité des niveaux riches en Mn dissous tel que l'interface sédiment-eau, reçoivent l'eau en aval avec des niveaux élevés en manganèse dissous (Johnson *et al.*, 1995). Selon les saisons, elles doivent choisir le point de tirage de l'eau selon la présence du Mn dissous en fonction de la profondeur du réservoir. Les concentrations de Mn réduit, très élevées, peuvent se produire aussi bien à cause de la réduction d'hydroxydes de Mn dans les conditions anoxiques (Reckhow, 1990).

2.5.2 Dans les eaux souterraines

Compte tenu des conditions réductrices qui prévalent dans le sous-sol, le manganèse est plus abondant dans les approvisionnements d'eau provenant d'eaux souterraines que dans ceux, issus d'eaux de surface. Les concentrations en fer et en Mn dissous sont souvent élevées. En moyenne, les concentrations en Mn sont dix fois moins élevées que celles du fer (Charles, 2006). L'indice de la couleur et la turbidité sont faibles et la matière organique est souvent absente. Les eaux souterraines sont à l'abri des sources de pollution et sont filtrées naturellement dans le sol et leurs caractéristiques varient très peu dans le temps. Leurs duretés sont souvent élevées, puisqu'elles sont en contact avec des formations rocheuses meubles contenant des métaux bivalents tels que Mg^{2+} et Ca^{2+} (Lessard, 1999).

Selon l'étude de Morgan et Stumm (1964) réalisée sur l'origine du manganèse dissous dans l'eau de la nappe d'un aquifère, le manganèse dissous dans l'eau des puits avoisinant la nappe n'a pas d'autre origine que les matériaux constitutifs où il se trouve essentiellement sous forme d'oxyde. La raison de son enrichissement progressif dans l'eau des puits serait la conséquence de l'appauvrissement de la nappe en oxygène dissous. Il semble que le

ralentissement de la vitesse de l'écoulement du fleuve alimentant la nappe de l'aquifère et un dépôt de matière organique causant une consommation accrue d'oxygène à l'interface fleuve-nappe. L'étude démontre que la libération du Mn se faisait principalement par voie bactérienne. Les bactéries utiliseraient des oxydes de Mn comme accepteurs d'électrons en absence d'oxygène.

En milieu non oxygéné, les formes insolubles comme le MnO_2 pourront être réduites sous la forme soluble de M^{2+} (Jaudon, 1989). Inversement, la présence d'oxygène, amènera la précipitation du manganèse (M^{2+}) sous forme de MnO_2 (Fustec, 1991; Vuorinen, 1988). La présence de bactéries oxydantes pourra augmenter considérablement les vitesses des réactions d'oxydation. Certaines bactéries permettent de précipiter simultanément le fer et le manganèse (Smith, 1985).

Une forte présence de MON pourrait conduire à la formation d'un milieu réducteur, et la présence de bactéries réductrices accélérerait le processus de passage en solution du manganèse (Dumousseau, 1990). La quantité de manganèse libérée ne semble pas être fonction du nombre de bactéries mais plutôt de leur activité respiratoire (Jaudon, 1989). Si l'abondance de matière organique consomme tout l'oxygène disponible, les nitrates seront réduits par ces bactéries réductrices et ultérieurement elles réduiront les oxydes de manganèse (Thomas, 1994).

Comme dans les eaux de surfaces, la présence de nitrates, de chlorures et de phosphates, diminue la solubilité du manganèse (Bisson *et al.*, 2012). La présence de carbonate de calcium (CaCO_3) dans l'aquifère influence aussi sur les concentrations en manganèse (Bisson *et al.*, 2012). La formation de FeCO_3 et de MnCO_3 due à la dissolution du CaCO_3 dans l'eau amènera une baisse de leurs concentrations en solution (Mania, 1989). La profondeur influence aussi les concentrations en manganèse selon certaines études, mais cela s'expliquera simplement par la baisse des concentrations en oxygène avec la profondeur (Lahermo, 1988).

2.5.3 La complexation aqueuse du Mn

Dans les eaux naturelles, plusieurs processus géochimiques entraînant divers polluants peuvent affecter la spéciation du Mn et par conséquent sa mobilité et sa biodisponibilité (Adam *et al.*, 2005). Souvent, il est dissous sous forme d'ions libres, de complexes organiques ou inorganiques, ou se combine à d'autres substances ou composés particuliers en suspension dans l'eau et sédiment (Gambrell, 1994). Il semble que les hydroxydes de manganèse eux même, de fer et les MON sont les particules prédominantes porteuses en milieux aqueux oxiques (Saulnier et Mucci, 2000).

Selon McCarthy, (1987), la surface spécifique de la MON dépasse 800 m²/g. Cependant, les surfaces spécifiques des oxydes de fer et de Mn, sont respectivement de 100 m²/g et de 300 m²/g. Le métal possède une grande affinité avec les matières organique avec lesquelles il forme des complexes. L'exemple de colloïdes mobiles, du fait de leur petite taille, de leur surface spécifique élevée et de leurs propriétés de charges, le Mn peut s'y adsorber et être transporté avec elle. Sa complexation avec la MON et les colloïdes le protège de l'oxydation en l'empêchant d'être retiré au cours du traitement. La complexation est d'autant plus significative que le pH de l'eau est alcalin (Knocke *et al.*, 1990).

Une certaine catégorie de MON, les acides humiques (AH), omniprésente dans les eaux naturelles et dotée de masse moléculaire très élevées. Les AH sont de couleur noire ou brune et sont hydrophiles et acides. En solution diluée, ces solutions deviennent jaunâtres, caractéristique de plusieurs eaux de surface (Charriau, 2009). Ces acides sont impliqués dans plusieurs processus biogéochimiques.

Les AH sont issues de produits de décomposition de sous-produits de la matière organiques générées par des plantes et des animaux, vivant à la surface du bassin versant ou dans la rivière et qui se décomposent après leur mort (végétaux ou animaux). Selon Garnier (2004), les AH constituent un groupe de composés organiques très complexes, dont la structure est formée de groupes fonctionnels (les carbonyles, les alcools, les quinones, les phénols les

acides aminés...) changeant d'une eau à une autre, où, elles peuvent se combiner à différents minéraux et métaux et les fixer. Toutefois, leurs structures et caractéristiques chimiques, physiques et les mécanismes exacts impliqués dans la formation des substances humiques sont complexes et encore mal connues (Eyheraguibel, 2004).

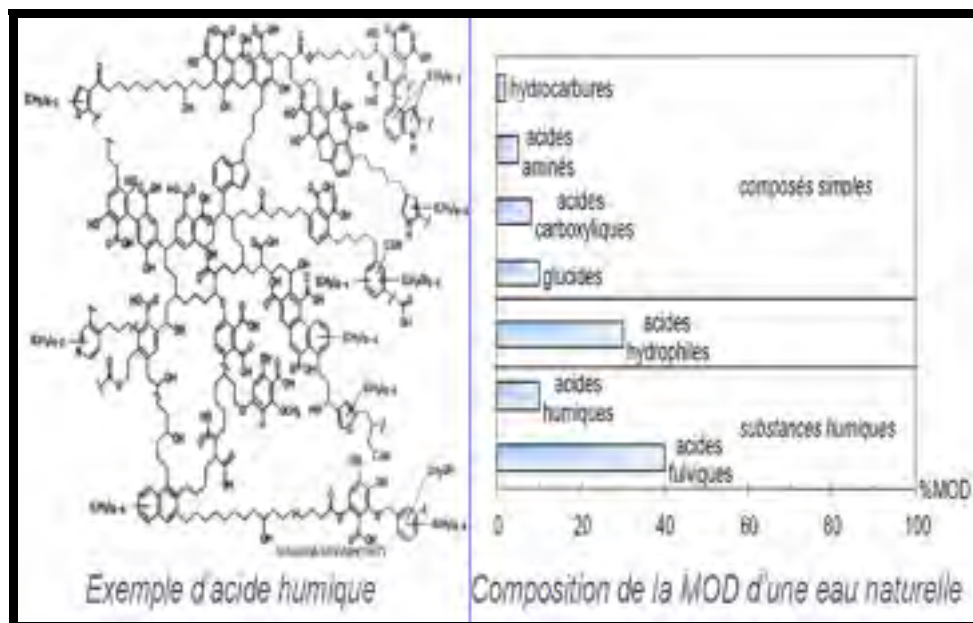


Figure 2. 7 Ligands organiques du milieu naturel (Exemple d'AH)
(Charriau, 2009)

Dans les réservoirs d'eau, lorsque le débit est faible, les concentrations en Mn sont plus élevées en présence des AH. La complexation du métal est considérée légère avec les AH et dépend du pH de l'eau: 0-14 % à pH 6,0 et 20 % à pH 8,0 (Olvin-Lewis, 2011).

Les substances humiques peuvent être classées en trois catégories : l'acide fulvique, l'acide humique et l'humin (desjardins, 1988).

- **acide fulvique (AF)**: substance soluble dans les acides et bases dilués;
- **acide humique (AH)**: substance soluble dans les bases diluées mais qui précipite dans les acides dilués;
- **humin** : substance insoluble dans les acides dilués et les bases diluées.

Les AF étant de poids moléculaire plus faible que les AH, ils disposent d'un grand potentiel de solvatation pouvant favoriser la mobilité des ETM et donc de celle du Mn sous forme de complexe organique dissous (Miller et Orbock Miller, 2007). La structure des substances humiques est formée à partir de cycles aromatiques et de chaînes aliphatiques (Hart *et al.*, 1985) (Figure 2.7). Les principaux groupements fonctionnels présents au sein de ces macromolécules sont les groupements carboxyliques, phénoliques et également les cétones. Les acides carboxyliques sont la plus importante catégorie d'acides organiques naturels les plus abondants dans la nature (Hart *et al.*, 1985). Ils sont acides grâce à leurs groupements carboxyles quant à l'effet inductif des groupements attracteurs d'électrons qui les composent. Ce sont des groupements protonnés ionisables, ce qui confère aux acides humiques et fulviques leur propriété d'acides organiques faibles. Ils peuvent se dissocier dans l'eau en y cédant un proton (Hart *et al.*, 1985).

Selon Volk *et al.* (1997), les substances humiques constituent une fraction importante du carbone organique dissous biodégradable (CODB) et que leur utilisation en milieux aquatiques comme substrat permet d'augmenter la flore bactérienne compte tenu de l'augmentation des processus de respiration et d'hétérotrophie. De plus, les substances humiques aquatiques constituent des complexes pouvant fixer le Mn et d'autres minéraux dans l'eau. La stabilité des complexes formés dépend de la nature des sites de réactions entre les éléments fixés et les AH et AF.

2.6 La chimie de l'ion manganèse et sa stabilité dans l'eau

De symbole chimique "Mn", le manganèse est un élément très électropositif. Il se situe en tête de la colonne VIIA de la classification périodique et au centre de la série des éléments dits de transition, de la quatrième période, entre le chrome et le fer. Il possède des analogies aussi bien avec les éléments de transition qu'avec ceux de sa propre colonne (Adam *et al.*, 2005). La configuration électronique de son état fondamental est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$. La structure électronique de son dernier niveau d'énergie comprend 7 électrons de valence dont deux électrons appariés et 5 électrons célibataires sur le niveau "3d", qui est

donc incomplet. Le niveau d'énergie 3d incomplet permet la formation de nombreux complexes et la levée de la dégénérescence des orbitales "d" s'accompagne de changements de couleur (UDPPC, 2015). Le métal s'oxyde facilement, comporte de nombreux degrés d'oxydation à des valences allant de -3 à +7. De nombreux états d'oxydation sont donc possibles (II), (IV), (III) et (VII); les deux premiers états dits manganeux (Mn^{2+}) et manganique (Mn^{4+}) sont plus courants (OMS, 2005) et dont le degré 2 est le plus stable (Mn^{2+}). Ces deux états sont ceux qui touchent les systèmes d'aqueduc (Santé Canada, 1987).

Dans l'eau, la stabilité de l'ion Mn et de ses complexes qu'il compose avec d'autres éléments, dépendent de plusieurs paramètres physicochimiques, principalement, le pH, le POR de l'eau, ainsi que de la présence d'éléments chimiques et de leurs concentrations. Le Diagramme Pourbaix de la figure 2.8, spécifie les espèces chimiques majeures et leur distribution selon le pH et le potentiel redox de l'eau.

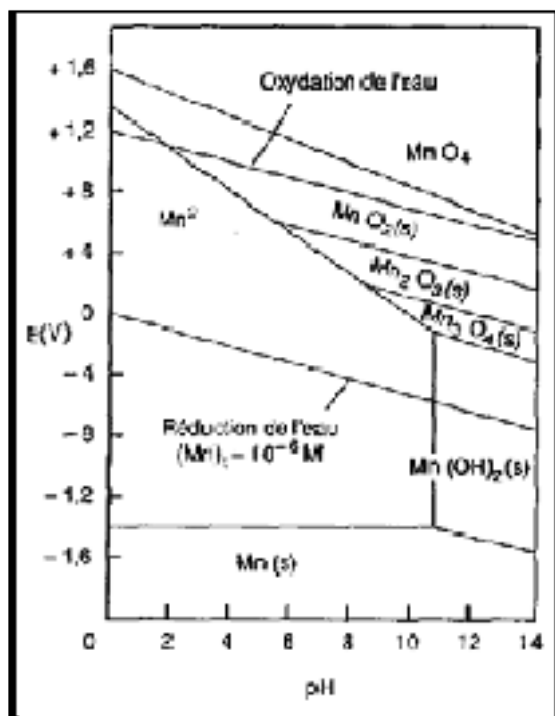


Figure 2.8 Diagramme EH-pH du système Eau-Manganèse à 25°C d'après Morgan et Stumm (1964)

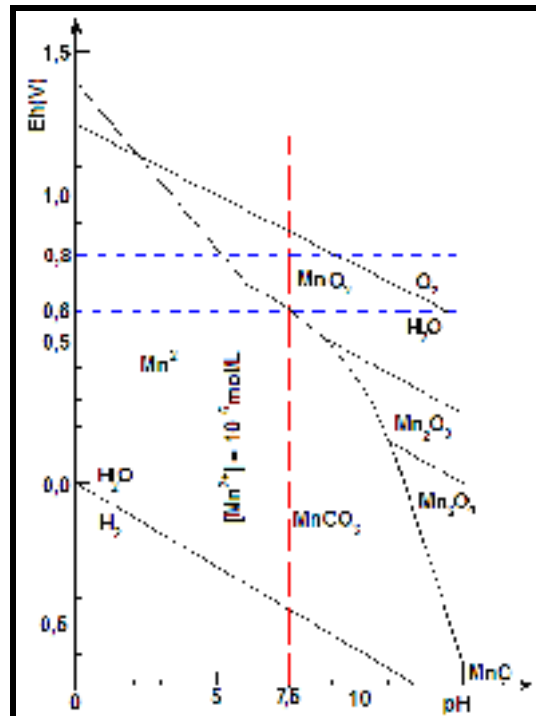
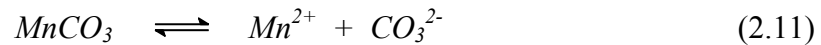


Figure 2.9 Diagramme de stabilité du Mn avec le carbonate dans l'eau (Desjardins, 1988)

D'après le graphique de la figure 2.9, le Mn précipite sous forme d'oxydes dans les eaux naturelles riches en carbonates (eaux alcalines) lorsque leur pH est compris entre 6,5 et 9,5 et le POR est supérieur à 0,6 volts. Autrement, il précipite sous forme de carbonates lorsque le POR est inférieur à 0,5 volts. Dans ces conditions, la solubilité du Mn dépend de la solubilité des carbonates dans ces eaux suivant la réaction 2.11 (Desjardins, 1988) :



Selon (Chiswell et Mohktar, 1986 ; ATSDR, 2000), à partir d'un pH de 7,5 et dans le cas où ces eaux ont de fortes concentrations de carbonates et/ou de manganèse, le MnCO_3 est susceptible de précipiter, du fait de sa faible solubilité. Pour un pH donné, la solubilité du MnCO_3 est inversement proportionnelle à l'alcalinité de l'eau. Par conséquent, dans des eaux très alcalines, les concentrations en Mn dissous sont très faibles.

La forme insoluble la plus stable est le dioxyde de manganèse, présent au-delà de pH 8 (Chiswell et Mohktar, 1986). La réaction d'oxydation du manganèse conduisant à la précipitation de MnO_2 , de cinétique lente (quelques jours), est accélérée par une augmentation de pH, la présence du dioxyde de manganèse lui-même ou celle de micro-organismes (Chiswell et Mohktar, 1986; OMS, 2005).

Le tableau 2.3 représente les plus importants minéraux d'oxydes de Mn rencontrés en milieux aquatiques :

Tableau 2.3 Les plus importants minéraux d'oxydes de Mn (Post, 1999)

Mineral Name	Chemical Formula
Pyrolusite	MnO_2
Ramsdellite	MnO_2
Nantite	$Mn(O,OH)_2$
Hollandite	$B_{2,x}(Mn^{4+}, Mn^{7+})_8O_{16}$
Cryptomelane	$K_x(Mn^{4+}, Mn^{7+})_8O_{16}$
Manjiroite	$Na_x(Mn^{7+}, Mn^{2+})_8O_{16}$
Coronadite	$Pb_x(Mn^{4+}, Mn^{3+})_8O_{16}$
Romanechite	$Ba_{1,66}(Mn^{7+}, Mn^{2+})_8O_{16} \cdot 1.34H_2O$
Todorokite	$(Ca, Na, K)_x(Mn^{4+}, Mn^{2+})_8O_{16} \cdot 3.5H_2O$
Lithiophorite	$LiAl_2(Mn_2^{4+}, Mn^{2+})_8O_{12}(OH)_6$
Chalcophanite	$ZnMn_3O_7 \cdot 3.5H_2O$
Binnessite	$(Na, Ca)Mn_7O_{14} \cdot 2.8H_2O$
Vernadite	$MnO_2 \cdot nH_2O$
Manganite	$MnOOH$
Groutite	$MnOOH$
Feitknechtite	$MnOOH$
Hausmannite	$Mn^{7+}Mn_3^{3+}O_4$
Bixbyite	Mn_2O_3
Pyrochroite	$Mn(OH)_3$
Manganosite	MnO

2.7 Traitement des eaux naturelles contenant du Mn

Dans les eaux naturelles, le manganèse est généralement présent sous forme bivalente soluble, Mn^{2+} , en association avec le fer et l'ammonium. Il peut former des complexes avec les bicarbonates, les sulfates et silicates, ainsi qu'avec certaines MON (Berné *et al.*, 1991). L'eau desservie par l'usine Charles-J Des Baillets n'a pas subi de traitement avancé. L'eau du fleuve a été seulement filtrée au sable, ozonée puis chlorée. Les teneurs en Mn et en COT dans l'eau traitée sont en deçà des normes de potabilisation (Laroche, 2013).

En général, avant de rechercher les possibilités d'élimination du Mn, il est essentiel de voir son état le plus courant dans l'eau à traiter, car, il existe plusieurs techniques de traitement pour réduire le Mn dans les eaux. Le traitement dépend du type d'eau et la concentration du métal et de celle du COT qu'elle contient. Les cinq grandes techniques de démanganisation citées par Montiel et Welte, (1990) sont :

- l'oxydation de Mn^{2+} en Mn^{3+} ou Mn^{4+} , suivie d'une filtration pour éliminer les précipités formés,
- la séquestration de Mn^{2+}
- l'échange d'ions,
- la filtration catalytique,
- le traitement biologique.

La présente section abordera les techniques de désinfection chimique, la filtration au sable et la filtration biologique considérée actuellement comme le modèle parfait pour le futur. Aussi, mettre en évidence quelques réactions secondaires indésirables se produisant lors de l'utilisation de quelques oxydants chimiques.

2.7.1 La désinfection dans le traitement de l'eau

La désinfection de l'eau permet d'éliminer ou de réduire à un niveau acceptable les microorganismes susceptibles de transmettre des maladies. Elle est réalisée par le biais d'oxydants chimiques et par des moyens physiques comme l'ébullition, l'ultraviolet, etc. (Desjardins, 1988).

L'oxydation chimique joue un rôle important dans le traitement de l'eau potable. Parmi les oxydants chimiques les plus utilisés dans le traitement de l'eau, on peut citer le chlore, l'ozone, le dioxyde de chlore, le permanganate de potassium, le brome et l'iode. L'ozone est parfois utilisé par couplage avec du peroxyde d'hydrogène ou avec un rayonnement ultraviolet pour produire des radicaux ayant des propriétés oxydantes puissantes (Reckhow et Singer, 1990).

Les oxydants chimiques permettent l'oxydation des espèces inorganiques réduites, tels que le manganèse manganoux, Mn^{2+} , le fer ferreux, Fe^{2+} , le sulfure, S^{2-} et des composés organiques synthétiques dangereux, par exemple le trichloroéthylène (TCE) et l'atrazine. Ils permettent également de détruire les composés gustatifs et d'éliminer les odeurs et les couleurs dans l'eau (Clifford, 1992). En outre, dans certains cas, ils peuvent améliorer la performance de coagulants ou de réduire leur quantité requise (Zogo *et al.*, 2010). Ils sont souvent ajoutés à la tête de l'usine de traitement avant ou au niveau du bassin de mélange rapide, mais ils peuvent également être utilisés après clarification, avant la filtration, après qu'une partie importante de la demande d'oxydant a été supprimée. En raison de leurs propriétés biocides, ils peuvent être utilisés pour contrôler des croissances aquatiques nuisibles, tels que les algues, dans les bassins de prétraitement (Reckhow et Singer, 1990).

Malgré que le chlore libre est l'oxydant et désinfectant de choix dans plusieurs pays, il génère des sous-produits de désinfection halogénés (SPD) potentiellement dangereux, produits par des réactions entre le chlore libre et la MON, exacerbée dans certains cas, par la présence de bromure (Clifford, 1992). Les types de désinfection les plus souvent utilisées juste avant le réseau pour les eaux de surfaces et souterraines sont le chlore, le chloramine, le dioxyde de chlore et l'ozone (Desjardins, 1988).

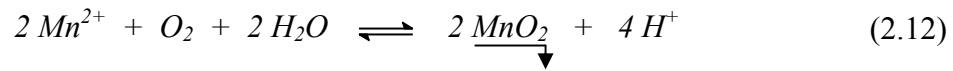
2.7.2 Élimination du manganèse dans l'eau

Le principe de base pour précipiter le Mn pour pouvoir le capturer est de le faire passer de la forme Mn^{2+} à Mn^{4+} par le biais d'oxydants chimiques, tels que l'oxygène, le chlore, le permanganate de potassium, le dioxyde de chlore et l'ozone. Ils sont aussi utilisés pour oxyder le fer, éliminer les contaminants organiques, organiques chimiques synthétiques de problème de santé publique, améliorer le goût, la couleur et l'odeur (Clifford, 1992).

2.6.2.1 Procédés d'oxydation et quelques réactions parasites

1) Oxydation par l'oxygène (Berné, 1991)

L'oxydation du Mn dissous dans l'eau s'effectue selon la réaction suivante :

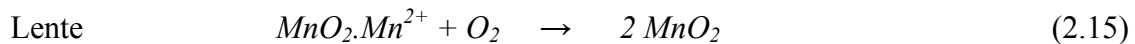
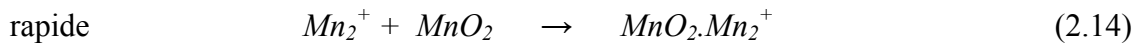


L'équation (2.13) est proposée par MORGAN pour ce qui est de l'oxydation lente du Mn :

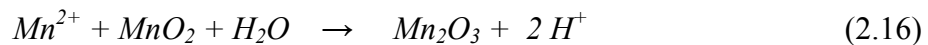
$$-\frac{d[\text{Mn}^{2+}]}{dt} = K_1 [\text{Mn}^{2+}] + K_2 \cdot [\text{O}_2] \cdot [\text{Mn}^{2+}] \cdot [\text{MnO}_2] \quad (2.13)$$

L'analyse stœchiométrique entre l'équation d'oxydation du Mn et celle du fer révèle que la quantité d'oxygène requise est deux fois plus élevée pour l'oxydation du Mn que pour celle du fer. Au cours de la réaction, il y'a production d'ion d'hydrogène et par suite le pH tend à baisser. Si l'alcalinité de l'eau est faible, la vitesse de la réaction diminuera (Berné, 1991).

Un sable manganisé peut servir de support à cette réaction, mais cette manganisation est difficilement contrôlable. La présence du dioxyde de manganèse catalyse la réaction. Pratiquement, il y'aura adsorption de Mn^{2+} sur MnO_2 selon l'équation (2.14) et l'oxydation lente du Mn^{2+} en MnO_2 pourra alors se poursuivre in situ selon la réaction (2.15) :



Parfois, en utilisant le MnO_2 comme catalyseur, le sesquioxyde (Mn_2O_3) se forme selon l'équation (2.16) :



La régénération du MnO_2 par la présence du permanganate suivant l'équation (2.17) :

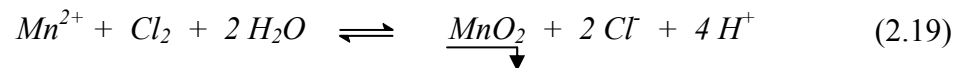


Le bilan global donne (2.18) :



Le MnO_2 sert donc de réacteur. Sur le terrain, un matériau filtrant constitué en grande partie de MnO_2 peut être utilisé et mélangé en proportion plus ou moins importante avec du sable et qui doit être, lui aussi, être régénéré régulièrement.

2) Oxydation par le chlore



La réaction au chlore libère des ions hydrogène, ce qui a aussi tendance à baisser le pH. L'oxydation a lieu lorsque le pH est entre 7 et 10 et exerce une importante influence sur l'alcalinité. Elle est optimale à pH égale à 10. Lorsque le Mn est complexé à des substances organiques, les vitesses de réactions sont imprévisibles. Elles sont souvent très faibles et l'oxydation se termine après 24 heures, ce qui entrainera la précipitation de MnO_2 dans le réseau de distribution (Berné, 1991).

Sans compromettre la désinfection par la production de sous-produits indésirables, une teneur de 0,2 mg/L est souhaitée après le robinet, et un résiduel dans le réseau de 3 à 6 mg/l est nécessaire pour contrôler des fortes reviviscences bactériennes. Il reste que la chloration ne résout pas le problème fondamental de l'accumulation d'une biomasse vivante fixée à la surface des canalisations (Celerier, 1998).

Lorsque le gaz de chlore est ajouté à l'eau, il se dissocie rapidement pour former l'acide hypochloreux ($HOCl$) et l'ion chlorure (Cl^-) suivant la réaction (2.20) (Reckhow, 1992) :

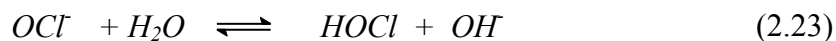
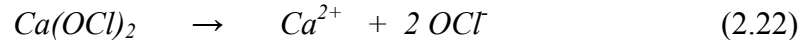


Tel qu'établi par la réaction d'équilibre (2.21), puisque l'acide hypochloreux est un acide faible, il se dissocie partiellement en ion hypochlorite (OCl^-). Les espèces de chlore, présents dans l'eau dépendront de la concentration totale de chlore, du pH et de la température.



3) Oxydation par l'hypochlorite de calcium :

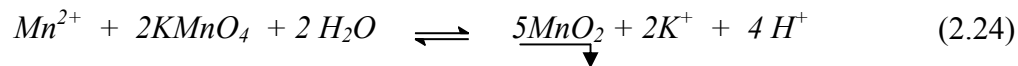
Ce produit se présente sous de forme de granulés qui se dissolvent dans l'eau. Ils forment comme le NaOCl, l'ion hypochlorite selon l'équation (2.22) qui réagit avec l'eau pour former l'acide hypochloreux (2.23) :



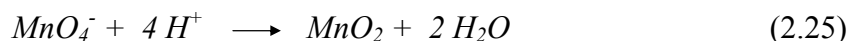
La seule différence avec le chlore gazeux réside dans le fait que l'hypochlorite de calcium est une base qui élève le pH. Le changement de ce paramètre dépend directement de l'alcalinité de l'eau.

4) Oxydation par le permanganate de potassium (KMnO₄) :

L'oxydation du Mn dissous dans l'eau par le permanganate entraîne la précipitation du métal selon la réaction (2.24) :



L'état d'oxydation du manganèse dans le permanganate est de (+VII). Dans la plupart des applications de traitement, l'oxydation par le permanganate implique un transfert de trois électrons et le permanganate est alors réduit en dioxyde de manganèse insoluble selon l'équation (2.25) :

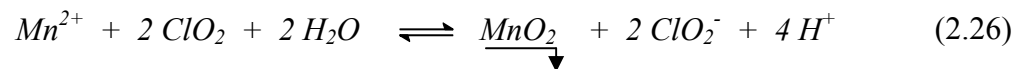


En pratique, la quantité requise en KMnO₄ pour oxyder une quantité de Mn est plus faible que celle calculée stoechiométriquement. Le phénomène est probablement expliqué par la présence du MnO₂ qui agit comme catalyseur. Si le pH est entre 6 et 9, l'oxydation est plus rapide et le Mn est oxydé en 5 minutes (Berné, 1991). En réalité il y'aura adsorption de Mn²⁺ sur MnO₂ et l'oxydation lente du Mn²⁺ en MnO₂ pourra alors se poursuivre in situ selon la réaction (2.14).

Le dioxyde formé avantage la réaction, car il permet d'adsorber le fer ferreux et le Mn manganoux ainsi que les espèces inorganiques cationiques. C'est le même principe qui se produit dans le processus du sable vert. Dans ce dernier, le filtre media est enrobé avec du MnO₂. D'après (Singer et Colthurst, 1982), le backwash en eau utilisée pour laver le sable est faiblement dilué avec du permanganate pour oxyder le Mn²⁺ adsorbé. Ces derniers, s'oxydent et deviennent des sites d'adsorption additionnels, capables d'adsorber la MON qui pourrait servir de précurseurs de SPD. Particulièrement dans cas des eaux dures, ce procédé est favorable en raison de l'action de pontage mixte du calcium et le magnésium.

5) Oxydation par le dioxyde de chlore:

L'oxydation du manganèse dissous dans l'eau par le dioxyde de chlore fait précipiter le métal selon la réaction (2.26) :



La réaction est très rapide et optimale à partir de 7. Lorsque la concentration en Mn est élevée ou le métal est complexé aux substances humiques, l'oxydation par le dioxyde de chlore est relativement lente et n'offre pas de bons rendements (Berné, 1991).

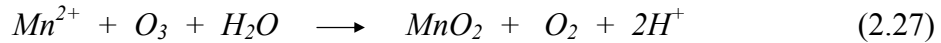
Pour obtenir une vitesse acceptable, il s'avère nécessaire de dépasser la stœchiométrie compte tenu des MON présentes dans l'eau, réduisant le ClO₂ en ions chlorite ClO₂⁻ indésirables dans une eau traitée. Par contre après traitement, cet oxydant ne génère pas de THM et de problèmes de goût dans l'eau (Celerier, 1998).

6) Oxydation par les chloramines

Selon des études, les chloramines sont beaucoup plus stables que le chlore. Il est plus efficace pour lutter contre les biomasses fixées grâce à une meilleure pénétration et le contrôle du biofilm (Celerier, 1998).

7) Oxydation par l'ozone

L'oxydation par l'ozone du Mn dissous dans l'eau s'effectue selon la réaction (2.27) :



L'oxydation de l'ion manganoux Mn^{2+} par l'ozone est rapide. Elle nécessite 0,9 grammes d'ozone pour oxyder un gramme de Mn^{2+} . La dose d'ozone introduite doit conduire uniquement à l'oxydation du Mn^{2+} en MnO_2 . Si on introduit un excès d'ozone, on provoque l'oxydation du MnO_2 en MnO_4^- selon la réaction (2.3), d'où l'apparition d'une couleur rose dans l'eau traitée (Berné, 1991). L'ozone est très instable en solution aqueuse. Il est très réactif avec un certain nombre de constituants communs dans l'eau potable, comme la MON. Il subit également un procédé de décomposition spontanée parfois dénommée auto-décomposition (Clifford, 1992).

Lorsque le manganèse est complexé à des MON et nécessite une clarification complète par coagulation-floculation et décantation, l'ozone ne peut être utilisé comme pré-oxydant pour oxyder le manganèse. En effet, l'ozone n'oxyde le manganèse qu'après avoir détruit le complexe organeau-manganoux, ce qui entraîne d'une part une consommation exagérée et peu économique d'ozone, d'autre part, une stabilisation des colloïdes (d'où une coagulation-floculation difficile). L'ozone doit alors être uniquement utilisé pour favoriser la décantation (ainsi que l'élimination des MO), c'est-à-dire, avec un faible temps de contact et à faible concentration. Dans ce cas, le manganèse peut être éliminé de deux façons : soit par utilisation de $KMnO_4$ avant décantation, soit par ozonation de l'eau décantée, le précipité de MnO_2 étant alors retenu sur les filtres (Reckhow, 1990).

8) Comparaison entre les différents oxydants

Sur le terrain, on ne peut d'emblée se fier aux conditions stœchiométriques rapportés par la théorie, car le Mn soluble ne peut pas être oxydé par une simple aération de l'eau compte tenu de sa grande stabilité dans l'eau. C'est pourquoi l'injection d'oxydants forts est recommandée. Le tableau 2.4, récapitule les différents oxydants pouvant être utilisés ainsi que les concentrations à introduire dans le milieu.

Tableau 2.4 Réactions de Mn^{2+} avec différents oxydants et taux de traitements théoriques pour oxyder 1mg/L en Mn^{2+} dans de l'eau ultra-pure (Chliford, 1992)

Oxydant	Réaction	Taux de traitement théorique
O_2	$2 Mn^{2+} + O_2 + 2 H_2O \rightarrow 2 MnO_{2(s)} + 4 H^+$	0,29 mg O_2 /mg Mn
Cl_2	$Mn^{2+} + Cl_2 + 2H_2O \rightarrow 2 MnO_{2(s)} + 2Cl^- + 4H^+$	1,30 mg Cl_2 /mg Mn
$KMnO_4$	$3Mn^{2+} + 2MnO_4^- + 2H_2O \rightarrow 5MnO_{2(s)} + 4H^+$	1,92 mg $KMnO_4$ /mg Mn
ClO_2	$Mn^{2+} + 2ClO_2 + 2H_2O \rightarrow MnO_{2(s)} + 2ClO_2^- + 12H^+$	2,45 mg ClO_2 /mg Mn
O_3	$Mn^{2+} + O_{3(aq)} + H_2O \rightarrow MnO_{2(s)} + O_{2(aq)} + 2H^+$	0,88 mg O_3 /mg Mn

D'après Knocke *et al.* (1991), les cinétiques d'oxydation du Mn par des oxydants plus forts que l'oxygène sont rapides exceptées à basse température. La cinétique d'oxydation dépend de la teneur en Mn^{2+} dans l'eau, du pH, de la température et aussi de la présence de la MON. L'utilisation de permanganate de potassium pour une eau à 25°C ayant un pH neutre et un COD inférieur à 1 mg/l montre une réaction instantanée et totale.

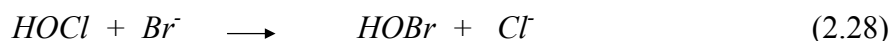
2.7.2.2 Quelques réactions indésirables

a) Les réactions du chlore avec des composés organiques

Le chlore réagit avec les substances humiques pour produire une variété de chlore substitué par des SPD halogénés, tel que l'haloforme (Reckhow, 1990).

b) Les réactions du chlore avec le bromure

Dans les eaux potables contenant du bromure, le chlore oxyde le bromure pour produire l'acide hypobromeux (HOBr) selon l'équation (2.28) :



La réaction (2.28) est très rapide. Le bromure représente une autre source de demande en chlore et contribue à l'appauvrissement de chlore libre. L'acide hypobromeux se dissocie pour former l'ion hypobromite (OBr^-) conformément à l'équation (2.29) :



L'acide hypobromeux conduit à la formation de plus grandes quantités de SPD halogénés dans les eaux contenant des bromures. Globalement, la réaction entre le chlore et la MON est relativement insensible au pH. Cependant, la concentration des SPD halogénés est fortement influencée par le pH selon Reckhow et Singer (1984). À l'exception des THM, presque pour tous les sous-produits, leurs concentrations diminuent lorsque le pH augmente (THAA, TCP, DHAN, etc.). Cela s'explique par le fait qu'un pH élevé accélère la vitesse de décomposition de l'ozone et de celles des SPD en d'autres sous-produits tels que le THM, ce qui explique sa prévalence à ces grandeurs de pH (Reckhow, 1990). Cependant, il est bien établi que la formation des SPD halogénés est proportionnelle à la concentration en COT. C'est pourquoi, dans les eaux avec des concentrations élevées de précurseurs des DBP, le point de chloration est décalé en avant de la coagulation / décantation. Le rendement dans la formation de SPD est par la suite particulièrement réduit, à savoir qu'une réduction de 40 % en COT dans le traitement conventionnel se traduit souvent par une réduction de 50 % ou plus dans certains SPD (Reckhow, 1990).

2.7.2.3 Démanganisation biologique

Le procédé est réalisé en milieu aérobie par le biais de bactéries ubiquistes, qui oxydent le manganèse (II) en oxydes de manganèse insolubles. Pour certaines bactéries, l'oxydation du Mn^{2+} est indirecte; elle est due à l'augmentation du pH liée à la croissance de ces bactéries. Cette augmentation du pH au voisinage de la bactérie permet l'oxydation du métal par l'oxygène présent au voisinage de la bactérie. Pour d'autres bactéries, elles utilisent leur enzyme intracellulaire pour le précipiter. Pour d'autres enfin, l'oxydation du Mn est réalisée par l'adsorption du manganèse dissous à leurs membranes cellulaires LPS (lipopolysaccharide). Il est ensuite oxydé par une voie enzymatique. Le manganèse se concentre par adsorption sur une gaine entourant la cellule ou un groupe de cellules. Ces bactéries exigent pour leur développement un milieu dont le POR doit être compris entre 300 et 600 mV (Debuy, 2015).

Les conditions environnementales de la bactérie (pH, POR, oxygène dissous) influent sur son développement (Charles, 2008). Certaines bactéries telles que la *Leptothrix*, la *Siderocapsa* ou la *Gallionella* peuvent oxyder indifféremment le fer et le manganèse, sauf que, tout dépend des conditions du milieu ambiant (Boogerd *et al.*, 1987). À l'inverse, certaines de ces bactéries sont capables de solubiliser le manganèse qu'elles ont déjà accumulé dans leurs gaines, et cela, lorsque le POR diminue (Bao-rui, 1988). La présence de MON facilement assimilables ou le CODB, favorise le métabolisme de certaines de ces bactéries. Le tableau 2.5 résume les conditions optimales (Charles, 2008).

Tableau 2.5 Conditions optimales de développement des bactéries du fer et du Mn

	Fer	Manganèse
Teneur en oxygène dissous	0,2 à 3 mg/L	50 – 90 % de la saturation
Potentiel d'oxydo-réduction	100 à 600 mV	> 300 mV
pH	5,5 à 7,2	> 7,5

Le tableau 2.5 montre que les bactéries du fer et du manganèse s'activent dans des domaines distincts. Selon Charles (2008), le matériau filtrant utilisé dans le procédé doit au préalable êtreensemencé de façon naturelle ou artificielle. Le temps nécessaire pour que la filtration biologique soit efficace nécessite un minimum de deux semaines pour amorcer la démanganisation et la déferrisation, puis prévoir près de deux mois pour que les bactéries s'établissent et s'activent efficacement. Les deux ouvrages qui existent actuellement utilisant le procédé biologique sont les filtres sous pression et les filtres gravitaires (Charles, 2008).

1) Bactéries utilisées dans la démanganisation

D'après Montiel *et al.* (1990), l'activité bactérienne peut élever le potentiel redox, ce qui peut entraîner une oxydation par l'oxygène de l'air du manganèse dissous. Ou à l'inverse, une consommation d'oxygène par la MON (par exemple), entraîne l'abaissement du pH et du potentiel redox, ce qui conduit à une réduction des oxydes du manganèse.

D'après Boogerd *et al.*, (1987), ces bactéries appartiennent en général à la famille de *Sphaerotilus*, *Leptothrix* et *Metallogenium*. Leur source de carbone peut être différente (Montiel, 1990) :

- les bactéries qui utilisent le carbone de la matière organique pour se développer, entraînent l'élévation du pH et du potentiel redox;
- d'autres bactéries utilisent le dioxyde de carbone comme source de carbone et oxydent le manganèse par une réaction enzymatique.

2) Exemple de la bactérie «Leptothrix»

La bactérie est aérobie, hétérotrophe, qui signifie qu'elle utilise le carbone organique pour tirer sa source de carbone. Elle se développe entre 10 et 35° C et un pH compris entre 6,5 et 7,5. C'est une bactérie engainée, filamenteuse et très répandue dans les milieux aquatiques qui contiennent suffisamment de matière organique, comme les étangs, les puits, les eaux souterraines, les stations d'épuration d'eau et les réseaux de distribution. D'ailleurs, le floc bactérien qu'elle compose en symbiose avec d'autres bactéries est à l'origine de la colmatation des conduites d'eau, ainsi que des filtres à sable (Charles, 2008).

Le genre "Leptothrix" fait partie des bactéries qui peuvent oxyder le fer et le manganèse. En général, les métaux qu'elle oxyde sont chélatés à des substances organiques. L'oxyde de manganèse et l'hydroxyde ferrique produits sont parfois enduits dans leurs gaines, tandis que la MON est utilisée par la bactérie (Boogerd *et al.*, 1987).

Selon Sasaki *et al.*, (2002), les substances organiques provenant de bactéries jouent un rôle important dans l'adsorption des espèces oxydées de Mn. La vitesse d'oxydation du Mn par les bactéries est plus élevée avec la culture statique qu'avec celle agitée dans la culture, compte tenu des dommages physiques de la structure de la gaine des bactéries.

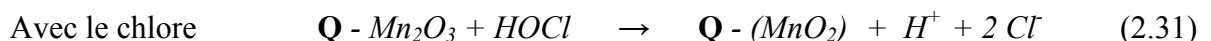
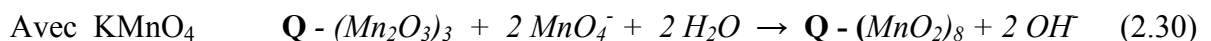
2.7.2.4 Élimination catalytique du Mn pour la production d'eau potable

Le procédé est classique et consiste en deux étapes. La première permet l'adsorption du métal à la surface d'un matériau spécifique de filtration et la deuxième étape consiste à l'oxydation du Mn. Au sein du matériau, lors de l'adsorption, s'effectue un échange d'électron se déroulant en trois étapes successives (Charles, 2008):

1. adsorption de Mn^{2+} à la surface du matériau (**Q**);
2. oxydation de Mn^{2+} en oxyde de manganèse et réduction du matériau;
3. précipitation des oxydes de fer ou de manganèse à la surface du matériau.

Selon la teneur en Mn présente dans l'eau, le pH joue un rôle important dans le phénomène d'adsorption et de précipitation du Mn. Lors de la réaction d'adsorption du Mn^{2+} , les sites d'adsorptions du matériau adsorbant seront couverts en divers oxydes de Mn. D'après Knocke (1990), lors de l'adsorption du métal, le nombre des sites d'adsorption du matériau augmente si le pH est aux alentours des valeurs supérieures à 6,5 ce qui favorise une plus grande élimination, car la capacité de rétention augmente en fonction du pH. Toutefois, les caractéristiques du matériau ne sont pas dégradées. Par contre, si le pH de l'effluent baisse en deçà de 6,5, le procédé opère en sens inverse et le matériau relargue du Mn soluble.

Pour régénérer les sites actifs du matériau (**Q**) lorsque ce dernier est saturé et que la concentration du Mn dissous augmente dans l'effluent à traiter, deux oxydants chimiques sont pratiquement utilisés. Selon Charles (2008), l'injection du permanganate de potassium entraîne un double avantage. Outre la restauration du matériau, l'oxydant permet d'augmenter la surface d'échange d'électrons par une production d'oxyde de Mn qui constituent des sites d'adsorption additionnels. Par contre, l'utilisation du chlore permet la restauration du matériau seulement (Charles, 2008). Les réactions (2.30) et (2.31) récapitulent l'action de chacun des oxydants :



CHAPITRE 3

MÉTHODOLOGIE ET MATÉRIELS

3.1 Méthodologie

3.1.1 Choix de la matrice

L'eau potable de la municipalité de Montréal, produite par la station Charles-J. Des Bailleurs, a été choisie pour le suivi de sa qualité organoleptique. Pour des fins de comparaison avec cette dernière, l'eau municipale de Repentigny ainsi que quelques échantillons d'eau de source embouteillée de marques différentes, prises sur les tablettes commerciales, sont prises en compte.

La prise de l'eau municipale de Montréal est effectuée en amont des rapides de Lachine à plus de 500 mètres de la rive. Dans un endroit de fort courant, l'eau pompée directement du fleuve Saint-Laurent est considérée de bonne qualité quant à sa bonne oxygénation et sa faible turbidité. Elle est acheminée vers l'usine Charles-J. Des Bailleurs de la ville de la Vérendrye. Lors de son traitement, l'eau subit une filtration, une ozonation et finalement une chloration et l'usine produit en moyenne de l'usine 1.136.000 m³/jour d'eau potable (Laroche, 2013).

3.1.2 Stratégies d'échantillonnage de l'eau du fleuve destinée pour la consommation

L'étude a été principalement réalisée sur la base de deux campagnes de prélèvement (janvier 2014 et juin 2014) afin de déterminer les fluctuations saisonnières de la qualité de l'eau potable produite par les deux municipalités choisies et aussi des teneurs en Mn dans l'eau du fleuve. L'eau potable sous étude a été prélevée en amont du réseau pour éviter son effet biotique sur la qualité de l'eau produite. Elle a été aussi prélevée au robinet après le réseau.

Des échantillons d'eau potable des deux municipalités ont été prélevés en période d'hiver et d'été 2014 pour des suivis de filtrations à 0,45 µm. Avant réseau, l'eau potable de Montréal est prélevée à la sortie de la station de l'usine Charles-J. Des Bailleurs. À Repentigny, l'eau potable est prélevée chez les domiciles situés à proximité de l'usine de la municipalité. Chez le domicile participant, on s'assure que l'eau du robinet ne dispose d'aucune unité de traitement (filtre, adoucisseur d'eau, système d'osmose-inverse).

Pour un suivi physicochimique, l'eau potable de Montréal est prélevée en été avant son entrée au réseau. Les paramètres physicochimiques d'intérêt pour l'eau potable à échantillonner sont les variables à utiliser dans l'analyse statistique dont, la conductivité électrique (CE), le pH, le potentiel redox (POR), la MD/MDV, la couleur, la turbidité, la dureté, l'alcalinité, le poids des résidus formés après filtration, le carbone organique total et dissous (COT/COD) et le Manganèse (Mn) total et dissous.

La prise de mesure de certains paramètres physicochimiques de l'eau doit être réalisée aussitôt que possible sur le site d'échantillonnage ou à l'arrivée à la STEPPE. Parmi ces paramètres, il y a la température, le pH, l'ORP et la conductivité électrique. Ces paramètres sont très sensibles aux changements de température.

Des essais de pollution en manganèse simulés en tant que pollution accidentelle ont été effectués de la façon suivante : l'eau potable prélevée, est séparée en cinq fractions dans des jarres de 18 litres. Dans chacune d'elles, une quantité spécifique en manganèse soluble ($\text{MnSO}_4, 3\text{H}_2\text{O}$) est ajoutée:

- 1^{ière} fraction d'eau : eau potable de Montréal sans aucun ajout de Mn. Cette eau constitue le témoin;
- 2^{ième} fraction d'eau : ajout de 50 µg/L de Mn. Cette eau correspond à l'eau se rapportant au seuil du critère d'ordre esthétique défini par le cadre réglementaire en rapport à la présence de Mn dans l'eau potable (OMS, 2004);

- 3^{ième} fraction d'eau : ajout de 100 µg/L de Mn. Cette eau correspond à la pollution en Mn retrouvée dans quelques cours d'eau à Montréal (Laroche, 2013);
- 4^{ième} fraction d'eau : ajout de 200 µg/L de Mn. Cette eau correspond à la pollution en Mn retrouvée dans les eaux de surfaces à proximité de certaines industries et rarement rencontrées dans les eaux douces (OMS, 2004);
- 5^{ième} fraction d'eau : ajoutée de 400 µg/L de Mn. Cette eau correspond à la ligne directrice proposé par USEPA et l'OMS et qui axe sur la santé (OMS, 2008 et USEPA, 2004). La 4^{ième} et la 5^{ième} fraction correspondent aussi aux teneurs rencontrées fréquemment dans les eaux souterraines aux États-Unis et au Canada (SESAT, 2010 et Bisson *et al.*, 2012).

3.1.3 Conditionnement des jarres d'échantillonnage de l'eau potable municipale

Les jarres de 18 litres sont composées de plastique de type polyéthylène haute densité (PEHD). Ce matériau fait partie des plastiques les plus recommandé après le téflon pour l'échantillonnage des composés organiques présents en traces dans l'eau (MDDEP, 2011). Il est aussi le moins perméable des plastiques après le PVC permettant la diffusion de gaz à travers ses parois.

Au laboratoire, les jarres sont bien lavées au savon et à l'eau chaude puis rincées plusieurs fois à l'eau distillée et bien asséchées. Elles sont calibrées à deux niveaux, 10 et 18 litres. Toutes les jarres sont identifiées avec des étiquettes autocollantes sur lesquelles figurent l'identification de l'échantillon, la date du prélèvement et la teneur de Mn ajoutée.

Les cinq jarres, contenants de prélèvement et de suivi, doivent être propres et bien préparées afin de ne pas altérer ou contaminer l'eau d'une quelconque façon.

3.1.4 Prélèvement, conservation et transport de l'eau

C'est l'étape cruciale, dans laquelle un grand soin doit être apporté au prélèvement des échantillons d'eau, car il conditionne les résultats analytiques et leur interprétation. L'échantillon doit être homogène, représentatif et obtenu sans modifier les caractéristiques physico-chimiques de l'eau.

Avant de prélever l'échantillon, l'eau des conduites du robinet a été vidangée pendant au moins 5 minutes de temps, jusqu'à ce que les propriétés physico-chimiques de l'eau se soient stabilisées. Avant le prélèvement, les cinq jarres et les appareils de mesure ont été rincés avec de l'eau à échantillonner. La première jarre est remplie à 18 litres et les quatre restantes sont remplies à 10 litres. À ce stade, la température, le pH, la conductivité de l'eau ont été mesurés ainsi que ses critères organoleptiques (gout, odorat, limpidité...) Des quantités consignées en $\text{Mn}(\text{SO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ont alors été ajoutées aux quatre jarres à moitié-remplies. Pour bien mélanger le produit ajouté, les quatre jarres sont agitées simultanément d'une manière vigoureuse pour bien homogénéiser la solution de Mn. Chacune d'elles sont ensuite complétées chacune avec de l'eau potable jusqu'à 18 litres.

Aucun équipement d'analyse n'a été introduit dans les jarres afin d'éviter la contamination. Une fois que le prélèvement de l'eau est effectué, les jarres d'eau ont été scellées, placées chacune dans un sac noir en plastique avec l'entremise de quelques sacs de glace pour préserver la température de l'eau recueillie. Les jarres ont ensuite été acheminées directement au laboratoire d'analyse.

3.1.5 Mode opératoire

Afin de suivre dans le temps la qualité organoleptique de l'eau potable prélevée et le front de «précipitation/complexation» du manganèse avec d'autres éléments de l'eau sous étude, un litre d'eau de chaque fraction a été filtré à 0,45 microns à des périodes de temps déterminées.

Partie A : Le jour même du prélèvement, l'eau traitée a subi les tests suivants :

- Filtration à 0,45 microns d'un litre d'eau de chacune des cinq jarres;
- Analyse des MT/MTV, des MD/MDV, de la turbidité, de la couleur, de l'alcalinité, de la dureté, du pH, de la conductivité électrique, du Mn total et dissous, du COT/COD de l'eau et du poids du résidu de filtration.

Partie B : Réalisation des mêmes tests qu'à l'étape A pour chaque jarre, au 3^{ième}, 7^{ième}, 10^{ième}, 15^{ième} et 30^{ième} jour.

3.1.8 Échantillonnage de l'eau embouteillée :

Quelques échantillons d'eau de source embouteillée de degrés de minéralisation différents, pris sur les tablettes commerciales, sont analysés et filtrés à 0,45 µm. Les paramètres analysés dans les eaux de sources choisies sont, le manganèse, le COT et les totaux dissous solides (TDS)

Toutes les eaux de sources embouteillées choisies ont été ozonées. Les résultats d'analyse obtenus sont conformes aux normes établies pour les paramètres analysés. En dépit des degrés de minéralisation distincts et des teneurs variables en Mn dans chaque eau, la filtration de ces eaux à travers une membrane à 0,45 µm ne présente aucun résidu coloré pour les valeurs en COT trouvées.

3.2 Matériels et méthodes

Les analyses ont été effectuées au laboratoire de la STEPPE, du département de génie de construction de l'ETS à Montréal. Le tableau 3.1 présente les méthodes et matériels utilisés lors de l'analyse des paramètres physicochimique de l'eau sous-étude.

Tableau 3.1 Liste des méthodes et matériels utilisés

Paramètres Analysés	Méthodes ¹	Matériels utilisés
Carbone organique total	5310B (Infrarouge)	- Analyseur de carbone CT Apollo 9000
pH	4500 H+ B	- Instrument Oakton (pH/conductivity/TDS/°C/°F/Meter) - électrode en verre modèle Oacton WD-35801-00
Conductivité	2510 B	- Instrument Oakton 510 série /conductivity/TDS/Meter - Electrode de KCl modèle Oacton WD-35608-50
MDT	2540 C	- Balance Deltarange, série AT261 (0.1/ 0.01 mg sensibilité) - Filtre Whatman en cellulose de 0,45 µm de porosité
MDV	2540 C	- Balance Deltarange, serie AT261 (0.1/0.01mg de sensibilité) - Four Z science 500°C - Dessiccateur SPEC0009.00, série 901 C - Membrane de filtre en cellulose de 0,45 µm de porosité
MT	2540 B	- Balance Deltarange, série AT261 - Dessiccateur SPEC0009.00, série 901 C - Four Z science 500°C
MTV	2540 B	- Balance Deltarange, serie AT261 (0.1/0.01mg de sensibilité). - Dessiccateur SPEC0009.00, série 901 C
Couleur	(Spectrophotométrie)	- Spectrophotomètre DR 2700 de Hach. ($\lambda = 455 \text{ nm}$) - Cellule en quartz de 10 ml
Dureté totale	2340 C (Titrimétrie)	- Aucun appareil spécifique (verrerie seulement)
Alcalinité totale	2320 B (Titrimétrie)	- Aucun appareil spécifique (verrerie seulement)
Mn	(Spectrophotométrie)	- Spectrophotomètre DR/2700 de marque HACK Méthode PAN / N° méthode 8149 / plage : 6 - 700 µg/L
Température	2550 A	- Thermomètre (précision : 0,2°C)

(1): Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater ou encore les méthodes HACH.

CHAPITRE 4

RÉSULTATS ET DISCUSSION

4.1 Suivi des résidus de filtration :

Le suivi de l'évolution du résidu de filtration de l'eau de Montréal et de Repentigny en amont et en aval du réseau, effectué en hiver et en été, montre qu'en période hivernale, la filtration d'un litre d'eau municipale de Montréal donne un gâteau plus coloré en amont du réseau. Le résidu est identifié environ après 24 heures du prélèvement de l'eau selon la figure 4.1 :

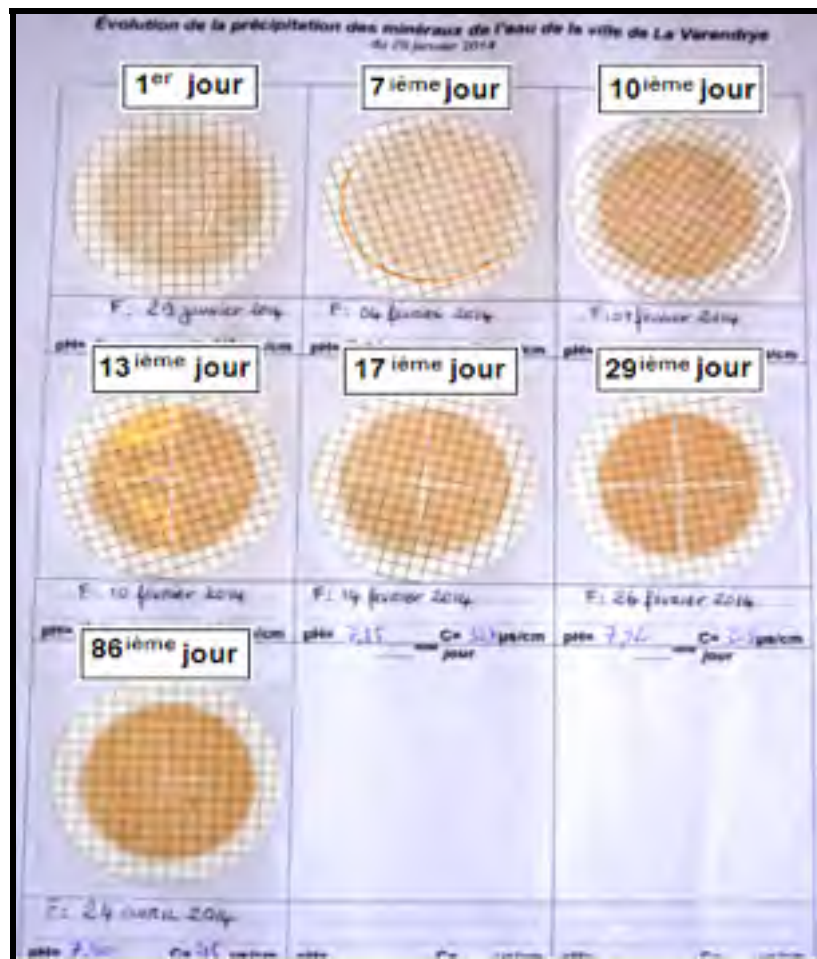


Figure 4.1 Évolution du résidu de filtration de l'eau potable de Montréal en hiver, avant sa distribution

Comme l'eau de Montréal, la filtration après 24 heures d'un litre d'eau potable de Repentigny prélevée avant le réseau dans la même période d'hiver, donne un résidu coloré. Avec le temps, le résidu recueilli s'intensifie d'avantage par oxydation dans l'eau malgré la faible concentration en Mn dans l'eau potable. Il s'agit d'un processus naturel, résultant des réactions concomitantes entre le COD et d'autres minéraux dans l'eau (Mn^{2+} , Ca^{2+} , CO_3^{2-} ...).

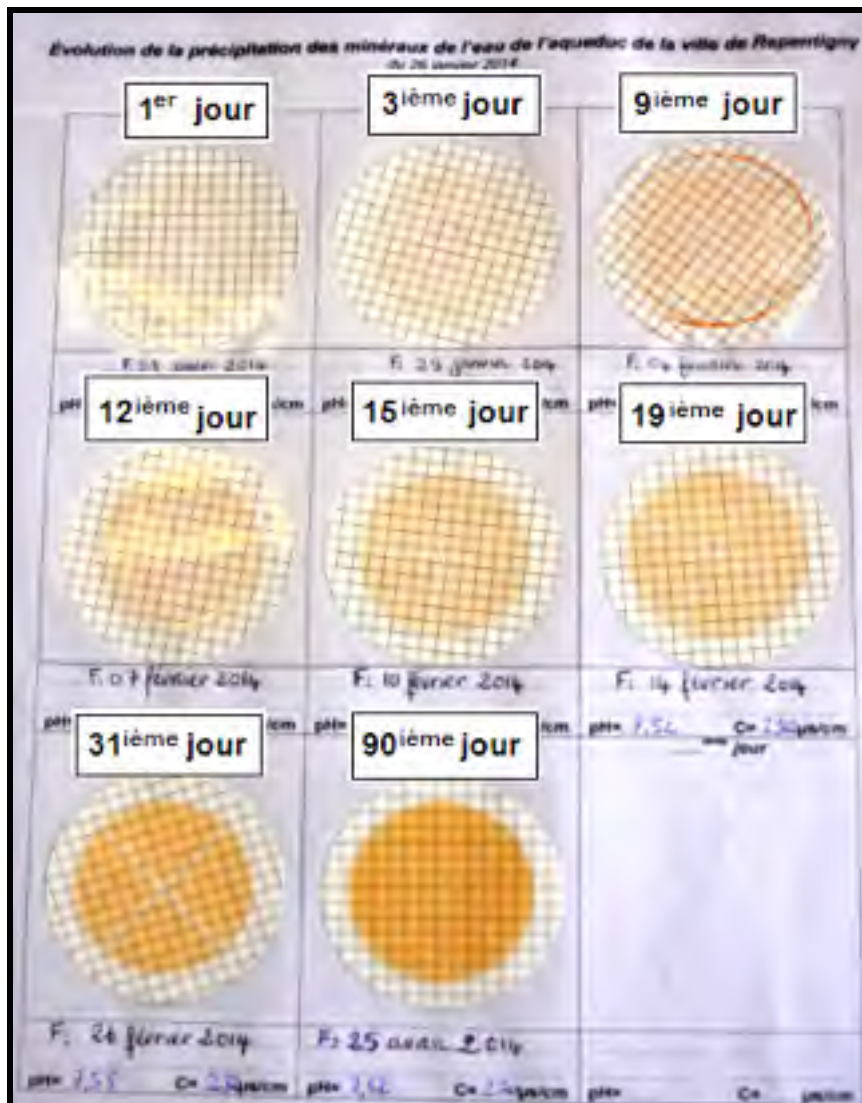


Figure 4.2 Suivi de l'évolution du résidu de l'eau potable de Repentigny à l'hivers 2014

En été et avant son entrée dans le réseau, l'eau de Montréal produite par la station Charles-J. Des Bailleurs est prélevée pour un suivi physicochimique. Le suivi de filtration de un litre d'eau montre un ton de résidu plus faible et dont l'identification est plus lente tel reporté par la figure 4.3 :

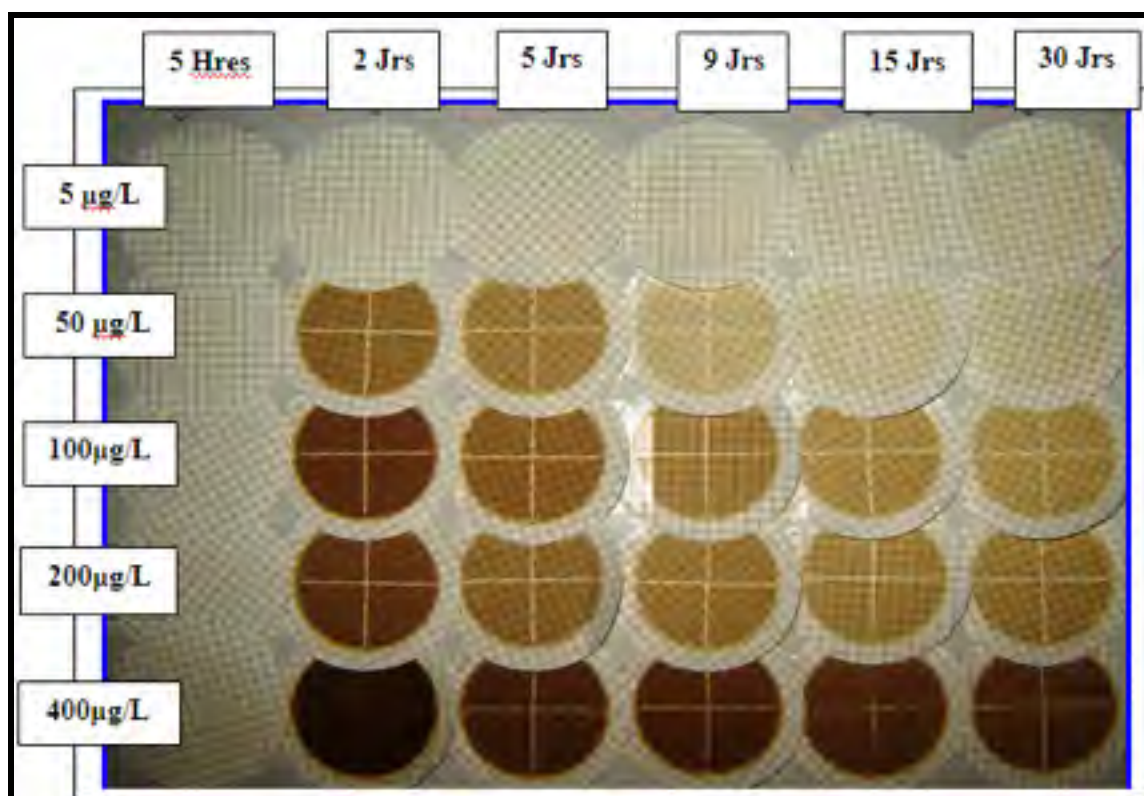


Figure 4.3 Évolution dans les temps des résidus de filtration de l'eau potable de Montréal et contribution du Mn dans le phénomène de «complexation/précipitation»

La première rangée à 5 µg/L représente l'évolution du résidu de filtration à 0,45 µm de l'eau potable produite par la station Charles-J. Des Bailleurs. Les quatre autres rangées de filtres, représentent les suivis des autres fractions d'eau avec ajout de Mn. La figure se veut une charte à résidus, elle rapporte le profil évolutif des réactions de complexation et précipitation qui se produisent dans l'eau du fleuve suite à sa chloration.

Visuellement, deux étapes évolutives du phénomène sont notables ainsi que la contribution du Mn dans le phénomène. La corrélation du métal et sa persistance dans le temps dépendent directement de sa concentration initiale et de son temps de séjour dans l'eau.

L'analyse de l'eau potable produite par les deux stations d'intérêt (Charles-J. Des Bailleurs et de purification de Repentigny) n'a pas révélé une présence significative en Mn total, que ce soit en amont ou en aval du réseau. Les valeurs en Mn mesurées étaient quasiment les mêmes en dépit de la présence relativement plus grande de l'élément dans l'eau du fleuve à proximité de l'amont des deux stations. Le tableau 4.1 dresse les valeurs trouvées :

Tableau 4.1 Concentrations en Mn à proximité des deux stations

	Mn total ($\mu\text{g/L}$)			Mn dissous ($\mu\text{g/L}$)		
	n°	Mn _{Tot.}	Moyenne	N°	Mn _{Dis.}	Moyenne
Station Charles-J. Des Bailleurs	1	23	25	1	13	14
	2	27		2	17	
	3	25		3	12	
Station de Repentigny	1	84	102	1	13	14
	2	117		2	12	
	3	105		3	15	

Dans l'eau brute du fleuve à proximité de l'usine Des Bailleurs, les teneurs en manganèse et en COT trouvées sont respectivement de 25 $\mu\text{g/L}$ et de 3.2 mg/L. L'abattement des valeurs de ces deux paramètres dans l'eau potable produite est le résultat d'une succession de plusieurs mécanismes se déroulant depuis la prise d'eau brute jusqu'à sa désinfection et expédition aux robinets : lorsque l'eau du fleuve ruissèle tranquillement vers l'usine Charles-J. Des Bailleurs, le Mn dissous dans l'eau s'oxyde en MnO_2 par l'oxygène de l'air, et aussi, par la flore oxydante émergente (libre et fixée). Le précipité (MnO_2) est alors retenu par le sable de la station, où, servira de catalyseurs pour la précipitation du métal dissous hydraté selon les réactions (2.14) et (2.15). Il servira aussi, de site d'adsorption pour une partie du COT de l'eau brute.

Pour mettre l'accent sur la persistance du phénomène qui se crée dans l'eau potable produite, l'eau de robinet de Montréal (après réseau) prélevée à l'école de technologie supérieure (ETS), a été fractionnée dans trois jarres. La première fraction étant l'eau potable

sans ajout de Mn. Dans la deuxième et la troisième fraction, 100 µg/L et 250 µg/L de Mn ont été ajoutés respectivement à l'eau de robinet. L'eau de la première fraction développe un résidu faible et qui apparait légèrement après 5 jours. Par contre, les deux autres fractions d'eau avec Mn présentent des résidus colorés apparents tel qu'illustré par la figure 4.4.

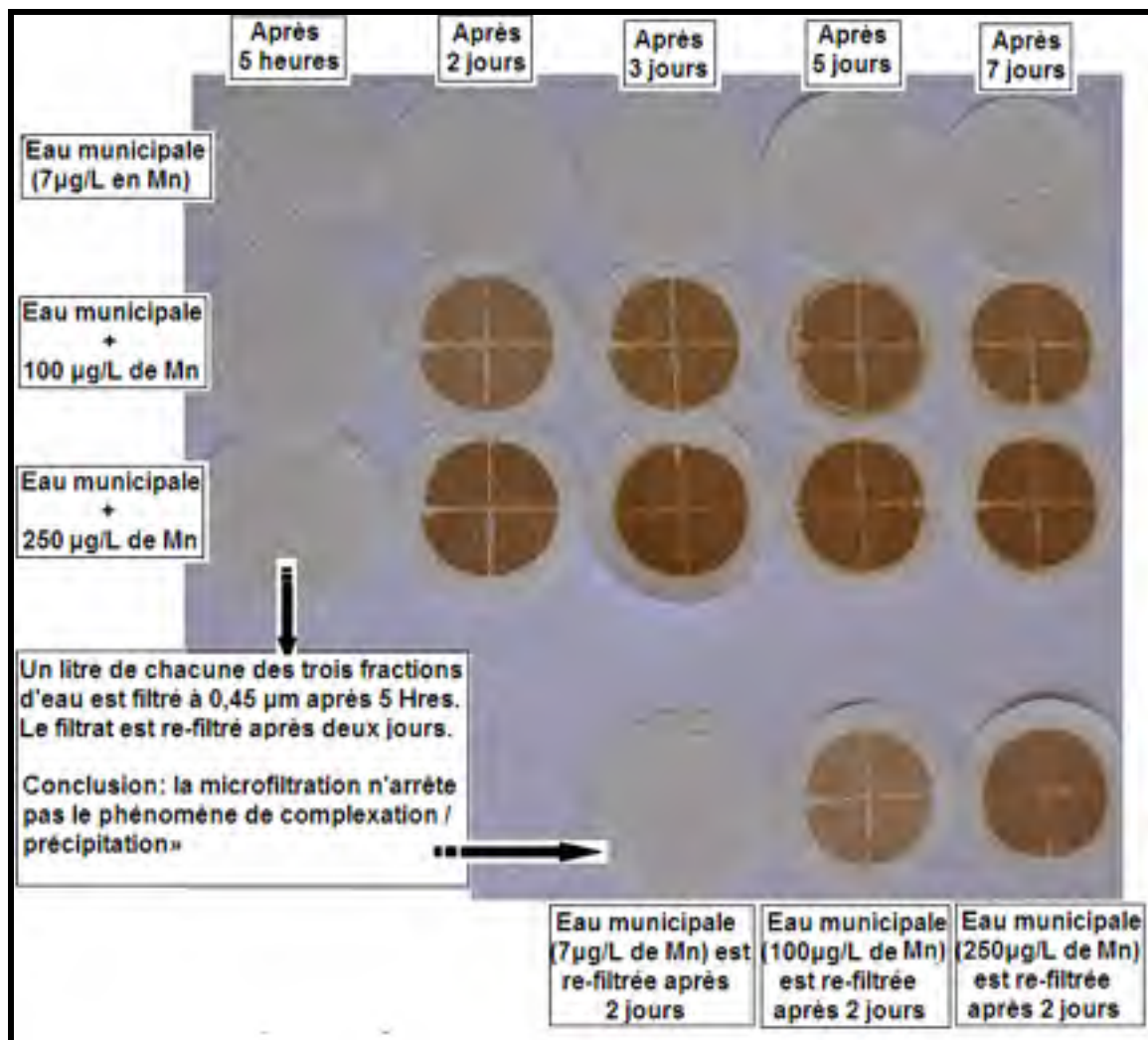


Figure 4.4 Évolution du résidu de filtration à 0,45 µm de l'eau de robinet de Montréal, avec différentes teneurs en Mn.

Un litre d'eau de chaque fraction est filtré cinq heures après l'ajout de Mn. Les filtrats obtenus sont re-filtrés une deuxième fois deux jours après. Les résidus des filtrats issus de la deuxième et troisième fraction sont colorés. On en déduit que le phénomène de «complexation/précipitation» n'a pas été stoppé par la première filtration.

Le suivi des analyses du Mn dissous et de celles du COD réalisées sur les filtrats recueillis au cours du temps sont illustrés par les figures 4.5 et 4.6. Le suivi montre une réduction temporelle par filtration des deux éléments (Mn et COD) analysés :

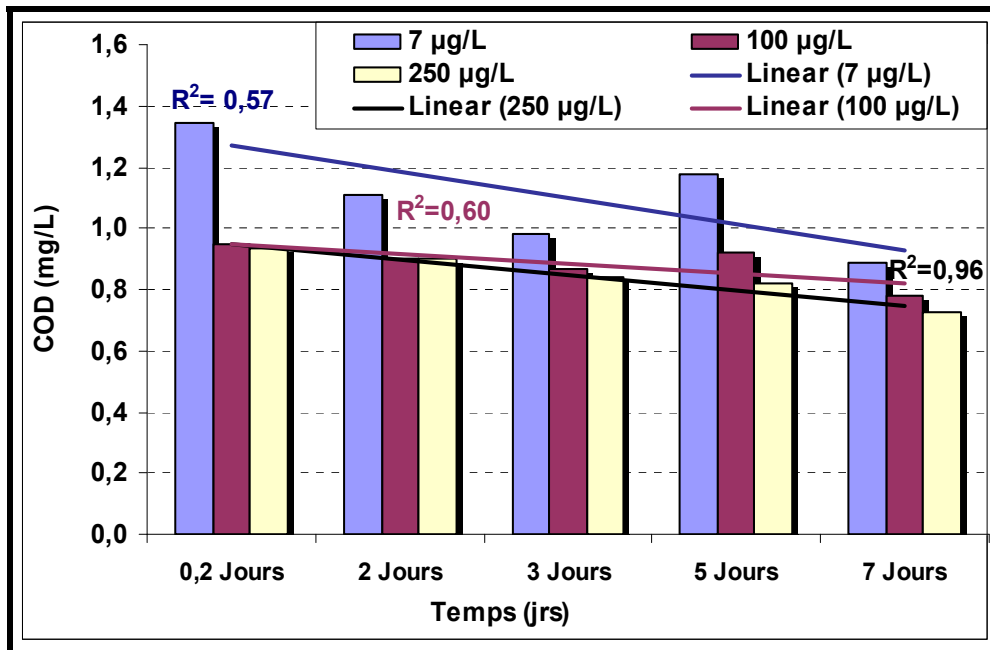


Figure 4.5 Abattement du COD de l'eau potable, à différentes teneurs en Mn

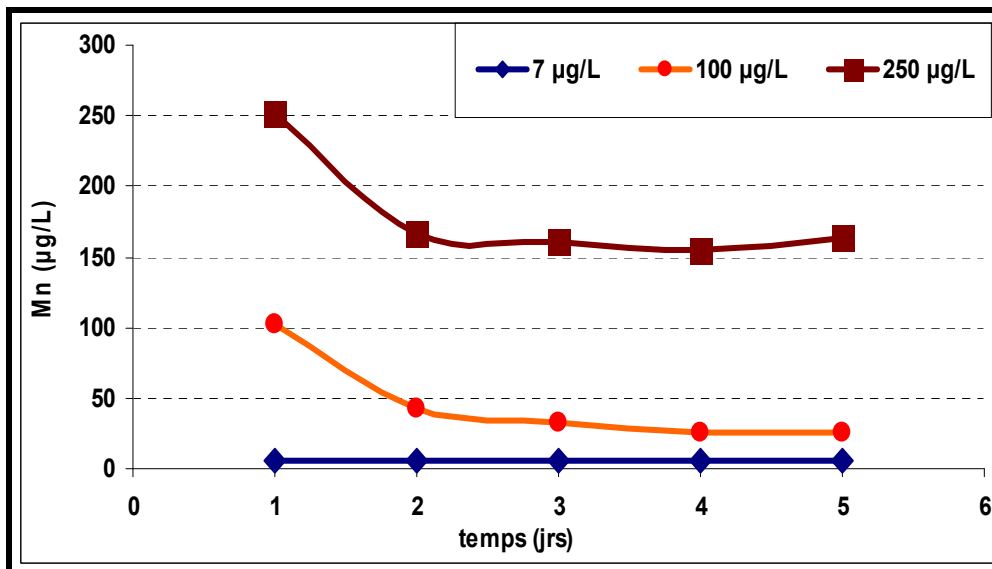


Figure 4.6 Abattement du Mn dissous dans l'eau potable de l'ETS, à différentes teneurs en Mn

On en conclue que l'eau que nous buvons, malgré la faible concentration du COD qu'elle contient, est progressivement réactive quant à la teneur en Mn présente. Le coefficient de corrélation de l'abattement tend vers 1 au fur et à mesure que la teneur en Mn augmente. Pour une présence de 250 µg/L en Mn dans l'eau chlorée, le COD est réduit d'environ de 45 % de sa teneur initiale et ce en sept jours.

La figure 4.6 représente l'abattement du Mn dissous ajouté dans l'eau de robinet de l'ÉTS. En deux jours de temps, l'abattement atteint environ 56% et 34% du Mn dissous, respectivement pour 100 et 250 µg/L en tant que teneurs initiales.

Selon la figure 4.4, la filtration à 0.45 micron d'un litre d'eau après la traversée du réseau donne un gâteau moins coloré, mettant plus de temps (quelques jours) pour être identifié comparativement au résidu de l'eau en amont du réseau (figure 4.1). Il y va autant pour le COD de l'eau potable de Montréal, analysé aux deux points. Pour les résultats d'analyse du Mn des échantillons d'eau potable prélevés en amont et aval du réseau d'aqueduc, révèlent des valeurs proches de la limite de détection de la méthode analytique utilisée (spectrophotomètre Dr 2700 / LDM = 5 µg/L). Toutefois au robinet (en aval du réseau), le résultat d'analyse était d'une moyenne de 7 µg/L (8, 5 et 9 µg/L) selon le tableau 4.2 :

Tableau 4.2 Les valeurs en COD et en Mn contenus dans l'eau de Montréal, avant et après le réseau

	Avant le réseau	Après le réseau
COD (mg/L)	1,7	1,3
Mn (µg/L)	5	7
Le résidu de filtration	Plus coloré	Moins coloré

Il semble que le réseau agit en tant que bioréacteur actif et complexe, puisque la qualité de l'eau potable produite est amenée à subir des modifications physiques, biologiques et chimiques graduelles dans le réseau de distribution.

Au sein du biotope du réseau, la flore bactérienne établie telle que la bactérie manganifère, que ce soit dans le biofilm tout comme dans l'eau qui circule, elle utilise le carbone de la matière organique ou le dioxyde de carbone comme source de carbone pour se développer et oxyde le manganèse par une réaction enzymatique (Celerier, 2002). Ce qui pourrait expliquer la raison de la faiblesse du résidu recueilli et l'abattement du COD à la sortie du réseau par la relation directe entre le COD et la flore en place. En effet, la baisse du COD en aval du réseau est attribuée à son utilisation comme substrat par la biomasse puisqu'il constitue la source de carbone essentielle pour sa prolifération, ce qui augmente donc les processus de respiration et d'hétérotrophie.

Trois autres fractions d'eau municipale prises au robinet du domicile d'un résident de la ville de Repentigny, à laquelle sont ajoutées des teneurs différentes en Mn, suivies le long de quatre jours :

- Eau de Repentigny avant réseau sans ajout de Mn;
- Eau de Repentigny avant réseau avec ajout de 100 µg/L Mn;
- Eau de Repentigny avant réseau avec ajout de 250 µg/L Mn.

Le même phénomène a été identifié dans les résidus de filtration des eaux de la deuxième et la troisième fraction (à 100 et à 250 µg/L en Mn dissous). Le suivi de filtration d'un litre d'eau à 100 µg/L de Mn donne un résidu de coloration rosâtre, caractéristique du MnO_4^- selon le digramme Pourbaix, ainsi que de petits grains noirs. Par ailleurs, avec une teneur de 250 µg/L en Mn dissous ajoutée dans l'eau, le résidu de filtration de l'eau révèle la présence de quelques grains noirs et un résidu de coloration brunâtre. La figure 4.7 montre l'évolution des résidus de chaque fraction d'eau :

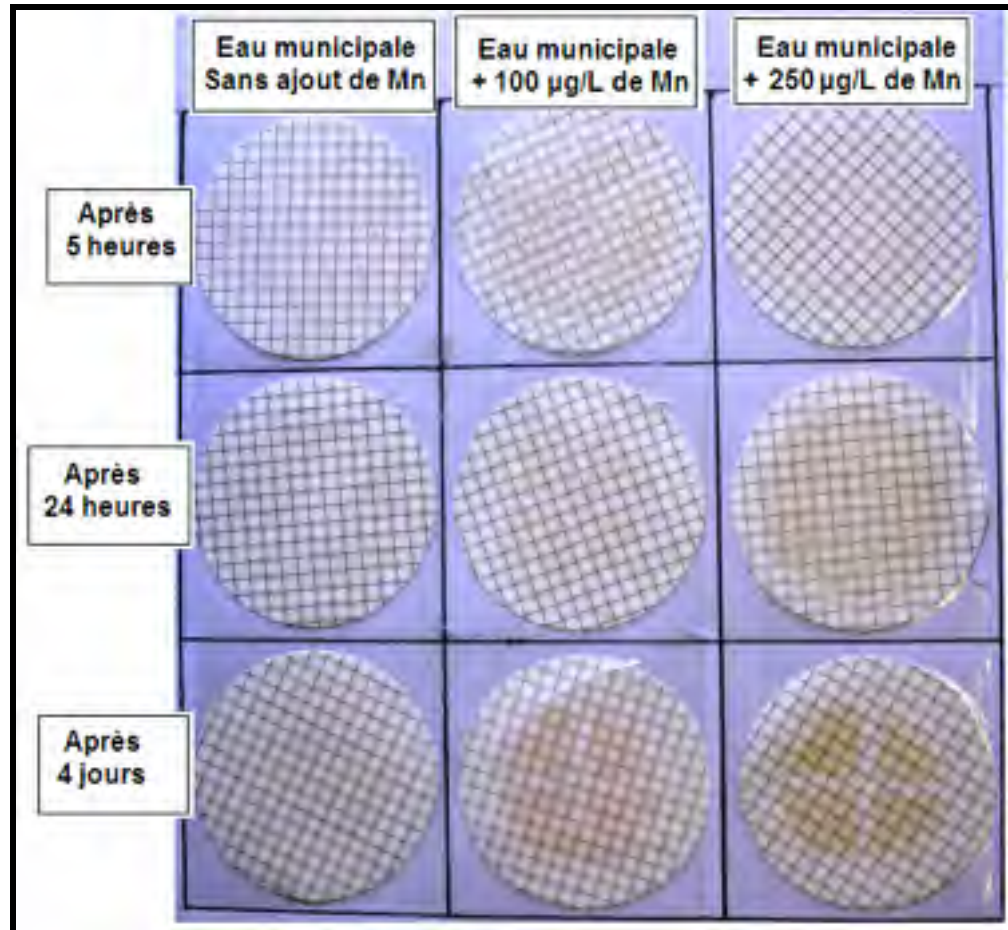


Figure 4.7 Suivi de l'évolution du résidu de filtration de l'eau municipale de Repentigny en été 2014

La courbe d'abattement de chlore totale avec le temps (figure-A I-2) permet de déterminer la concentration approximative en chlore totale dans l'eau à sa sortie du robinet, soit de l'ordre de 1000 µg/L, ce qui correspond à un POR supérieur à 900 mV. D'après le diagramme Pourbaix, le POR de l'eau permet d'oxyder le Mn^{2+} en MnO_2 (en précipités noirs) et en Mn_2O_3 (brun rougeâtre) seulement, compte tenu de la forte teneur en Mn dissous. Il semble que tant que la teneur en Mn dissous est importante dans l'eau, le POR devrait être autant élevé pour pouvoir d'abord oxyder le métal en MnO_2 selon la réaction (2.2) et par la suite, faire élever d'avantage son degré d'oxydation en permanganate selon la réaction (2.3).

Dans les deux cas (250 et 100 µg/L), le Mn dissous s'oxyde dans l'eau et se combine avec le COD et minéraux de l'eau. Les oxydes de Mn générés sous l'effet du POR caractérisent les

résidus obtenus par des colorations spécifiques des espèces d'oxydes de Mn produits. On constate que dans le cas d'ajout de 100 µg/L de Mn dissous, le résidu formé après 24 heures est rosâtre et qui s'est intensifié après 4 jours. Selon le pourbaix l'ion permanganate se crée lorsque le POR est très élevé. Pourtant, le résidu de Mn récupéré après quatre jours est aussi de couleur rosâtre malgré les valeurs faibles du POR de l'eau. Selon le diagramme pourbaix, la couleur du résidu obtenue est caractéristique de l'ion permanganate.

Selon ces résultats, l'ion permanganate serait conservé avec le temps. Il semblerait que le COD se serait comporté comme «capteur de l'ion permanganate» et le complexe formé est séparé de l'eau par filtration. Le COD jouerait donc le rôle de capteur d'anions (MnO_4^-) et de cations (Mn^{2+}).

Les résultats d'analyses des paramètres physicochimiques (Mn, COT et TDS) des échantillons d'eau de source embouteillée et déminéralisée, filtrés à 0,45 µm sont récapitulés dans le tableau 4.3 :

Tableau 4.3 Les valeurs en COT et en Mn trouvées dans l'eau de quelques marques d'eau de source embouteillée et déminéralisée

Marque de l'Eau embouteillée	Mn (µg/L)	COT (mg/L)	TDS (ppm)	Présence / absence de résidu
Président Choice	23	0,03	290	Absence
Nestlé	27	0,06	552	Absence
Eau de source Naturelle	15	0,10	330	Absence
Eau déminéralisée	1	0,69	< 5	Absence

Toutes les eaux de sources embouteillées choisies ont été ozonées selon les informations reportées sur les étiquettes des bouteilles. Les résultats d'analyse obtenus sont conformes aux normes établies pour les paramètres analysés (Mn, COT et TDS). En dépit des degrés de minéralisation distincts et des teneurs en Mn variables dans chaque eau, la filtration de ces

eaux à travers une membrane à 0,45 μm ne présente aucun résidu coloré pour toutes les valeurs en COT trouvées.

4.2 Suivi des paramètres physicochimiques

Le suivi des paramètres analysés, soit les MD, les MDV, le pH, la couleur, la turbidité, le Mn (l'élément marqueur), l'alcalinité et la conductivité électrique, montre que l'eau passe par deux phases: phase I ou phase de "complexation/précipitation" qui dure environ deux à trois jours et la phase II ou phase de "solubilisation/stabilisation" qui s'étale sur le reste du mois.

- **Suivi des matières dissoutes (MD) et matières dissoutes volatiles (MDV)**

Dans l'eau de base filtrée, l'abattement des MD est rapide et atteint 11,7% en deux jours de temps (figure 4.8). À la fin du mois, l'eau reprend 92,3 % de cet abattement en MD. La même tendance est rapportée par les courbes des eaux avec ajout de Mn.

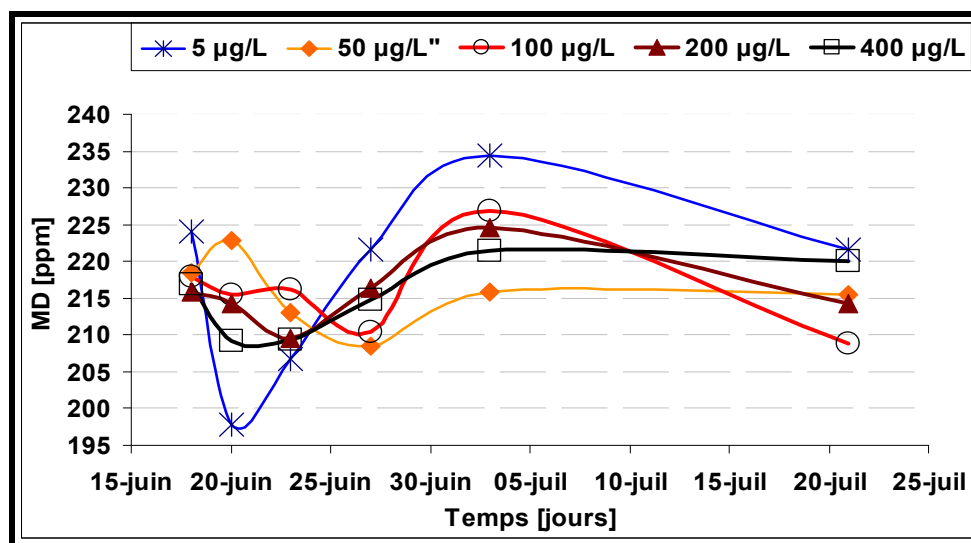


Figure 4.8 Évolution des MD dans l'eau potable, selon la contribution en Mn

La baisse des MD et des MDV est marquée par leur rétention par filtration sur membrane. L'eau du fleuve sans ajout de Mn a contribué en grande partie avec ses éléments, ce qui expliquerait l'abattement notable après les deux premiers jours.

En revanche, l'eau du fleuve avec ajout de Mn mène à la formation d'un résidu coloré, caractéristique du Mn oxydé (Mn-MON, MnO_2 , Mn_2O_3 ...). Le précipité retenu par le filtre se compose d'une partie des minéraux et de MON de l'eau ainsi que d'une fraction de Mn ajouté.

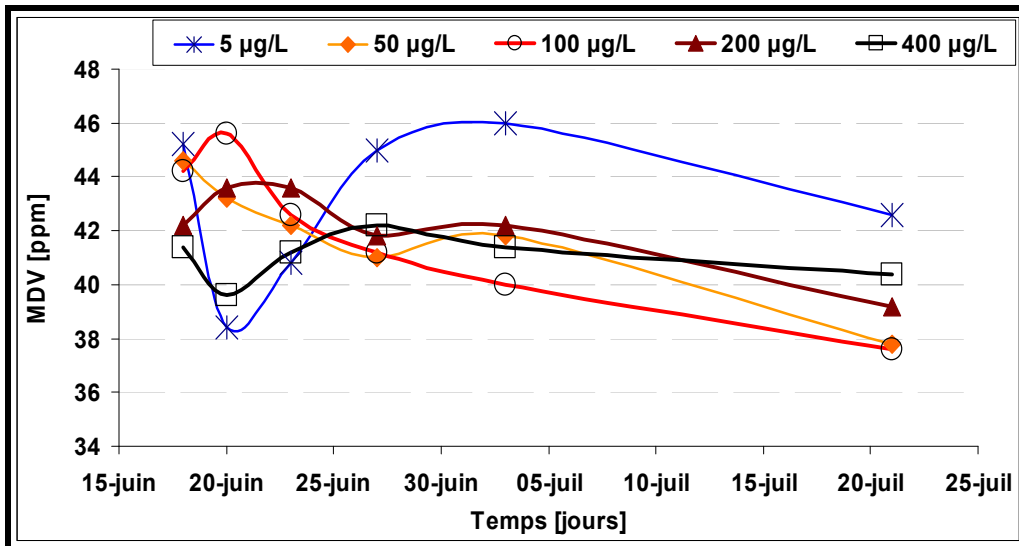


Figure 4.9 Évolution des MDV dans l'eau potable, selon la contribution initiale en Mn

L'abattement en MDV dans l'eau sans ajout de Mn est de l'ordre de 20 % en deux jours. À la fin du mois, l'eau reprend 45 % de la perte. Par contre, le profil de l'abattement en MDV dans les fractions d'eaux avec ajout en Mn est continuellement progressif. Respectivement pour les eaux contenant 50, 100, 200 et 400 µg/L de Mn, les abattements au terme du mois sont de 17 %; 14 %; 9 % et 6 %.

- **Suivi du pH de l'eau du fleuve traitée**

Dans la figure 4.10, les deux phases (I) et (II) de l'eau sont bien marquées par les fluctuations du pH. Lors du prélèvement de l'eau de base, son pH mesuré est de 7,35. Quatre heures après l'ajout du sulfate de manganèse à l'eau chlorée, les pHs des quatre fractions d'eau contenant respectivement 50, 100, 200 et 400 µg/L s'élèvent à 7,50; 7,54; 7,54 et 7,56.

L'expérience montre que, selon la charge de pollution en Mn présente dans l'eau produite, la réponse du pH est rapide au début, marquant un décalage anticipé comparativement à celui de l'eau de base. Après un mois de suivi, les valeurs des pHs sont sensiblement plus élevées. Respectivement pour 50, 100, 200 et 400 $\mu\text{g/L}$, les pHs sont de 7,70 ; 7,72 ; 7,73 et de 7,59. Le pH de l'eau de base augmente graduellement jusqu'à la valeur de 7,63. La figure 4.10 représente l'allure des courbes représentatives du pH de chacune des cinq fractions d'eau :

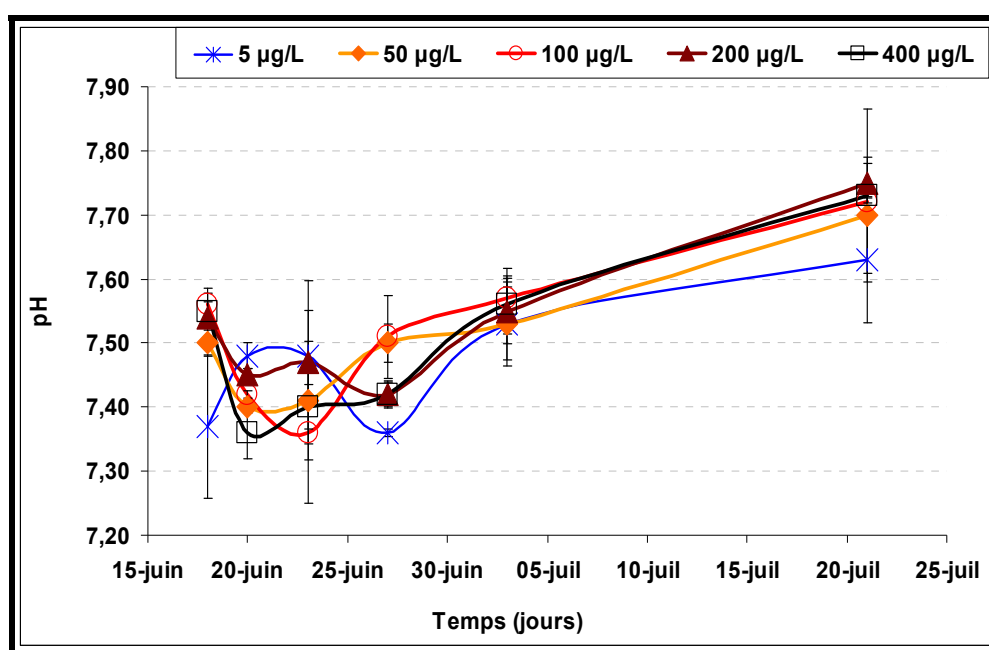


Figure 4.10 Évolution du pH de l'eau potable, selon la contribution initiale en Mn

L'allure des courbes de pH des fractions d'eaux filtrées est similaire et suit la même tendance que celle des pH des eaux non filtrées. Au terme d'un mois de suivi, leurs valeurs sont légèrement élevées que celles des pH des eaux non filtrées.

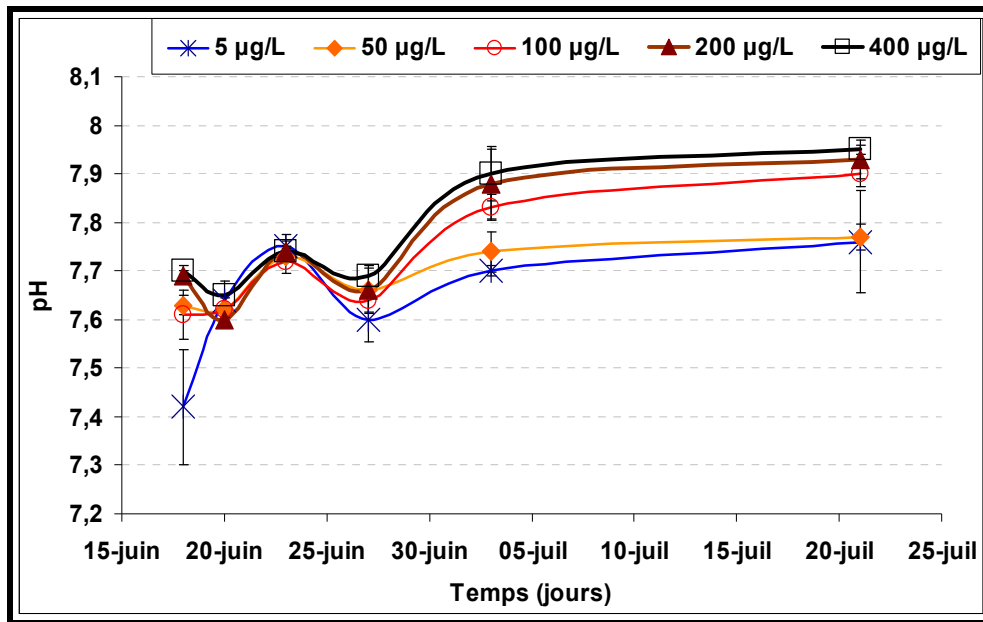


Figure 4.11 Évolution du pH de l'eau potable de Montréal filtrée à 0,45 µm, selon la contribution initiale en Mn

Ceci pourrait s'expliquer par le passage des OH⁻ générés par le milieu réactionnel à travers la membrane de filtration, ou encore, par le caractère basique du manganèse dissous présent en grande concentration au début de la phase (I) avant sa précipitation et à la fin de la phase (II) lors de sa re-solubilisation dans l'eau.

- **Suivi de la couleur de l'eau de Montréal**

Les courbes de la couleur délimitent aussi les deux phases thermodynamiques de l'eau. Au cours de la première, les valeurs de la couleur augmentent instantanément pour atteindre le maximum de la coloration au 2^{ième} jour (complexation du Mn). Juste après, la couleur s'améliore et tend à baisser subitement (précipitation) jusqu'au 5^{ième} jour pour ensuite augmenter graduellement (solubilisation du Mn) jusqu'à la fin du mois. La perturbation de la couleur est d'autant plus importante que la teneur en Mn ajoutée est plus importante.

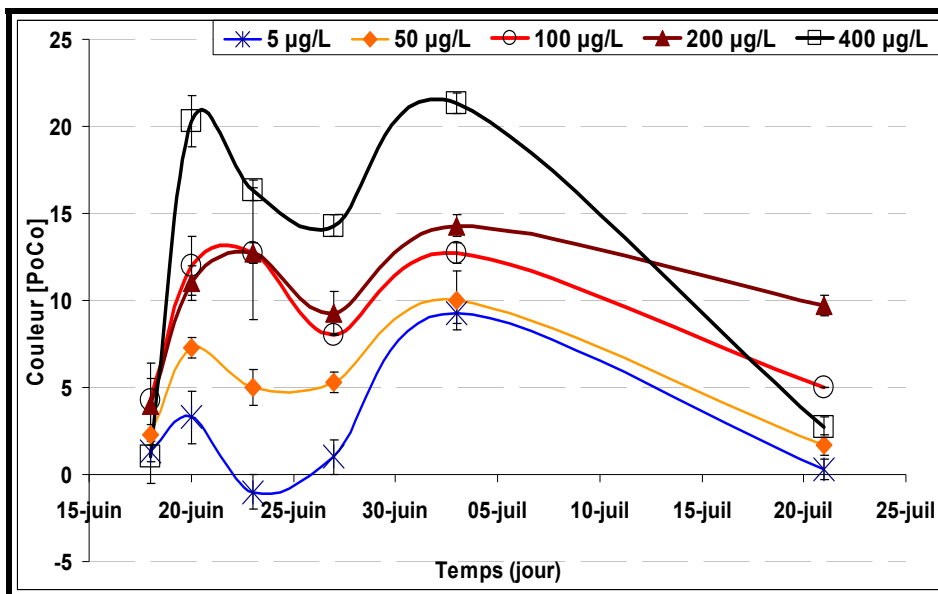


Figure 4.12 Évolution de la couleur de l'eau potable de Montréal, selon la contribution initiale en Mn

La couleur des eaux filtrées, avec et sans Mn, suit la même tendance que celle de la couleur des eaux non filtrées. Dès le début de la phase (I), la couleur de l'eau est significative pour les fractions d'eau ayant des concentrations faibles en Mn. Toutes les fractions filtrées subissent une nette amélioration à la fin de la phase (II).

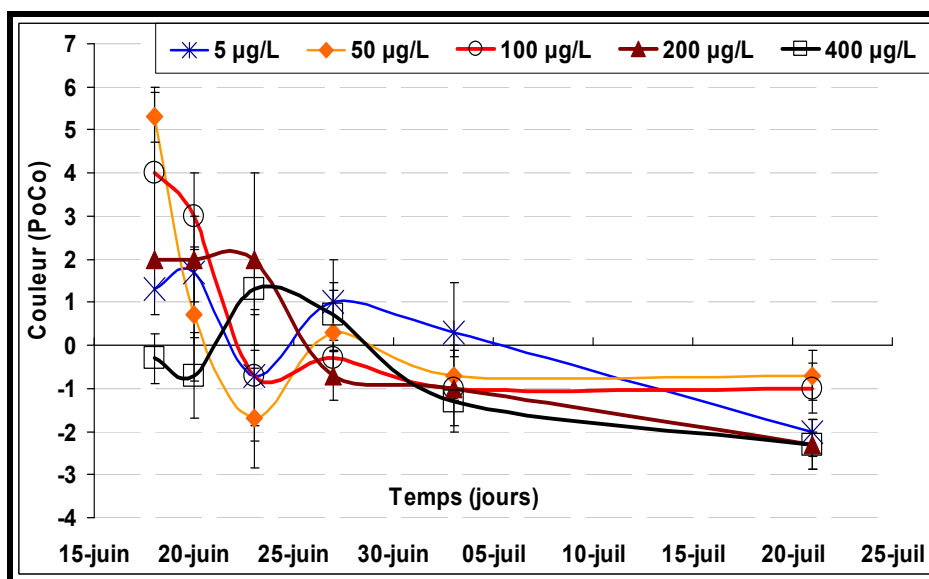


Figure 4.13 Évolution de la couleur de l'eau potable de Montréal filtrée

- **Suivi du Mn dissous dans l'eau du fleuve traitée**

Quelque soit la teneur en Mn ajoutée, les courbes de l'évolution du métal (dissous) dans l'eau confèrent un même profil (figure 4.3). Au cours de la phase (I), l'abattement du métal est significatif. Il est d'autant plus important que sa teneur initiale est plus importante. Après 60 heures, les abattements optimaux atteints, respectivement pour les teneurs en Mn dissous dans l'eau de 100, 200 et 400 µg/L, sont des valeurs de 59 µg/L (61 %), 62 µg/L (31 %) et 120 µg/L (28 %). La fraction d'eau du fleuve ayant reçu 50 µg/L en Mn subit un abattement de l'ordre de 30 µg/L en Mn, correspondant à 60 % en Mn initial atteint en 55 heures.

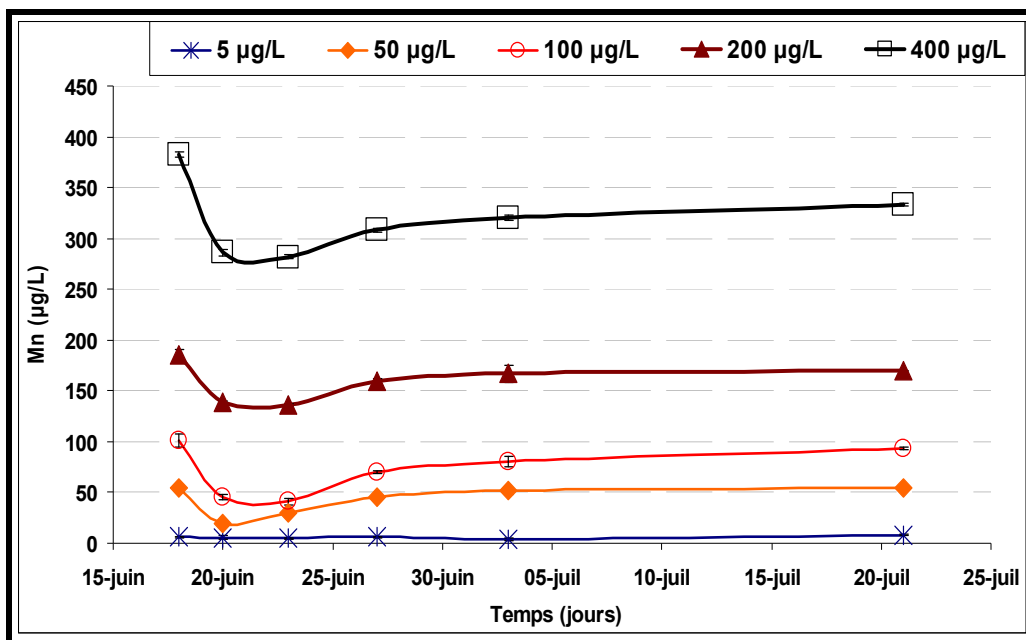


Figure 4.14 Évolution du Mn dissous dans l'eau potable de Montréal, selon la contribution initiale en Mn

La figure 4.14 illustre la corrélation du Mn avec le phénomène de «complexation / précipitation». Selon l'allure des courbes, sa teneur initiale et son temps de séjour dans l'eau chlorée affectent directement le degré de sa complexation avec d'autres composants dans l'eau tel que rapporté par la figure 4.15 :

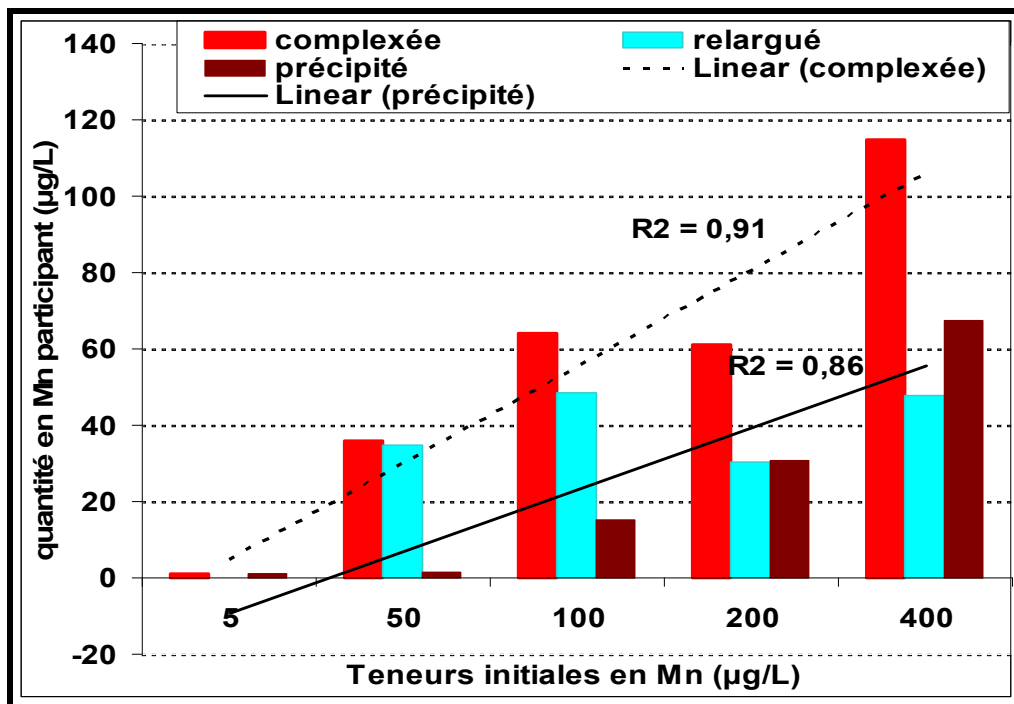


Figure 4.15 Quantité de Mn complexée en deux jours versus la quantité précipitée en 30 jours

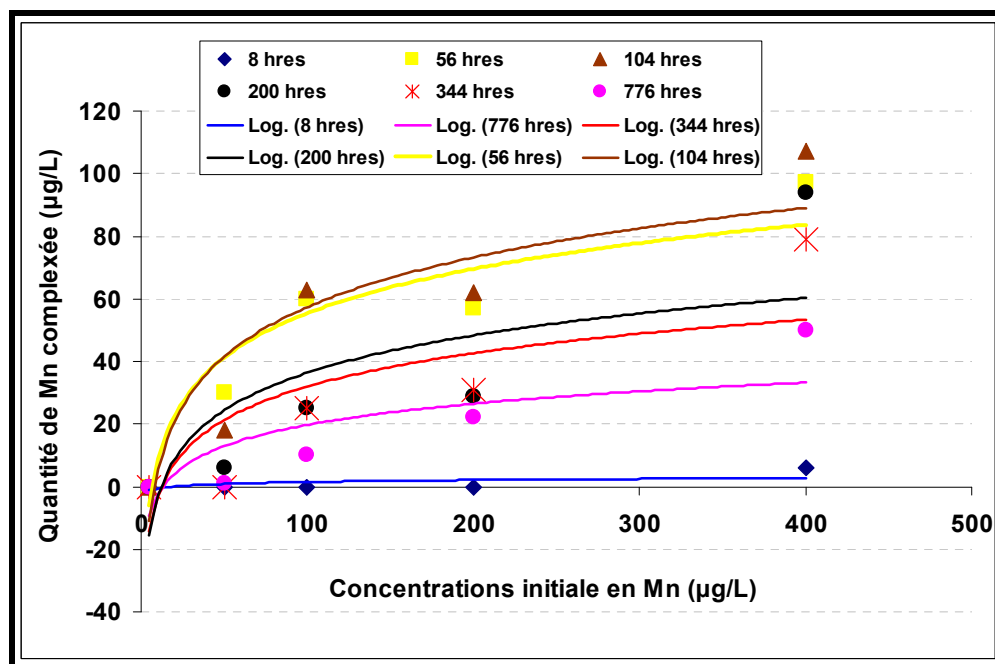


Figure 4.16 Influence de la concentration initiale du Mn et de son temps de séjour sur sa complexation dans l'eau

- **Suivi de l'alcalinité de l'eau du fleuve traitée**

L'alcalinité des cinq fractions d'eau avec ou sans ajout de Mn, marque une hausse au deuxième jour de la chloration. Après le pic, les cinq fractions d'eau perdent approximativement 10 mg/L de CaCO_3 en alcalinité. La tendance des courbes dans la figure 4.6 délimitent aussi clairement les deux phases thermodynamiques que l'eau traverse. L'augmentation de l'alcalinité dès le début de la phase I, pourrait s'expliquer par la formation dans l'eau d'ions hydroxydes, OH^- , élément qui élève l'alcalinité de l'eau.

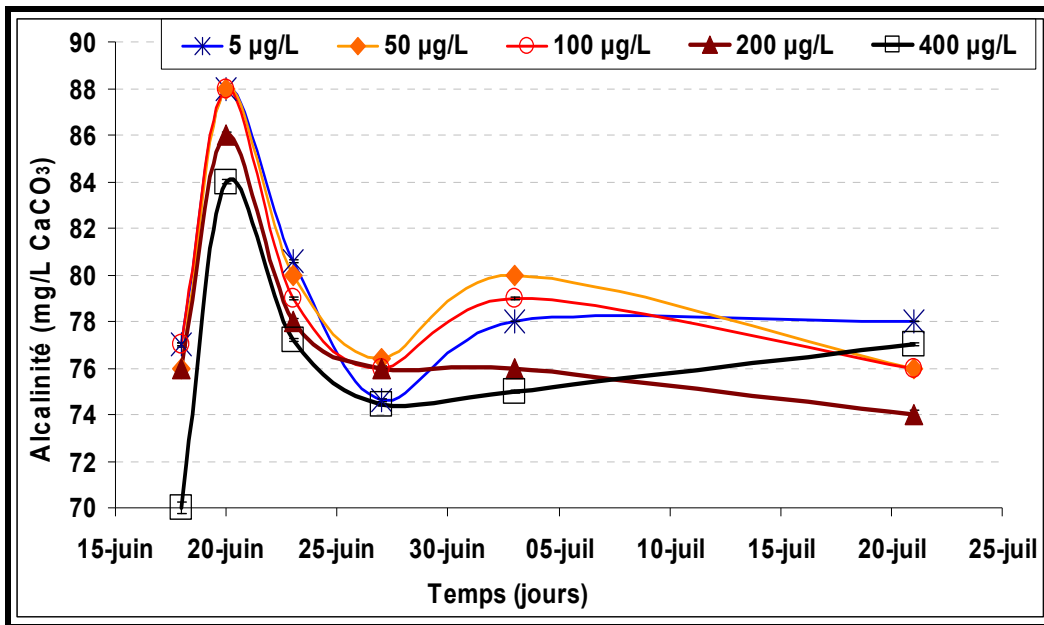


Figure 4.17 Évolution de l'alcalinité de l'eau potable selon la contribution initiale en Mn

- **Suivi de la turbidité de l'eau potable de Montréal**

La turbidité et la couleur de l'eau traitée manifestent quasiment la même réaction à la chloration. En effet, la turbidité augmente subitement dès les quelques heures qui suivent l'opération de la chloration. Elle commence à diminuer à partir du 5^{ème} jour pour se stabiliser en un palier.

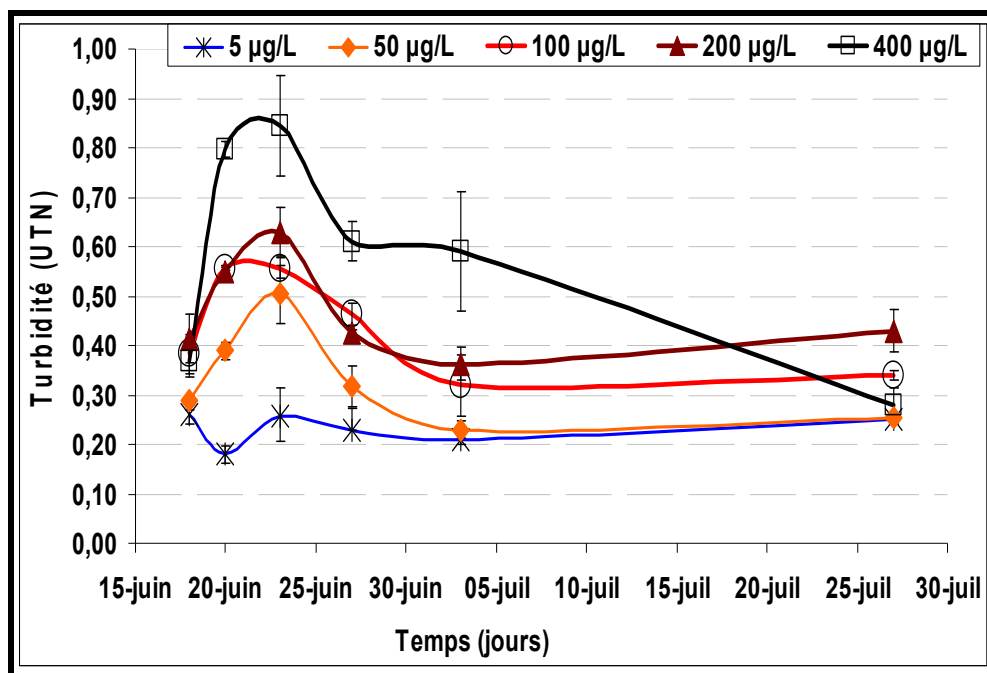


Figure 4.18 Évolution de la dureté de l'eau potable de Montréal selon la contribution du Mn

Sur la courbe représentative de la turbidité associée à la teneur de 400 µg/L en Mn (figure 4.18), les points (27 juin, 400 µg/L) et (27 juin, 200 µg/L) marquent une baisse considérable. Une explication possible, est que, à ce stade de développement de l'agglomérat moléculaire et compte tenu de la forte teneur en Mn, les molécules complexées se seraient agglomérées et précipitées significativement au moment de la prise de la mesure. À cet effet, le faisceau lumineux du turbidimètre n'a pas intercepté la dose réelle de matières colloïdales en suspension, ce qui a donné une turbidité faible. Pour avoir une lecture exacte, c'est important de bien agiter l'échantillon pour des fins d'homogénéisation avant la prise de la mesure.

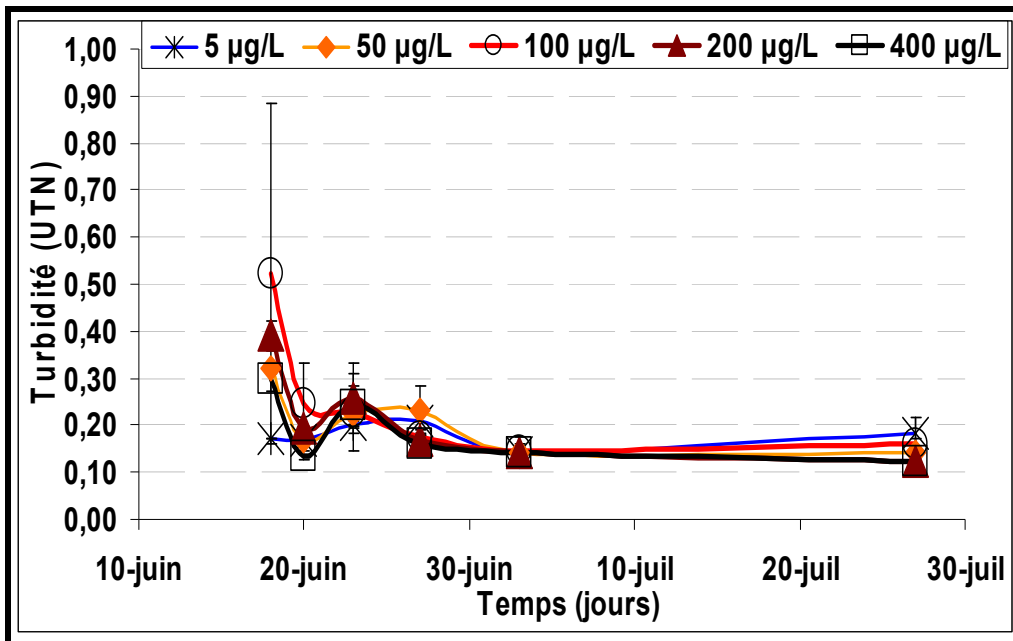


Figure 4.19 Évolution de la turbidité de l'eau potable de Montréal filtrée à 0,45 µm, selon la contribution initiale en Mn

La tendance rapportée par les courbes des turbidités des eaux filtrées (figure 4.19), pour les différents teneurs en Mn, est similaire à celle décrite par les courbes des turbidités des eaux non filtrées. Les turbidités augmentent juste après l'opération de la chloration de l'eau. Elles baissent subitement entre le 2^{ième} et le 3^{ième} jour et finissent par se stabiliser en un même palier. La perturbation notée lors des deux premiers jours est due au passage des premières molécules formées la membrane de filtration; tandis qu'au 3^{ième} jour, les agglomérats moléculaires qu'elles composent ne traversent pas la membrane, provoquant la colmatation de ses pores entraînant une filtration difficile et par conséquent des valeurs en turbidité très faible des filtrats recueillis.

- **Suivi du COT / COD de l'eau potable de Montréal**

Le suivi du COT de l'eau du fleuve traitée, avec ou sans ajout de Mn, révèle une baisse au cours des trente jours (figure 4.20). La perte en COT est d'autant plus importante que la teneur en Mn ajoutée à l'eau du fleuve est plus grande. L'eau de base du fleuve perd 17 % de son COT; tandis que l'eau du fleuve ayant eu 400 µg/L en Mn, en perd 22 % en un mois.

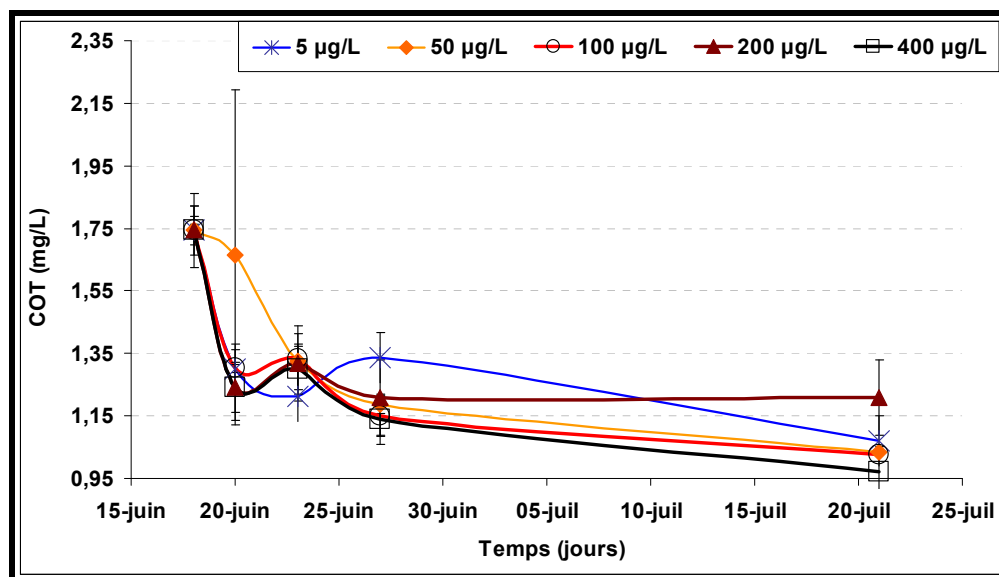


Figure 4.20 Évolution du COT de l'eau potable de Montréal, selon la contribution en Mn

Toutefois, l'analyse du suivi de l'abattement du COD des fractions d'eaux (filtrées) (figure 4.21) s'avère aussi intéressante. Les courbes affichent des abattements très importants pour ce qui a trait à l'eau du fleuve avec ajout en Mn. Par ordre respectif d'ajout en Mn, de 50 à 400 µg/L, les pertes en COD après un mois sont de 58 % ; 68 % ; 63 % et 75 %.

Pour l'eau potable de base, nonobstant la baisse de la valeur du COD au cours des cinq premiers jours marquant un abattement optimal d'au moins 20 %, sa valeur remonte considérablement avec une dissolution de 0,9 mg/L en COD (figure 4.21).

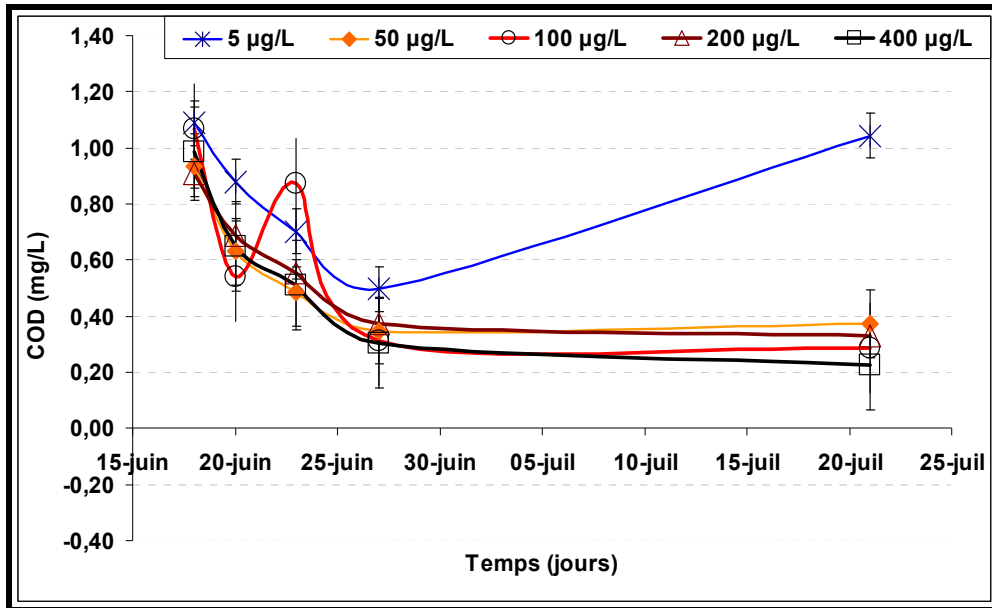


Figure 4.21 Évolution du COD de l'eau potable de Montréal
Selon les différentes teneurs en Mn

Les valeurs minimum en COD atteintes dans les cinq fractions d'eau potables suivies constituent un seuil limite à partir duquel le paramètre atteint un plateau. Ce sont des valeurs seuils, à partir desquelles, le Mn et les minéraux de l'eau ne réagissent plus avec le COD restant. Autrement dit, le COD ne contribue plus au phénomène de complexation. Le tableau 4.4 présente ces valeurs seuils pour chacune des fractions d'eau suivie :

Tableau 4.4 Les seuils minimums en COD atteintes dans chaque fraction d'eau

[Mn] (µg/L)	5	50	100	200	400
COD (mg/L)	0,5	0,4	0,3	0,3	0,3

Notamment pour l'eau potable de base, le seuil de non contribution du COD est de 0,5 mg/L. Cette limite diminue au fur et à mesure que la teneur en manganèse augmente. Il serait donc intéressant pour l'eau de Montréal de réduire le COD à la source, soit dans l'eau brute du fleuve à un niveau avoisinant 0,5 mg/L, et ce, pour anticiper le phénomène de complexation et précipitation du Mn et des minéraux dans le réseau après la désinfection finale de l'eau.

- **Suivi de la dureté de l'eau du fleuve traitée et filtrée**

La dureté de l'eau est associée à la présence d'ions métalliques bivalents en solution (Ca^{2+} , Mg^{2+} , etc...). Toutes les courbes de la dureté des cinq fractions d'eau filtrées marquent la même tendance. Au bout des 5 premiers jours, toutes les courbes marquent une baisse puis fluctuent légèrement pour finir en palier. Les eaux contenant 5, 50 et 100 $\mu\text{g/L}$ en Mn marquent un abattement d'environ 8 % par rapport à la dureté initiale de l'eau de base. Par ailleurs, les eaux contenant de fortes concentrations en Mn, comme le cas de 200 et 400 $\mu\text{g/L}$, l'abattement est de l'ordre de 12 %. La figure 4.22 illustre la tendance des courbes évolutives de l'eau potable de Montréal filtrée à 0,45 micron selon la contribution initiale en Mn :

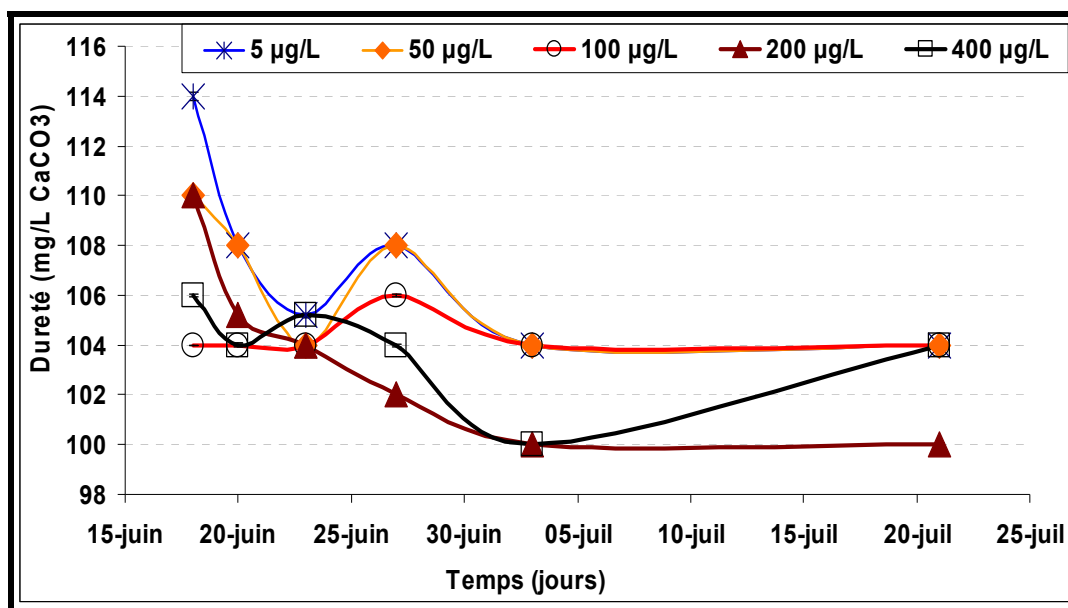


Figure 4.22 Évolution de la dureté de l'eau potable de Montréal filtrée à 0,45 micron, selon la contribution initiale en Mn

- **Suivi de la conductivité électrique de l'eau du fleuve traitée**

D'après la figure 4.23, l'allure des courbes des conductivités électriques des cinq fractions d'eau est quasiment similaire :

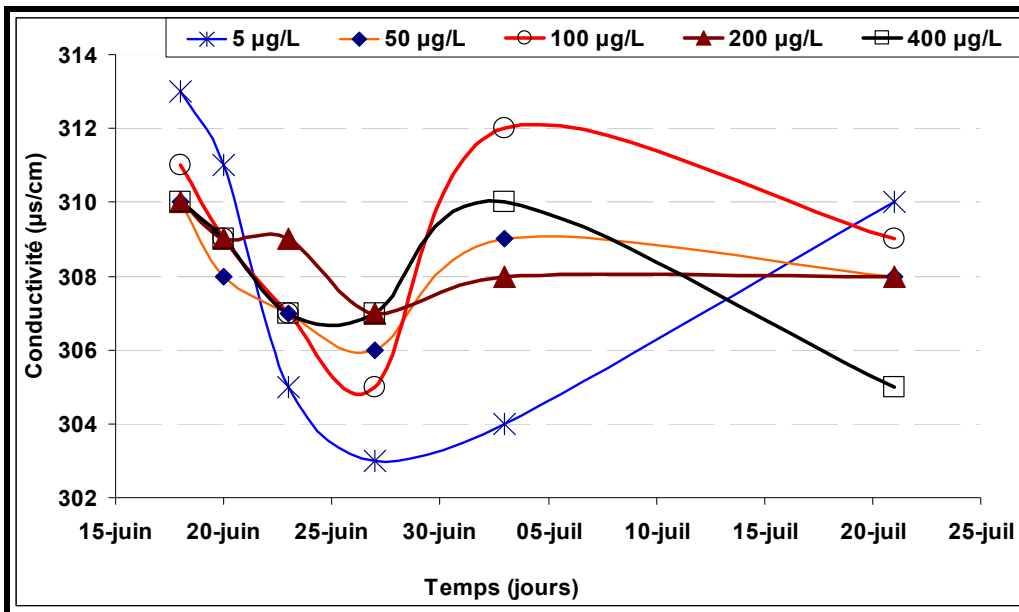


Figure 4.23 Évolution de la conductivité électrique de l'eau potable de Montréal, selon la contribution initiale en Mn

Les valeurs des conductivités des eaux dopées en manganèse subissent une baisse notable lors des 10 premiers jours, puis tendent progressivement à augmenter et regagner les valeurs initiales. La conductivité de l'eau potable de Montréal, sans ajout de Mn, perd 10 µs/cm en 10 jours. L'eau récupère sa perte en conductivité au terme de 30 jours.

4.3 Discussion

L'eau potable produite à la station Charles-J. Des Bailleurs contient des teneurs faibles en minéraux et en matière organique. Selon le rapport d'analyse de la ville de Montréal (Laroche, 2013), son analyse physicochimique est conforme aux normes destinées à la consommation humaine pour les paramètres analysés ($Mn \leq 5\mu\text{g/L}$, $COT = 2,30\text{ mg/L}$, $Ca = 30\text{ mg/L}$, etc...). L'addition du Chlore pour la désinfection de l'eau favorise l'oxydation des composés organiques (substances humiques, fulvique etc...) et des composés inorganiques (Mn^{2+} , Ca^{2+} ...).

La chronique d'un mois de suivi des filtrations de l'eau potable sous étude (de Montréal et de Repentigny), avec diverses teneurs en Mn, a permis de cerner l'apparition et l'évolution de phénomènes de complexation et de précipitation du Mn en contribution avec le COT et d'autres minéraux dans l'eau (Ca^{2+} , SO_4^{2-} , HCO_3^- ,...). Ces phénomènes ont été mis en évidence en moins de 24 heures en janvier 2014 dans l'eau des deux municipalités (figure 4.1 et figure 4.2). En période d'hiver 2014, la filtration à 0,45 μm d'un litre d'eau potable de Charle-J. Des Baillet (avant réseau) donne un résidu sur membrane coloré. Cependant en juin, le suivi de l'eau a révélé un résidu moins coloré alors que son apparition s'est avérée plus lente (Figure 4.3). Le double décalage (en temps et en apparition) du ton du résidu en période d'été est attribué aux fontes des neiges qui diluent le phénomène par la baisse des teneurs en Mn et en MON dans l'eau du fleuve Saint-Laurent.

Pour mettre l'accent sur ce phénomène de complexation et de précipitation par son effet d'entraînement sur d'autres éléments présents dans l'eau, l'ajout du Mn comme marqueur et en tant qu'élément fréquent dans les eaux naturelles, a été pris en compte, et ce, pour amplifier le phénomène étudié.

L'analyse des MT/MTV ainsi que les MD/MDV de l'eau de Charles-J Des Bailleurs prélevée en amont du réseau de distribution a montré que, sous l'effet du POR, le Mn ajouté et les minéraux de l'eau réagissent avec le COT par complexation et précipitation au cours de la phase I (de turbulence). Lors de la phase II ou phase de "solubilisation/stabilisation", occasionnée par la baisse du POR, la majeure partie des composants de l'eau complexés se dissolvent, alors qu'au terme du mois, 8,6 % des composants organiques et 1,5 % des composants minéraux plus stables, précipitent. La figure-A I-1 montrant l'évolution des poids des résidus de filtration de l'eau montre qu'une présence progressive en Mn dans l'eau traitée entraîne de fortes précipitations dans le réseau. Par exemple, une présence de 50 $\mu\text{g/L}$ de Mn dans l'eau potable produite par l'usine Charles-J. Des Bailleurs (cas de la 2^{ième} fraction) entraîne une précipitation équivalente à vingt fois le poids du précipité généré dans l'eau de Montréal, mesures prises après un mois de temps.

Les conductivités des cinq fractions d'eaux (dans la figure 4.23) cernent les deux phases longées par l'évolution des MD et des MDV. Les conductivités des eaux contenant du manganèse subissent de faibles pertes comparativement à celle de l'eau de base. Cela pourrait s'expliquer par la perte d'une part d'éléments, électriquement chargés (CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , $\text{OH}^- \dots$), qui entrent en réaction lors de la chloration (apport des chlorures, Cl^-) avec le Mn^{2+} ajouté et forment selon les réactions d'équations (2.11), (2.12), (2.16), (2.22) et (2.23) etc., des groupements moléculaires susceptibles d'être retenus par le filtre à $0,45 \mu\text{m}$. À partir du 10^{ième} jour et avec la baisse du POR, les conductivités électriques des quatre eaux remontent graduellement et se stabilisent aux alentours de leurs valeurs initiales respectives. Ceci est dû, au regain d'une part de charge ionique perdue lors de la chloration. Toutefois, la chloration de l'eau de base a sollicité la contribution d'une plus grande part des ions chargés. La perte en éléments chargés explique la baisse de 114 à 103 $\mu\text{S/cm}$.

Les courbes du suivi de la couleur (Figure 4.12) révèlent l'existence de deux hausses. La première apparaît au 2^{ième} jour, suivie d'une baisse subite et la 2^{ième} hausse est marquée approximativement après une douzaine de jours de la chloration, mettant davantage de temps pour s'estomper et se stabiliser aux alentours des valeurs initiales. La première hausse pourrait s'expliquer par une forte formation de molécules (MnO_2 , OH^- , MnCO_3 , Mn-MON...) générées par l'effet de Chlore, déclencheur de valeurs élevées de la couleur et de la turbidité. Ces deux paramètres sont souvent causées principalement par la présence de fines particules, dites particules colloïdales pouvant rester (stable) longtemps dans l'eau et traverser même un filtre de fine porosité. La couleur et la turbidité peuvent être aussi associées à la faible présence des matières organiques dans l'eau potable, ainsi qu'au manganèse ajouté.

Avec le temps, la relation linéaire entre la couleur et la turbidité est particulièrement significative. Une importante corrélation qui existe entre l'apparition des complexes formés et l'augmentation des valeurs de ces deux paramètres (figure 4.12) et (figure 4.18). En effet, la filtration des cinq fractions d'eau après quelques heures de la chloration ne donne aucun résidu (retentât blanc). Toutefois, après deux jours de la chloration, le filtrat d'un litre d'eau

donne un résidu coloré dont le ton est d'autant plus foncé que la teneur en Mn ajoutée est plus grande. Ce changement de ton au deuxième jour (figure 4.3) est accompagné par une forte diminution de la teneur en Mn^{2+} (dissous) dans l'eau qui s'enchaîne avec l'augmentation des valeurs de la couleur et de la turbidité de l'eau. La charte de suivi de l'évolution des résidus de filtration de l'eau du fleuve Saint-Laurent avec et sans ajout de Mn le reporte clairement (figure 4.3). Graduellement avec le temps, tous les résidus recueillis perdent de la couleur, sauf le résidu de filtration de l'eau de base qui s'intensifie avec le temps.

Lors de la phase de perturbation (phase I), toutes les courbes d'évolution du Mn avec le temps (figure 4.14) marquent un abattement; il est d'autant plus important que la teneur initiale en Mn est plus grande. Le passage du Mn de la phase dissoute à la phase complexée/précipitée pourrait se produire par complexation avec d'autres éléments dans l'eau (figure 4.1) et par oxydation à l'oxygène de l'air (figure-A II-2) et au chlore selon les réactions (2.12) et (2.19). La corrélation du métal avec le phénomène de complexation/précipitation se veut aussi forte que sa concentration initiale est importante dans l'eau. Comme le montre la figure 4.16, une forte corrélation est observée entre la quantité du Mn complexée compte tenu de sa teneur initiale et de son temps de séjour dans l'eau. Cette corrélation se maintient uniquement pour le type d'eau traitée, pour la quantité de chlore qui lui a été injectée aux alentours de 12°C et la teneur de matière organique et minérale qu'elle contient.

Le changement du POR induit par la chloration de l'eau affecte la capacité du Mn ajouté et celles d'autres éléments (Ca^{2+} , Al^{3+} ...) à se lier aux MON (substances humiques, substances fulviques) et aux minéraux de l'eau, ce qui entraîne une forte apparition de molécules dans l'eau: Mn-ligands inorganiques et Mn-ligands organiques, tel que déjà mentionné précédemment. Ce phénomène d'apparition moléculaire est en lien direct avec l'évolution de la coloration des résidus des cinq fractions d'eaux. Selon Desjardins (1988), l'augmentation de la force ionique dans l'eau (ajout de Mn^{2+} et SO_4^{2-} , Cl^- ...) réduit le potentiel de répulsion entre les particules. Ainsi, dans la zone proche de la particule colloïdale négative en

suspension, la couche diffuse se comprime vers la particule, et, les forces de Van Der Valls sont assez importantes pour neutraliser les forces de répulsion. L'agglomération par attraction de ces molécules polarisées via les liaisons de Van der Valls et Hydrogènes entraîne la formation de plus gros groupements moléculaires, lesquels sont d'abord finement dispersées dans la phase aqueuse, affectant la couleur et la turbidité de l'eau, puis, en continuant de s'agglomérer, s'achèvent par précipiter par décantation. Le POR permet donc de déterminer les possibilités de mise en solution ou de mise en précipitation de divers composés présents dans l'eau. Néanmoins, les figures 4.14 et 4.15 montrent qu'une partie du Mn complexé ainsi qu'une part de MD et de MDV dans l'eau (figure 4.8 et figure 4.9), contributrices à la formation du précipité dès la première phase, transitent en phase dissoute lors de la deuxième phase compte tenu de la baisse du POR; il s'agit de la phase de la stabilité thermodynamique de l'eau.

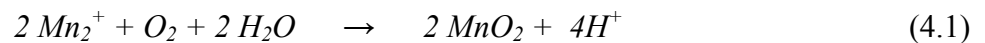
Dans les eaux filtrées (figure 4.13 et figure 4.19), la raison de la hausse de la valeur de la couleur juste après la chloration pourrait s'expliquer par le passage des premières molécules formées, entre autres l'ion hydroxyde, à travers la membrane de filtration puisque l'échelle moléculaire (nanométrique) est inférieure au micromètre. Tant que la concentration en Mn est plus importante, sa complexation par oxydation avec d'autres éléments est plus manifeste et le résidu recueilli sur membrane à 0,45 μm est plus coloré.

D'ailleurs, dès le début de filtration des fractions d'eau chargées en Mn (100, 200 et 400 $\mu\text{g/L}$), le passage de l'eau devient plus difficile avec le temps compte tenu de la colmatation des pores de la membrane, réduisant conséquemment le passage des molécules formées. Cela explique aussi les faibles valeurs de la couleur de ces fractions d'eaux en phase de solubilisation. L'amélioration de la couleur de l'eau filtrée est donc concomitante avec la consistance du résidu formé (figure 4.3). Ceci est observé surtout dans le cas des eaux ayant 400 et 200 $\mu\text{g/L}$ de Mn (figure 4.13).

Le pH de l'eau mesuré lors de l'échantillonnage est quasiment neutre, s'établissant à 7,35. L'apport du chlore et du Mn à caractère basique dans l'eau du fleuve font augmenter le pH. Les hydroxydes générés sont capables de réagir rapidement à une multitude de composés

organiques et inorganiques selon Reckhow (1990). Dans le même contexte, Bisson *et al.* (2012) rapporte que le plus importants des ligands des cations métalliques sont les carbonates, les ions hydroxydes OH^- et la matière organique. Particulièrement, les AH et AF possèdent une grande capacité à complexer les métaux lorsque le pH tend à 8 (Olvin-Lewis, 2011).

Les baisses de pH observés aux figures (4.10) et (4.11) et de celle de l'alcalinité à la figure (4.17) pourraient s'expliquer par une consommation en ions OH^- et CO_3^{2-} , anions contributeurs à la composition du précipité formé dans l'eau et qui serait donc séparé de l'eau par filtration. Il est à rappeler que dans l'eau, le pH est contrôlé par la capacité tampon du système (équilibre $\text{CO}_3^{2-} / \text{HCO}_3^-$). Bonnet (2000) note que l'augmentation de la concentration des OH^- en solution est favorable à la précipitation de nouvelles phases minérales sur lesquelles vont pouvoir s'adsorber les métaux traces. D'après Metzger (2001), une diminution de pH et d'alcalinité favorise le phénomène de précipitation selon la réaction suivante :



D'après les graphiques du Mn, du COD, des MDV, de l'alcalinité, de la dureté et du pH, les principaux éléments qui ont contribué à la composition du résidu, sont connus : le Mn^{2+} , le COD, les CO_3^{2-} , les OH^- et le Ca^{2+} . Les oxyhydroxydes produits, tels que MnO_4^- et MnO_2 (figure 4.7), ou en hydroxyde de Mn, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, constituent de nouveaux sites actifs d'adsorption pour d'autres éléments dans l'eau, comme la MON et les ETM (Saulnier et Mucci, 2000; Geffard, 2001). Leur surface spécifique est en effet importante et favorise l'agglomération d'autres polluants organiques et inorganiques par adsorption et/ou Co-précipitation (Miller et Orbock Miller, 2007). Cela permet aux complexes moléculaires d'évoluer, d'acquérir des agglomérats filtrables à $0,45 \mu\text{m}$, et aussi de précipiter. D'après la charte de l'évolution des résidus recueillis, la teneur initiale en manganèse présente en solution est un bon proxy pour le phénomène de précipitation.

Étant donné l'instabilité du Mn (figure 4.14), le métal ne montre pas une grande affinité avec la MON, ce qui donne à penser qu'avec la MON, la plupart des réactions de liaison sont des

réactions d'échange. En dehors de la combinaison Mn-MON qui semble moins intéressante, la liaison du Mn^{2+} avec les ligands inorganiques se veulent plus stables. En effet, d'après les graphes de la dureté (figure 4.22) et de l'alcalinité (figure 4.17), une grande contribution des complexes inorganiques avec le Ca^{2+} , les CO_3^{2-} , les HCO_3^- et les hydroxydes OH^- dans la composition du précipité. La contribution du COD à la composition des résidus formés, selon le graphe de son abattement (figure 4.21), est d'autant plus importante que la teneur en Mn ajoutée est plus grande. La contribution mutuelle des deux éléments s'amorce dès la chloration jusqu'à l'équilibre thermodynamique de l'eau. Dans la même figure, le dernier point du suivi de l'eau de base marque une hausse subite, qui pourrait s'expliquer par une forte solubilisation du COD complexé, ou encore être due à une contamination croisée.

Parallèlement à ces résultats, l'analyse du COD effectuée pour les quelques eaux de sources et eau déminéralisée donne des valeurs très faibles comparativement aux valeurs que cotent les cinq fractions d'eau potable suivies. Par contre, la filtration à $0,45 \mu m$ des eaux de sources naturelles embouteillées ne donnent aucun résidu.

En somme, l'apparition du précipité, en période d'été, pour les fractions d'eau auxquelles le Mn a été ajouté (eau potable de Montréal) est marquée par un ton coloré du résidu recueilli après deux jours de la chloration, période à laquelle, on constate des augmentations brutales en pH et en alcalinité (figure 4.10 et figure 4.17). Tandis que les fractions libres Mn^{2+} des teneurs 400, 200, 100 et $50 \mu g/L$, elles chutent respectivement de 29 %, 31 %, 59 % et 64 %. À la fin de phase I, le ton du résidu est optimal, accompagné d'une baisse d'alcalinité et de pH entraînant la complexation et précipitation minérale (Metzger, 2004).

Graduellement pour le reste du mois (phase II), le ton du résidu filtré diminue légèrement, alors que le pH subit une sensible augmentation. En même temps, une partie du Mn complexée transite en phase dissoute d'environ 84 %, 88 %, 93 % et 98 %, respectivement dans les fractions d'eau ayant les teneurs de 400, 200, 100 et $50 \mu g/L$.

Au terme d'un mois (stabilité du précipité), la majeure partie du Mn qui a contribué à la formation du complexe passe en phase aqueuse. Par contre, les complexes relatifs au carbonates et bicarbonates sont particulièrement stables tel que établi et corroboré par les figures de la dureté et de l'alcalinité. Une proportion de (8,7 - 12,3 %) en carbonates est associée au Mn et au COD. Par conséquent, le Mn voit que sa spéciation est relativement peu affectée par la prise en compte de la MON, en phase de solubilisation.

Il est à noter que, la filtration à 0,45 µm ne supprime pas complètement le phénomène de «complexation/précipitation». À la figure 4.4, pour chaque teneur en Mn ajoutée, la formation du précipité est aussi importante dans l'eau filtrée (après 5 heures de la chloration) que dans l'eau non filtrée. Les molécules formées lors des premiers jours de la chloration traversent la membrane de 0,45 µm et ne sont pas par la suite entièrement dégradées. La microfiltration, moyen physique de rétention, ne retient pas le phénomène de précipitation.

Le temps idéal prévu par une usine de traitement pour son eau potable pour parcourir l'aqueduc municipale est de deux jours (CGL, 2012), ce qui correspond environ au temps de la phase de turbulence de l'eau chlorée. En périodes non achalandées, l'eau pourrait dépasser un temps de séjour de deux jours dans le réseau. Avec la haute pression appliquée en amont, l'eau se rendra alors aux extrémités du réseau et dans les bras morts, où débutera l'étape de solubilisation. Selon la saison et les quantités importantes d'eau traitée, la précipitation s'accumule surtout dans ces endroits où la teneur du Mn sera plus forte et par conséquent la flore aussi. Par l'émergence de cette dernière, les portions de conduites astreintes au phénomène de solubilisation, en aval du réseau, seront amenées à se colmater rapidement et à l'occasion re-larguer du Mn dissous au robinet du consommateur (Barbeau, 2011).

Selon une étude menée par Zogo *et al.* (2010) sur la démanganisation et déferisation d'une eau d'un barrage contenant des concentrations élevées en fer (30-50 mg/L) et en Mn (1,5-4,5 mg/L), la pré-chloration de l'eau brute suivie par une coagulation atteint un rendement compris entre 20 et 45% d'élimination pour le Mn. Par contre, le traitement de la même eau avec coagulation seulement, obtient un rendement d'élimination entre 2 et 20 % pour le Mn.

Plusieurs cours d'eau se déversant dans le fleuve se révèlent très pollués par le Mn (pouvant atteindre 500 µg/L) et le COT (atteignant 100 mg/L) (figure-A I-2). Il est important de maintenir et contrôler la qualité de ces eaux brutes par la mise en place de stratégies de contrôle de la pollution causées par les substances préoccupantes comme le Mn et le COT. Il en résulte d'après la présente étude que l'oxydation de l'eau brute provenant de fournitures de surface constitue un conditionnement positif pour leur clarification, comme dans l'étude de (Zogo *et al.*, 2010) où l'application d'oxydants dans les eaux brutes aide dans le processus de coagulation et de floculation ultérieure. Il demeure que cela a été rapporté dans une mesure limitée, puisque son étude ne s'est concentrée que sur le chlore et que dans la présente étude aussi.

Sachant que la pré-chloration d'une eau de surface exerce une demande relativement appréciable en oxydation chimique quant à la teneur des polluants qu'elle peut contenir, son effet bénéfique permet aux polluants présents de s'agréger pour faciliter leur séparation de l'eau à traiter; les charges négatives qui couvrent la surface externe des MON font alors adsorber les particules métalliques chargées positivement tels que le Mn^{2+} et le Ca^{2+} . Selon Miller et Orbock Miller (2007), ces cations sont particulièrement susceptibles de former des complexes avec des ligands variés comme les AH et AF par le biais de leurs groupement fonctionnels (acides carboxyliques, ...). Les composés qui en résultent sous formes plus polaires, rendent les particules moins stables et plus sensibles à l'agrégation, ce qui entraîne la précipitation directe de la matière organique et le Mn adsorbé.

Par ailleurs, l'application de l'ozone est largement recommandée. Selon Reckhow (1990), l'ozone utilisé comme préoxydant dans les eaux naturelles libère d'abord le manganèse complexé avec la MON en détruisant le complexe organo-manganeux et permet à la MON d'être oxydée en fragments plus légers et en espèces plus polaires. Ces derniers sont des sous-produits biodégradables (CODB) pouvant favoriser le développement de la flore manganière, lorsque bien établie, va permettre la précipitation du Mn. Dans le but de contrôler correctement la flore et l'encrassement biologique dans le système de distribution

d'eau, un procédé de filtration biologique suit souvent l'ozonation pour éliminer les matières organiques biodégradables

Pour améliorer la qualité organoleptique de l'eau produite par la station Charles-J. Des Bailleurs par l'abatement du Mn dissous et du COT, la pré-chloration (ou la pré-ozonation) des eaux brute, de bonne qualité comme celle du fleuve Saint-Laurent à petites doses, en aval de la prise d'eau et plus précisément au niveau «des rapides de Lachine» a un effet double : il accroît la fraction biodégradable de la MON et augmente le taux d'oxygène dissous dans l'eau (Reckhow, 1990). Le Mn et le COD stimulent d'un côté la croissance de la flore favorable à leur réduction dans la ressource d'eau, ce qui prévient les précipitations et la production des SPD qui pourraient se produire lors de la désinfection finale de l'eau potable. Il serait également opportun de mettre en amont de l'usine, un filtre à sable afin de prévenir la colmatation du lit de filtration de l'usine. Par conséquent, l'idée de réduire le Mn dissous et le COT dans les eaux brutes alimentant la station de traitement par le biais d'une filtration biologique constitue un conditionnement positif pour leur clarification. Il en va de même avec l'importance d'éliminer les dépôts et boues contenant du COT dans les conduites de l'aqueduc afin de maintenir la bonne qualité organoleptique de l'eau desservie.

Tout autant, Les eaux souterraines dont la nappe phréatique est voisine des champs agricoles (et dont l'écoulement hydraulique est dirigée des points de contaminations vers la nappe d'eau), pourrait être pré-chlorée ou pré-ozonée puis filtrée au sable avant d'être pompée vers une usine de potabilisation. Il serait aussi favorable pour la réduction des excédents en Mn de soumettre l'eau à une filtration biologique afin d'abattre conjointement le Mn et le COT issus des pesticides qui ont atteint la nappe phréatique.

CONCLUSION

La précipitation lente du manganèse dans l'eau potable chlorée entraîne l'altération de la qualité esthétique de l'eau du robinet et dégrade à la longue le patrimoine de l'eau. Ce travail vise à explorer les mécanismes de précipitation, de complexation et de solubilisation du manganèse dans l'eau afin de permettre d'anticiper les phénomènes de transformation du métal ainsi que sa combinaison avec d'autres éléments après la désinfection de l'eau.

Deux eaux potables municipales sont suivies dans le temps, celle de Montréal et celle de Repentigny. Le suivi de transformation du manganèse (naturellement présent et ajouté par dopage) est effectué par microfiltration de l'eau ainsi que par la caractérisation du métal dissous et de celle du COT dans l'eau. Les résultats obtenus révèlent que l'eau traitée passe par deux phases : une phase de turbulence et une phase de stabilisation.

1. Dans les eaux municipales suivies, la mise en évidence du phénomène de «complexation/précipitation» est plus distincte en hiver qu'en été du fait de la forte présence du COD et du Mn dissous. Le COD est l'agent amorceur du phénomène suivi, alors que le Mn amplifie le phénomène.

Dans l'eau, le Mn est amené à se complexer et à précipiter lorsque la teneur en COD présente est plus grande que 0,5 mg/L. Sa corrélation avec le phénomène est d'autant plus forte que sa concentration initiale et son temps de séjour dans l'eau sont importants.

Après 5 heures de la chloration de l'eau, le phénomène de «complexation / précipitation» ne peut être dégradé par une filtration physique (microfiltration). Dans le but d'anticiper le phénomène, il est essentiel de prétraiter l'eau brute par la réduction simultanée du Mn (>50 µg/L) en forte présence dans l'eau brute et du COT (>0,5 mg/L) impliqué.

Dans certains points du réseau, où le POR est souvent amené à la baisse, le Mn cumulé par la flore sera réduit par manque d'oxygène. Outre la majeure partie du Mn complexé qui passe en phase aqueuse lors de la phase de stabilisation (Phase II), l'eau du robinet qui débite de ces zones pourrait contenir souvent du Mn relargué, dépassant le seuil dommageable pour la santé du consommateur.

2. À la lumière des expériences réalisées, la pré-chloration et la pré-ozonisation des eaux brutes de bonne qualité comme celle du fleuve Saint-Laurent ainsi que les eaux souterraines riches en Mn, par le biais d'une filtration biologique, constitue un conditionnement positif pour leur clarification et un moyen de protection du patrimoine de l'eau des municipalités;
3. Pour améliorer la qualité organoleptique de l'eau distribuée par la station Charles-J Des Baillets par l'abattement du Mn dissous et du COT, il serait intéressant d'inclure une pré-chloration (ou pré-ozonation) à petites doses de l'eau du fleuve, en aval de la prise d'eau au niveau «des rapides de Lachine», et implanter en amont de l'usine un filtre au sable pour prévenir la colmatation du lit de filtration de l'usine et pour le contrôle de la flore;
4. Il a été déjà démontré que, les eaux de surfaces potentiellement contaminées par le Mn et le fer, la pré-chloration de ces eaux avant leur clarification par coagulation et décantation permet d'obtenir un meilleur rendement d'élimination des deux métaux dissous. Le même procédé pourrait être appliqué pour la clarification des eaux de lixiviation riches en Mn générées par les activités industrielles;
5. Il serait favorable de soumettre les eaux souterraines contenant des teneurs excessives en Mn ($> 50 \mu\text{g/L}$) et en COD ($>0,5 \text{ mg/L}$) à une filtration biologique afin d'abattre conjointement le Mn et le COT issu des contaminations proches.

RECOMMANDATIONS

- L'ion carbonate est un véritable capteur de cations avec lesquels il compose des molécules particulièrement stables comme le MnCO_3 . De l'autre côté, le COT présent dans l'eau possède aussi une grande affinité avec divers éléments quant aux multiples groupements fonctionnels dont il est composé. Il serait intéressant de refaire l'expérience avec des eaux naturelles plus alcalines, contenant du Mn et du COT afin d'étudier la compétition des CO_3^{2-} et du COT dans la captation du Mn et de comparer leurs vitesses de captation respectives dans l'eau (à $15 \pm 5^\circ\text{C}$).
- Pour garantir la longévité du bon fonctionnement des réseaux d'aqueduc, il serait intéressant de mener des travaux sur le développement d'indicateurs de colmatation dans les réseaux de distribution afin de garantir une meilleure salubrité de l'eau et de prévenir les relargages épisodiques de teneurs élevées en Mn via les robinets.
- Selon la présente étude, il semblerait que les installations des municipalités s'avèrent dépassées quant aux pollutions persistantes dans l'eau. Dans le but de soutenir leur traitement déjà en place, il serait intéressant de développer la technologie des bioréacteurs et élargir son usage par l'adoption de plans d'eau naturel. L'idée est de repenser et prétraiter les ressources brutes par des moyens plus «naturels» sans devoir modifier les chaînes des filières de traitement. Il serait aussi intéressant de mettre en place des bioréacteurs en aval des ressources naturelles telles que les sorties des puits contenant des teneurs excessives en Mn ou en COT avant d'acheminer l'eau aux stations de traitement.
- Pour garantir une eau embouteillée plus salubre, il serait nécessaire de contrôler d'avantage l'industrie d'embouteillage par le biais d'une réglementation plus stricte se rapprochant d'avantage de celle de l'eau municipale et par l'imposition de formations pertinentes aux embouteilleurs d'eau.

ANNEXE I

FIGURES DES PARAMÈTRES ANALYSÉS

- Évolution des poids des résidus avec le temps

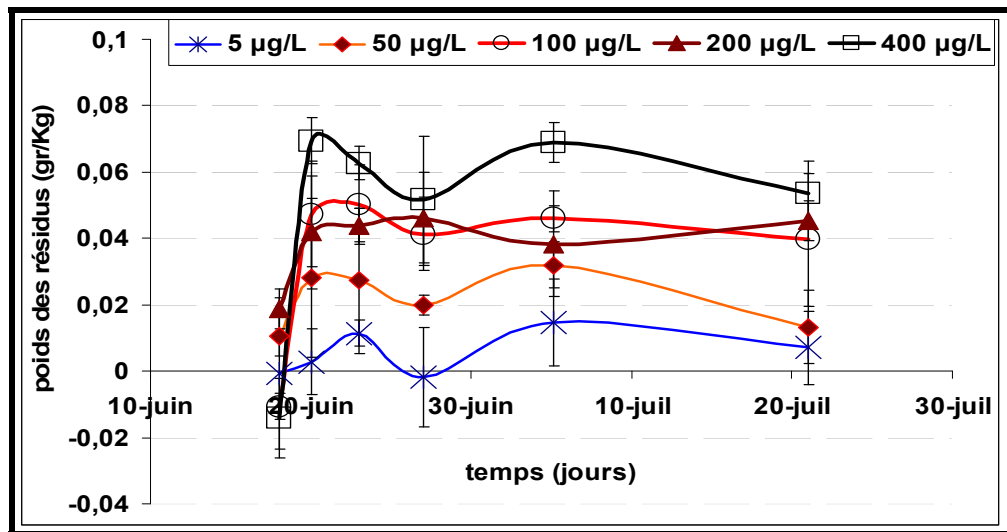


Figure-A I- 1 Évolution des poids des résidus de filtration de l'eau traitée avec différentes teneurs en Mn

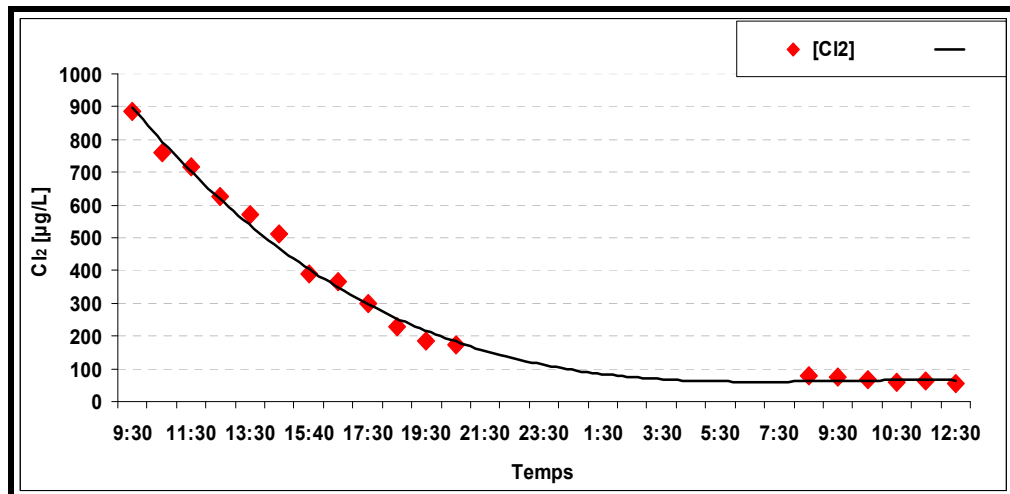


Figure-A I-2 Abattement de la chlorure dans l'eau de robinet de l'ETS

La figure-A II-1, montre le profil de l'abattement du chlore avec le temps dans l'eau de robinet de l'ETS. Ceci permet de déterminer approximativement la teneur initiale en chlore contenue dans l'eau.

ANNEXE II

FIGURES DE SUIVIS DE FILTRATION DE L'EAU POTABLE

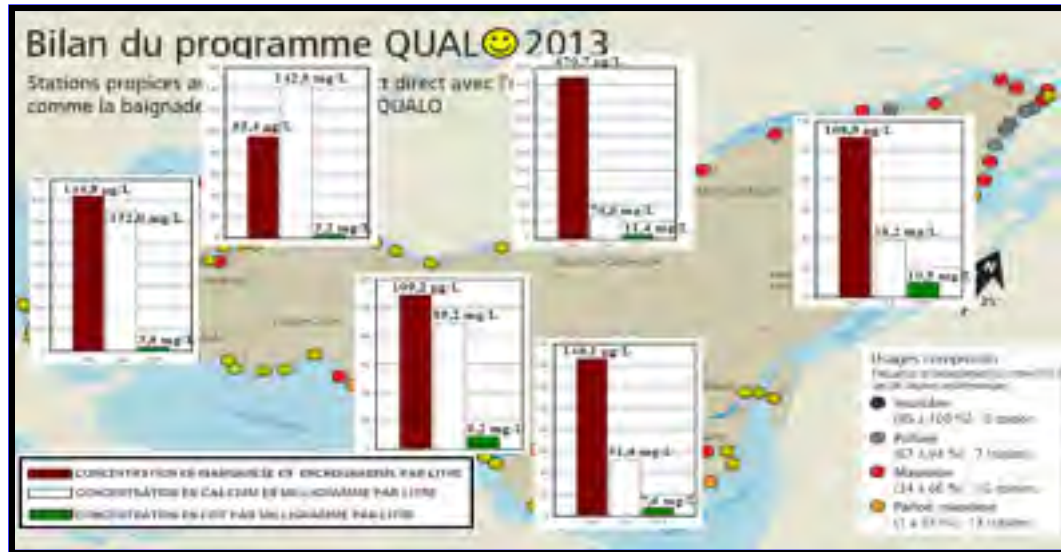


Figure-A II-1 Teneur en Mn, en COT et en calcium à proximité des stations et plans d'eau de l'île de Montréal. D'après (Laroche, 2013 et RSMA, 2013) adapté

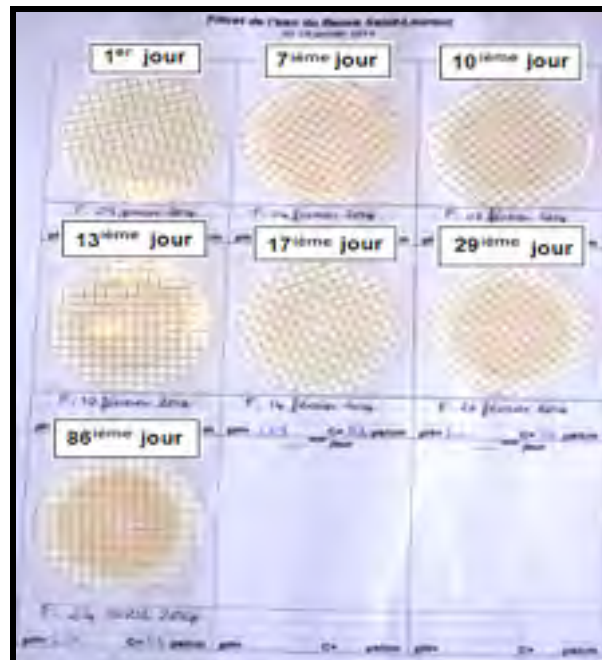


Figure-A II-2 Évolution du résidu de filtration de l'eau brute du fleuve en hiver

La figure-A II-2 représente le suivi de filtration de l'eau du fleuve brute, sans aucun traitement (témoin). L'eau subit une oxydation lente par l'oxygène de l'air. On voit l'apparition d'un résidu qui devient de plus en plus consistant avec le temps (suivi de 86 jours).

Comparativement à l'eau du fleuve ayant subi un traitement (ozonation + filtration + chloration), le résidu recueilli par filtration est plus consistant et apparent, marquant l'effet d'oxydation du chlore sur le phénomène de complexation et précipitation dans l'eau.

Exemple d'eau de source naturelle ozonée puis embouteillée, produite au Québec et dans laquelle se développe le même phénomène de «complexation/précipitation» après sa désinfection finale à l'ozone «Eau de source naturelle A» issue du Comté d'Argenteuil. Elle contient 40 µg/L de Mn, est ozonée et embouteillée.

- Suivi de 0 heure à 4 jours



Figure-A II-3 Évolution du résidu de filtration de 0 heures à 4 jours d'un gallon d'une eau de source A naturelle, ozonée et embouteillée

Vingt-deux bouteilles (de 4 litres) ont été récupérées juste après la production. L'eau de source est filtrée à 1 micron, ozonée à 0,30 ppm puis embouteillée et bouchonnée.

Apparition d'un résidu coloré, spécifique aux caractéristiques de l'eau, après 16 heures. Le ton du résidu évolue et s'accroît au 6^{ième} jour, à partir duquel, il perd de la consistance jusqu'au 90^{ième} jour. La Figure-A II-12, représente la suite de l'évolution du résidu de filtration du même produit.

- Suivi de 0 heure à 90 jours



Figure-A II-4 Évolution du résidu de filtration de 0 heure à 90 jours d'un gallon de l'eau de source naturelle A, ozonée et embouteillée

«Eau de source B» issue du comté de l'Érable. Elle contient 10 µg/L de Mn, ozonée puis embouteillée.

- Suivi de 0 heure à 90 jours :

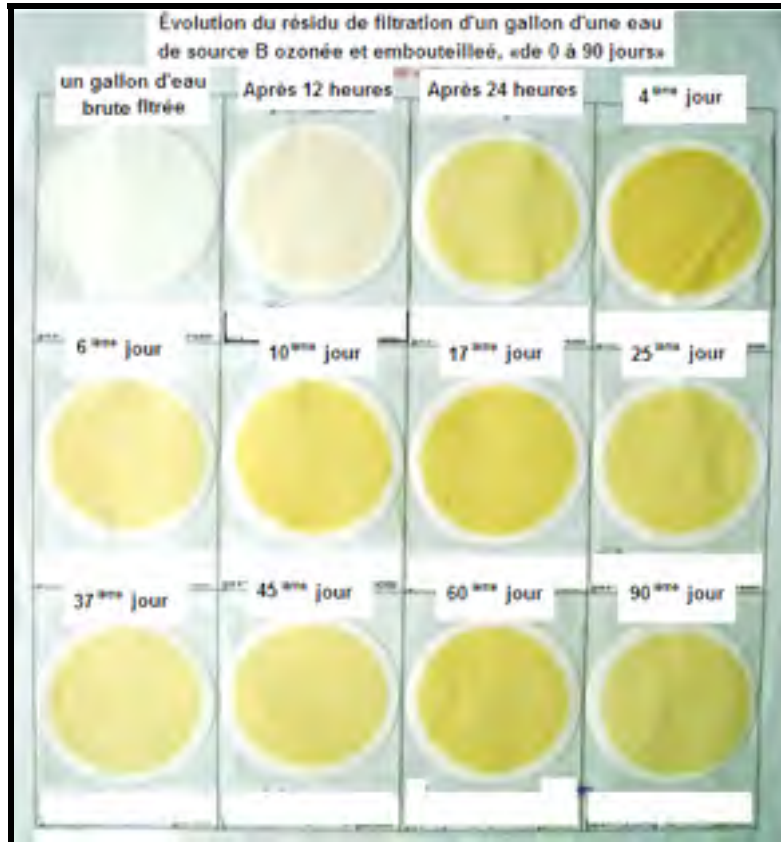


Figure-A II-5 Évolution du résidu de filtration d'un Gallon d'une eau de source naturelle B, ozonée et embouteillée, suivie de 0 heures à 90 jours

Il s'agit d'une autre eau de source avec une signature chimique distincte de la précédente et ayant 10 µg/L de Mn. On voit se développer un résidu de coloration différente, plus jaunâtre, compte tenu de la faible présence de Mn après douze heures de temps. Le résidu s'accroît au 4^{ème} jour.

Pour compléter une analyse annuelle des deux eaux de sources naturelles A et B, les échantillons ont été envoyés bien conservés et reçus dans les délais par un laboratoire accrédité. Selon le laboratoire, ils étaient analysés conformément aux protocoles d'analyses

approuvées. Les certificats délivrés, fournissent l'analyse des composés inorganiques chimiques, des paramètres inorganiques secondaires, des composés organiques volatiles, des composés organiques chimiques synthétiques (SOCs), des propriétés physicochimiques et bactériologiques de l'eau, des sous-produits de désinfection (SPD) et des contaminants radiologiques. L'analyse du COT ne figure pas dans les bilans. Les bilans analytiques des deux produits précédents ne mentionnent aucune anomalie par rapport à cette anomalie organoleptique qui s'apparente en une eau plus ou moins turbide après quelques jours.

Répartition du biofilm bactérien associé à l'état d'oxydation du Mn

Les caractéristiques physiques du biofilm bactérien émergeant (coloration, viscosité, épaisseur et la vitesse de son développement) semblent dépendre de la teneur aqueuse du Mn et de son espèce ionique régi par le potentiel redox de l'eau en place. Dans le but de favoriser la réduction des biofilm bactérien, il est nécessaire de réduire les teneurs excessives en Mn et en COD dans la ressource avant de l'acheminer vers l'usine.

Le diagramme Pourbaix, inclus dans la figure qui suit, donne une présentation visuelle des formes majeures réduites et oxydées de l'élément Mn. Ces formes thermodynamiques sont en fonction du pH et du potentiel d'oxydoréduction du milieu. Le diagramme montre les différentes espèces du Mn existantes sous des conditions environnementales spécifiques. On en distingue:

Mn²⁺	espèce soluble dans l'eau;
Mn(OH)₂	espèce particulaire solvatée de couleur crème (en milieu aqueux);
Mn(OH)₃⁻	espèce soluble;
Mn₃O₄	espèce solide brune rougeâtre (en milieu aqueux);
Mn₂O₃	espèce solide brune noirâtre (en milieu aqueux);
MnO₂	espèce particulaire noire;
MnO₄²⁻	espèce soluble;
MnO₄⁻	espèce soluble de couleur rosâtre (en milieu aqueux).

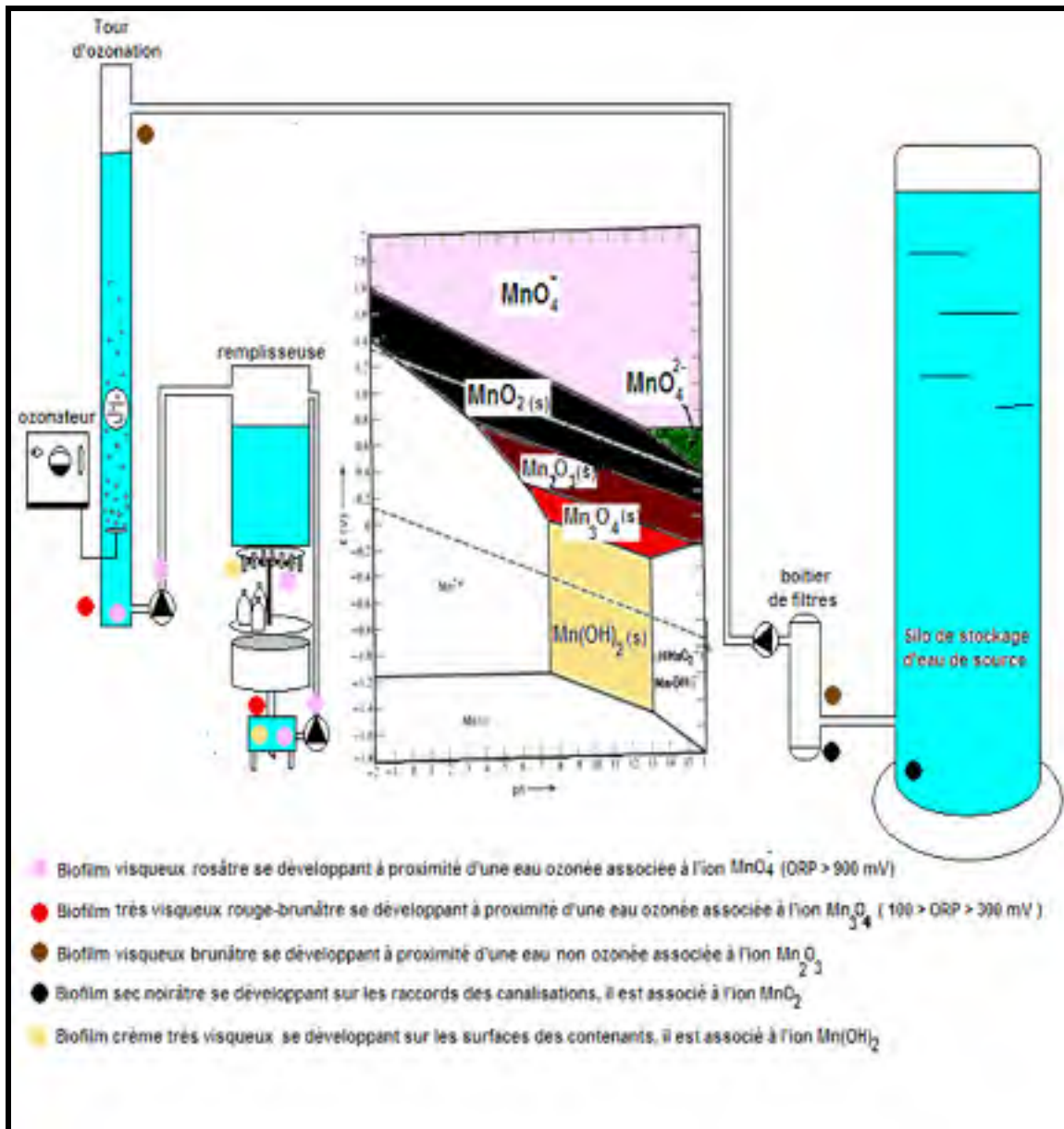


Figure-A II-6 Répartition du biofilm bactérien associé aux états d'oxydation du Mn dans l'eau

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Adam, C et K. Beaugelin-Seiller. 2001. «Manganèse 54 et environnement : fiche radionucléide». En ligne. 20 p. <http://www.irsn.fr/FR/Larecherche/publications-documentation/fiches-radionucleides/Documents/environnement/Manganese_Mn54-v2.pdf>. Consulté le 20 janvier 2015.
- Armand, Flavie. 2009. « Évaluation des captages futurs en eau souterraine par les municipalités du Québec». Mémoire de maîtrise en Science de l'environnement, Québec, Université du Québec à trois-rivières, 111 p.
- Bao-rui, Y. 1988. «*Investigation into mechanisms of microbial effects on iron and manganese Transformations in artificially recharged groundwater*». *Water Science Technology*, vol. 3, n°20, 47-53 p.
- Barbeau Benoit, A. Carrière and M. F. Bouchard. 2011. «Spatial and temporal variations of manganese concentrations in drinking water». *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, vol. 46, p. 608–616. DOI: 10.1080/10934529.2011.562854.
- Barrette Évelyne. 2006. «Pesticides et eau souterraine : Prévenir la contamination en milieu agricole». En ligne. 17 p. <<http://www.mddelcc.gouv.qc.ca/pesticides/eau-sout/rapport.pdf>>. Consulté, le 17 mars 2015.
- Baudin Isabelle, m. Jousset et C. Marchand. 2007 «Les organismes dans les filières de production d'eau potable». *En ligne*. 77 p. <http://www.eau-seine-normandie.fr/fileadmin/mediatheque/Dossierpartage/ETUDES-Logo/Rapports/07AEP06_partie2.pdf>. Consulté le 01 novembre 2014.
- Berkeley Ecology Center. 1996. «Berkeley plastics task force». En ligne. 52 p. <http://ec.electricembers.net/wp-content/uploads/2013/04/PTF_1996.pdf>. Consulté le, 16 février 2015.
- Berné, François, Jean cordonnier. 1991. Traitement des eaux, 1^{ière} édition. «Éditions technip». France : École nationale supérieure du pétrole et des moteurs, 306 p.
- Bisson M. et J. Bureau, N. Houeix, B. Jolibois, G. Gay, J.P. Lefevre et K. Tack.. 2012. «Manganèse et ses dérivés». En ligne. 81 p. <<http://www.google.ca/url?url=http://www.ineris.fr/substances/fr/substance/getDocument/2797&rct=j&frm=1&q=&esrc=s&sa=U&ei=muUSVfPBL8eYgwTIp4SIBg&ved=0CBMQFjAA&usg=AFQjCNFLxFUswkj9hBUQXDcbeT4i6Sr5qw>>. Consulté le 12 avril 2014.

- Boogerd F. C. et J. P. M. de Vrind. 1987. «Manganese Oxidation by *Leptothrix discophora*» *Journal of bacteriology*, Vol. 169, n° 2, (février), p. 489-494.
- Bouchard MF, S. Sauvé, B. Barbeau, M. Legrand, M-È. Brodeur, T. Bouffard. 2011. «Intellectual Impairment in School-Age Children Exposed to Manganese from Drinking Water». *Environ Health Perspectives*, vol.119 n°1, p. 138–143.
- Bradley M. Tebo, Hope A. Johnson, James K. McCarthy and Alexis S. Templeton. 2005. «Geomicrobiology of manganese(II) oxidation». *Trends in Microbiology*, vol.13, n°9, 8 p.
- Canada, Environnement Canada. 2013. «Guides des tours de refroidissement humides des matières particulaires». In *Environnement Canada. Pollution et déchets : Dégradation à l'INRP*. En ligne < <http://www.ec.gc.ca/inrp-npri/default.asp?lang=Fr&n=2ED8CFA7-1> > Consulté le 21 décembre 2014.
- Castro-del Campo Nohelia, et Cristóbal, Chaidez-Quiroz, 2011. «Bacteriological quality documentation eau de France». En ligne. 13 p. http://www.wcponline.com/pdf/1110ChaidezQuiroz_CastroDelCampo.pdf. Consulté le 27 mars 2015.
- Celerier Jean-Luc et Jean-Antoine FABY. 1998. «La dégradation de l'eau potable dans les réseaux». En ligne. 98 p.< www.fndae.fr/documentation/PDF/fndaehs12bis.pdf> Consulté le, 12 avril 2012.
- Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (CEAEQ). 2008. «Guide d'échantillonnage à des fins d'analyses environnementales : Cahier 3 – Échantillonnage des eaux souterraines». En ligne. 89 p. < http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/documents/publications/guides_ech.htm >. Consulté le 14 mars 2015.
- Charles Philippe. 2006 «Élimination catalytique du fer et du manganèse pour la production d'eau potable» En ligne. 60 p. <http://www.eau-seine-normandie.fr/fileadmin/mediatheque/Dossier_partage/ETUDES-Logo/Rapports/Rapport_06AEP07.pdf> consulté le 09 décembre 2014.
- Charles Philippe. 2008 «Élimination catalytique du fer et du manganèse pour la production d'eau potable». En ligne. 46 p. <http://www.eau-seine-normandie.fr/fileadmin/mediatheque/Dossier_partage/COLLECTIVITES-partage/07AEP07.pdf> Consulté le 09 décembre 2014.

- Charriau, Adeline. 2009. «Étude de la contamination organique et métallique associée aux sédiments du district hydrographique international de l'Escaut». Thèse de doctorat en sciences de la matière, du rayonnement et de l'environnement. Lille, Université de Lille 1. 249 p.
- Chiswell B. and M. B. Mokhtar. 1986. «The speciation of manganese in freshwaters». *Talanta*, vol. 33, n°8, 669-677 p.
- Clark Tony. 2005. «Regard sur l'industrie de l'eau embouteillée en Amérique du Nord». En ligne. 90 p. <http://areq.qc.net/fileadmin/user_upload/Projet_mobilisateur_-_EAU/PM_Eau_bouteille_t_devp.pdf>. Consulté le 10 mars 2013.
- Clifford White, George. 1992. The hand book of chlorination and alternative disinfectants : chlorine, 3rd. ed. New York : Van Nostrand Reinhold, 1308 p.
- Colthurst, J. M., et P. C. Singer. 1982. «Removing trihalomethane precursors by permanganate oxidation and manganese dioxide adsorption». *Journal AWWA*, vol. 74, n° 2, 78 p.
- Comité de la recherche et de la sensibilisation de la Coalition québécoise (CRSCQ). 2006. «Eau du robinet versus eau embouteillée : laquelle est la plus sécuritaire?». En ligne. 7 p. <http://eausecours.org/esdossiers/robinet_vs_embouteillee.pdf>. Consulté le 25 mai 2014.
- Communauté métropolitaine de Québec (CMQ). 2010. «Le fleuve Saint-Laurent dans la région métropolitaine de Québec : survol des grands enjeux». En ligne. 24 p. <www.cmquebec.qc.ca>. Consulté le 30 septembre 2014.
- Conseil canadien des ministres des ressources et de l'environnement (CCMRE). 1987. «Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada». En ligne. 1717 p. <http://www.ccme.ca/files/Resources/fr_cegg/ssd/rqec_pn_1041.pdf>. Consulté le 09 juin 2013.
- Conseil général Loire (CGL). 2012. Diagnostic du réseau d'alimentation en eau potable : Schéma directeur. «Étude diagnostique du réseau d'eau potable». Roanne Alpes (France) Rapport Phase 3. ICA ENVIRONNEMENT, 28 p.
- Cotzias GC, PS. Papavasiliou, J. Ginos, A, Streck, et S., Duby. 1970. «*Metabolic modification of Parkinson's disease and of chronic manganese poisoning*». *The New England Journal of Medicine: Annu. Rev. Med.*, vol. 197 n°26, 122:305 p.
- Debuy, Sandra. 2015. « Développement de cathodes microbiennes catalysant la réduction du dioxygène » Thèse de Doctorat en Génie des Procédés et de l'Environnement. Toulouse. Université de Toulouse. 228 p. <http://ethesis.inp-toulouse.fr/archive/00003036/01/debuy.pdf>

- Desjardins, Raymond. 1988. *Le traitement des eaux*, 2^{ième} éd. Canada : École polytechnique de Montréal, 304 p.
- Dumousseau, P., P. Jaudon, C. Massiani, E. Vasselet et Y. Claire. 1990. «Origine du manganèse de la nappe alluviale de Beaucaire». *Revue Science Eau*, vo. 3, n°1, 21-36 p.
- Eaton, A. D., L. S. Clesceri, E. W. Rice et A. E. Greenberg. American public health association (APHA), American water work association and water work association (AWWA) and water environment federation (WEF), 2005. «Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater». Washington DC, USA. 21st Ed., 6000 p.
- Eyheraguibel Boris. 2004. «Caracterisation des substances humiques biomimétiques: effet sur les végétaux». Thèse de Doctorat en Sciences des Agroressources, France, Institut national polytechnique de Toulouse. 230 p.
- Festy Bernard. 2003. «Qualité de l'eau» In *Environnement et santé publique : Fondement et pratiques*, sous la dir. De Philippe Harteman, Martine Ledrans, Patrick Levallois, Pierre Payment, Dominique Tricard, Edisem. 333-368 p. Chp. 13. (France) : Tec & Doc, Acton Vale.
- Fewtrell L., D. Kay, M. Wyer, A. Godfree et G. O'Neill. 1997. «Microbiological Quality of Bottled Water». *Water Science Technology: IWA Publishing*, vol. 35 n°11-12, p. 47-53.
- Flavie Armandt. "Évaluation des captages futurs en eau souterraine des municipalités du Québec". Université du Québec à Trois-Rivières. Avril 2009.
- Fustec, E., A. Mariotti, X. Grillo et J. Sajus (1991). "Nitrate removal by denitrification in alluvial ground water: role of a former channel". *J. Hydrol.*, vol. 123, 337-354 p.
- Gambrell R.P. 1994. «Trace and Toxic Metals in Wetlands: A Review». *Journal of Environmental Quality*, vol. 23, 883-891 p.
- Garnier Cedric. 2004. «Modélisation et évaluation des équilibres de complexation entre la matière organique naturelle, les métaux traces et le proton». Thèse de Doctorat, Université du Sud, Toulon, France. 220 p.
- Gouvernance des eaux souterraines de l'Abitibi-Témiscamingue «État de situation 2010». Préparé par la Société de l'eau souterraine Abitibi-Témiscamingue (SESAT) Décembre 2010.

- Gouvernement du Canada, Santé Canada, "Le manganèse", Version Française, sujet sur la qualité de l'eau. Direction générale, santé environnementale et sécurité des consommateurs, Programme de la sécurité des milieux, Bureau de la qualité de l'eau et de la santé" Mai 1979 (révisé en novembre 1987).
- Hart, Harold et Robert D. Schuetz. 1985. *Chimie organique*, 5^e ed. Boston Massachusetts (USA): Houghton Mifflin Company / Guérin. 419 p.
- Institut national de santé publique du Québec (INSPQ). 2011. «Validation des critères B et C relatifs au manganèse dans les sols, sur la base de la protection de la santé humaine». En ligne. 59 p.
<http://www.inspq.qc.ca/pdf/publications/1450_ValidationCriteresBEtCManganeseSolsProtectSanteHumaine.pdf>. Consulté le 21 mars 2015.
- International Bottled Water Association. 2014. «Water and energy use benchmarking study: Executive summary». En ligne. 6 p.
<<http://www.bottledwater.org/public/IBWA%20Water%20and%20Energy%20Use%20Benchmarking%20Report%20-%20Exec%20Summary%20Final%20-%20102414.pdf#overlay-context=reports-studies>> . Consulté le 12 novembre 2014
- Jaudon P, C. Massiani, J. Galea, J. Rey et E. Vacelet. 1989. «Ground water pollution by manganese — manganese speciation: application to the selection and discussion of an *in situ* groundwater treatment». *Science of the Total Environment*, vol. 84, 169-183 p.
- Jetten, Henriette. 2014. «bactéries legionella spp et tours de refroidissement à l'eau : la gestion des facteurs de risque dans le règlement modifiant le code sécurité de la loi sur le bâtiment» Maitrise en l'environnement, Québec, Université de Sherbrook, 128 p.
- Johnson, D., B. Chiswell, and K. O'Halloran. 1995. «Micro-organisms and manganese cycling in a seasonally stratified freshwater dam». *Water Research*, vol. 29 n°12, p. 2739-2745.
- Knocke, W.R. et al. 1990. «Alternative Oxidants for the Removal of Soluble Iron and Mn». *Journal of the American Water Works Association. Research Foundation*. Denver.
- Knocke, W.R., J.E. Van Benschoten, M.J. Kearney, A.W. Soborski and D.A. Reckhow. 1991. «Kinetics of Manganese and Iron Oxidation by Potassium Permanganate and Chlorine Dioxide». *Journal of the American Water Works Association*. Vol. 83, n° 6, 80-87 p.
- Lacasse, Karine, Yves Leblanc, Vincent Cloutier et Stéphane Campeau. 2012. «Étude hydrogéochimique, bactériologique et isotopique des aquifères du sud-ouest de la Mauricie». 80^e Congrès de l'Acfas. En ligne. 19 p. Consulté le 19 mai 2014.
<http://rques-gries.ca/upload/files/autresColloques/ACFAS-2012/23-acfas_karinelacasse.pdf>.

- Laforest François. 2009. «Effets de l'exposition au manganèse dans l'eau potable et impacts potentiels pour les enfants selon une approche écosystémique». Mémoire de maîtrise en génie de l'environnement, Université du Québec à Montréal, 171 p.
- Lahermo, P. et A. Vuorinen (1988). «Geochemistry and biogeochemistry of Fe and Mn in finish surface water and groundwater». *Chem. Geol.*, vol. 70, n°11, 1-2 p.
- Laroche, Laurent et Mylène rémillard. 2013. *Municipal drinking water produced by Atwater and Charles- J Des Bailleurs drinking water treatment plants: Quality of drinking water*. Coll. «Rapport annuel sur la qualité de l'eau potable à Montréal». Ville de Montréal (Qc) : Division de l'expertise technique, 5 p.
- Laroche, Laurent. 2013. «Annexe RUISSO 2013: liste des stations et plans d'eau». En ligne. 19 p.
http://ville.montreal.qc.ca/pls/portal/docs/PAGE/ENVIRO_FR/MEDIA/DOCUMENTS/ANNEXERUISSO2013.PDF. Consulté le 21 décembre 2014.
- Larue, M. et A. Riopel (1983). *“Qualité de l'eau de consommation au Québec”*. Québec, Ministère de l'Environnement du Québec, 92 p.
- Lessard, Catherine. 1999. «Étude pilote sur l'enlèvement du fer et du manganèse des eaux souterraines: Étude du cas de la Ville de Sainte-Marie». Maîtrise en génie civile, Laval, Université Laval, 183 p.
- Levi Y. et Joret J.C. 1990. «Importance of bioeliminable dissolved organic carbon (BDOC) control in strategies for maintaining the quality of drinking water during distribution» *AWWA AQTC, San Diego*, 1267-1279 p.
- Levy Y., 1995, *Les paramètres influençant le développement des germes dans les réseaux d'eau potable*, Technique Science et Méthode, 3, p.240-245.
- Lopoukhine M. 1999. *“Le traitement du fer et du manganèse dans les eaux minérales”*. En ligne. 47 p. < <http://infoterre.brgm.fr/rapports/RR-40566-FR.pdf> >. Consulté le 14 mars 2014.
- Mailhot Alain, Sophie Duchesne, Guillaume Talbot, Alain N. Rousseau, Diane Chaumont. 2008. *Approvisionnement en eau potable et santé publique : projections climatiques en matière de précipitations et d'écoulements pour le sud Québec*. «Rapport de recherche No R-977», ISBN : 978-2-89146-566-3. Québec (Qc) : Institut national de santé publique du Québec, 178 p.
- Mania, J., P. Chauve, F. Remy et P. Verjus. 1989. «Evolution of iron and manganese concentrations in presence of carbonates and clays in the alluvial groundwaters of the Ognon». *Geoderma*, vol. 4, n°(2-3), 219-227 p.

- Martin, Michel. 2000. «L'évaluation contingente : Le cas des eaux souterraines». En ligne. 59 p.
<http://www.sqep.ca/archives/presentations/Martinm_colsqep00.pdf> Consulté, le 12 février 2012.
- Mathieu L., J.L. Paquin, J.C. Block, G. Brandon, J.Maillard, D. Reasoner. 1992. «Paramètres gouvernant la prolifération bactérienne dans les réseaux de distribution». *Revue des sciences de l'eau*, vol. 5, n° (spécial), 91-112 p.
- McCarthy J.F. 1987. «Humic substances reduce bioavailability and toxicity of contaminants». *Abstracts of Papers of the American Chemical Society. ENVR*. 193-100 p.
- Merian, Anke, Ihnat et Stoeppler. Schäfer U. 2004. Manganèse in: "*Elements and their Compounds in the Environmen*"t. Ed. 2ème édition, Wiley-VCH Weinheim (D). Vol. 2, 901-930 p.
- Metzger E. 2004. «Processus de transfert benthique du calcium dans deux écosystèmes côtiers, la baie de Sepetiba (Brésil-RJ) et l'étang de Thau (France-34)». Thèse de Doctorat, Université Paris 7 – Denis Diderot.
- Miller, J.A. 1982. «*Ground water quality fluctuations*»: a pilot study. Ministry of the Environment of the Ontario, Toronto, Ontario, 64 p.
- Milles J. et S. Orbock Miller. 2007. «Sediment-Trace Metal Interactions». In : *Contaminated Rivers : an overview*, 33-67 p.
- Ministère de l'économie, des finances et de l'industrie. 1999. «Le traitement du fer et du manganèse dans les eaux minérales» *Note technique n°1*. Division nationale des eaux minérales et thermales. Bureau de recherches géologiques et minières.
- Ministère du développement durable, de l'environnement et des parcs du Québec (MDDEP). 1999. «Portrait régional de l'eau : Consultation publique sur la gestion de l'eau au Québec». En ligne. 29 p.
<<http://www.bape.gouv.qc.ca/sections/archives/eau/docdeposes/lesdocumdeposes/pr3-6.pdf>>. Consulté le 04 septembre 2014.
- Ministère du développement durable, de l'environnement et des parcs du Québec (MDDEP) (2004). «Bilan de l'eau potable au Québec». En ligne. 46 p.
<<http://www.mddep.gouv.qc.ca/eau/potable/bilan03/bilan.pdf>>. Consulté le 21 février 2014.

- Ministère du développement durable, de l'environnement et des parcs du Québec (MDDEP). 2011. *Guide d'échantillonnage à des fins d'analyses environnementales : cahier 3 – Échantillonnage des eaux souterraines*, Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, 60 p.
<<http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/documents/publications/echantillonnage.htm>>. Consulté le 04 septembre 2014.
- Ministère du développement durable, de l'environnement et des parcs du Québec (MDDEP). 2012. «Bilan de la qualité de l'eau au Québec 2005-2009». En ligne. 71 p.
<<http://www.mddelcc.gouv.qc.ca/eau/potable/bilans/bilan2005-2009.pdf>>. Consulté le 06 mai 2014.
- Ministère du développement durable, de l'environnement et des parcs du Québec (MDDEP). 2013. «Règlement sur le captage des eaux souterraines». En ligne. 89 p.
<http://webcache.googleusercontent.com/search?hl=fr-CA&q=cache:dlcOq5FkPCIJ:http://www.mddelcc.gouv.qc.ca/publications/lois_reglem.htm%2BMDDEP.+2008,+R%C3%A8glement+sur+le+captage+des+eaux+souterraines&gbv=2&&ct=clnk>. Consulté le 01 décembre 2013.
- Montiel A. « Désinfection des eaux », Les réactifs utilisés pour la désinfection des eaux Réactifs bactéricides – Réactifs bactériostatiques actes du séminaire SAGEP, 20 mars 1996.
- Montiel A. et B. Welte. 1990. « Le manganèse dans l'eau - Élimination du manganèse dans l'eau par traitement biologique ». *Journal of Water Science*, vol. 3, n° 4, 469-481 p.
<<http://id.erudit.org/iderudit/705086ar>>.
- Morgan J.J. et Stumm W. 1964. «*Colloid-Chemical Properties of Manganese Dioxide*» *Journal. AWWA*, vol. 19, 347 p.
- Olvin-Lewis D. (2011) «Evaluation of manganese control in the source of water and microfiltration plant of a south California water utility». These of Master of Science In Environmental Engineering, USA, University of Clemson. 243 p.
- Organisation Mondiale de la Santé OMS (Organisation Mondiale de la Santé). 2004. «Manganese in drinking-water: Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality». WHO/SDE/WSH/03.04/104. (pdf).29 p.
- Organisation Mondiale de la Santé (OMS). 2005. «Manganese and its compounds: environmental aspects». En ligne. 70 p.
<http://www.who.int/ipcs/publications/cicad/cicad63_rev_1.pdf>
- OMS (Organisation Mondiale de la Santé). 2008. «*Guidelines for drinking water quality*». Recommandations (3rd ed.), Geneva, vol.1, 130 p.

- Organisation Mondiale de la Santé (OMS). 2011. «Manganese in drinking-water: Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality». Geneva.
- Post, J. E. 1999. «Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance». *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 96, n° 7, 3447 p.
- Reckhow, D.A., and P. C. Singer. 1984. «The removal of organic halide precursors by preozonation and alum coagulation». *Jour. AWWA* 76(4), 151–157 p.
- Reckhow, D.A., and P.C., Singer. 1990. «Chlorination By-products in Drinking Waters: From Formation Potentials to Finished Water Concentrations» *Journal of the American Water Works Association*, vol. 82, n° 4, 173-180 p.
- Réseau du suivi des milieux aquatiques (RSMA). 2013. «Portrait de la qualité des plans d'eau à Montréal : bilan environnemental 2013». En ligne. <http://ville.montreal.qc.ca/pls/portal/docs/page/enviro_fr/media/documents/rsma_bilan2013_fr.pdf>. Consulté le 17 décembre 2014.
- Rodier, J. 1984. «*L'analyse de l'eau, eaux naturelle, eaux résiduaires, eau de mer*», 7e édition Dunod, Paris, 1136 p.
- Santé Canada. 1987. «Le manganèse – Paramètres chimiques/physiques». En ligne. 7p. <http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/alt_formats/hecs-sesc/pdf/pubs/water-eau/manganese/manganese-fra.pdf>. Consulté le 21 mai 2013.
- Santé Canada. 2014. «Règlement sur les aliments et drogues» CRC., c. 870 C.R.C., ch. 870 <http://www.hc-sc.gc.ca/fn-an/securit/facts-faits/bottle_water-eau_embouteillee-fra.php>. Consulté, le 03 février 2015.
- Santé Canada. 2014. «Foire aux questions sur l'eau embouteillée» In : *Aliments et nutrition : Salubrité des aliments*. < http://www.hc-sc.gc.ca/fn-an/securit/facts-faits/faqs_bottle_water-eau_embouteillee-fra.php#a24 >. Consulté le 21 octobre 2014.
- Sasaki Keiko, Mai Endo, Kunihiro Kurosawa and Hidetaka Konno. 2002. «Removal of Manganese(II) Ions from Water by Leptothrix discophora with Carbon Fiber» The Mining and Materials Processing Institute of Japan, *Materials Transactions*, Vol. 43, No. 11 (2002) 2773-2777 p.
- Saulnier I. et A. Mucci. 2000. «Trace metal remobilization following the resuspension of estuarine sediments : Saguenay Fjord, Canada». *Applied Geochemistry*, Vol. 15, 191-210 p.

- SESAT. 2010. «Gouvernance des eaux souterraines de l'Abitibi-Témiscamingue État de situation 2010». En ligne. 262 p. <<http://www.sesat.ca/RadDocuments/SESAT%20-%20%C3%89tat%20de%20situation%202010.pdf>>. Consulté le 19 mars 2015.
- Sigg L, Stumm W. et Behra P. 1992. Chimie des eaux aquatiques. Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. Masson, France.
- Smith, S.A. et O.H. Tuovinen. 1985. «Environmental analysis of iron-precipating bacteria in ground water and wells». *Ground Water Monit. Rev.*, vol.5, 45-52 p.
- Thériault, Pierre-Antoine. 2013. «Pesticides et environnement : comment gérer le risque». En ligne. 21 p. <http://www.mapaq.gouv.qc.ca/SiteCollectionDocuments/Regions/ChaudiereAppalaches/PesticidesEnvironnement_PATheriault.pdf.sulté>. Consulté le 17 mars 2015.
- Thomas, N.E., K.T. Kan, D.I. Bray et K.T.B. Mac. Quarrie. 1994. «Temporal changes in Manganese concentrations in water from the Fredericton aquifer, New Brunswick». *Ground Water*, vol. 32, n° 4, 650-656 p.
- Union des professeurs de physique et de chimie (UDPPC). 2015. «42 rue Saint-Jacques Paris. <<http://www.udppc.asso.fr/national/index.php/component/content/article?id=251:fer-presentation>>. Consulté le 06 mars 2015.
- Ure A.M. et C.M., Davidson. 2002. «Chemical Speciation in the Environment. Blackwell Publishing, Oxford, Royaume-Uni.
- US. EPA. 2004. «Drinking Water Health Advisory for Manganese». En ligne. 55 p. <<http://www.epa.gov/safewater/>>. Consulté le 10 février 2013.
- Venieri D., A. Vantarakis, G. Komninou, M. apapetropoulou. 2005. «Microbiological evaluation of bottled non-carbonated (“still”) water from domestic brands in Greece». *International Journal of Food Microbiology* vol. 107, 68 - 72 p.
- Volk C. J., C. B. Volk, et L. A. Kaplan. 1997. «Chemical composition of biodegradable dissolved organic matter in streamwater». *Limnol. Oceanogr.* Vol. 42, 39 - 44 p.
- Vuorinen, A., L. Carlson, H. Seppänen et T. Hatva.1988. «Chemical, mineralogical and Microbiological factors affecting the precipitation of iron and manganese from groundwater». *Water Science Technology*, vol. 20, n° 3, 249 p.
- Zogo, D., L.M. Bawa, H.H. Soclo, G. Djanéyé-boundjou and D. Atchekpe. 2010. «Effect of pre-chlorination on the efficiency of iron and manganese removal from surface water by coagulation-flocculation using aluminium sulphate: case of the Okpara dam in the Republic of Benin». En ligne. 9 p. <<http://ajol.info/index.php/ijbcs>>. Consulté le 4 septembre 2014.