POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

Vers une nouvelle conception des filtres biologiques pour l'élimination du manganèse dans le traitement des eaux souterraines

JÉRÔME DUCRET

Département des génies civil, géologique et des mines

Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de *Philosophiæ Doctor*

Génie civil

Avril 2026

© Jérôme Ducret, 2026.

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

Cette thèse intitulée :

Vers une nouvelle conception des filtres biologiques pour l'élimination du manganèse dans le traitement des eaux souterraines

présentée par **Jérôme DUCRET**

en vue de l'obtention du diplôme de *Philosophiæ Doctor*

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

Dominique CLAVEAU-MALLET , présidente
Benoit BARBEAU, membre et directeur de recherche
Émilie BÉDARD, membre
Debra HAUSLADEN, membre externe

DÉDICACE

« D'abord vous tombez amoureux de l'Antarctique, et puis il vous brise le cœur.

[…]

Vous commencez par en tomber amoureux. Et puis tout devient possible. »

Kim Stanley Robinson, S.O.S Antarctica, 1ère et dernière phrase.

REMERCIEMENTS

Cette thèse ne pourrait se résumer à la réalisation d'un simple projet scientifique, aussi complexe et intéressant soit-il, sans passer à côté du plus important. Elle représente, avant tout, les expériences et les rencontres qui m'ont permis de devenir la personne que je suis aujourd'hui et dont je ne pourrais être plus fier. Vous tous, présents aujourd'hui (si possible) et cités ici, vous avez joué un rôle plus ou moins important, mais toujours non négligeable ($p < 0.05$) dans la personne que je suis devenu et dans ce doctorat.

Tout d'abord, je souhaite remercier Madame Debra Hausladen, membre externe de mon jury, d'avoir accepté d'évaluer ma thèse de doctorat et pour tout le temps consacré à la lecture et à l'évaluation de ce texte.

Maintenant et de manière beaucoup plus personnelle, je souhaiterais remercier les autres membres du jury; en premier lieu, Madame Émilie Bédard. Émilie, je te remercie pour toutes les discussions que nous avons pu avoir pendant ces cinq dernières années. Ta patience, ta gentillesse, ta curiosité et l'humanité dont tu fais preuve en permanence ont vraiment été une source d'inspiration pour moi. Je ne pourrais pas te remercier sans citer notre expérience d'enseignement commune lors du trimestre d'automne 2025 pour le cours CIV1210. Cette période "de garderie" (selon Marianne) a été tellement inspirante pour moi, m'a appris énormément de choses et m'a convaincu de ce que je voulais être et devenir plus tard (quand je serai "grand"), que je ne pourrais en expliquer l'importance par écrit. En la faisant très courte, cette expérience d'enseignement avec toi a été l'expérience la plus formatrice, intéressante et passionnante que j'ai pu avoir; je ne te remercierai jamais assez de me l'avoir proposée. Je réembarque dès que tu le veux pour retravailler avec toi.

Depuis la réussite de mon examen de synthèse, j'ai eu l'opportunité et le plaisir de travailler avec Madame Dominique Claveau-Mallet sur divers projets d'enseignement à différentes portées. Dominique, après plus de trois ans à travailler avec toi, je ne peux que te remercier de ta proactivité, ton engagement et ta volonté de me proposer, de me former et de faire avancer des projets d'enseignement motivants, actuels et progressistes. Ton accompagnement, ta compréhension, ta présence, ta motivation et tes précieux conseils ont été un véritable moteur d'inspiration pour moi tout au long de ces années. Un grand merci pour toute la confiance dont tu as fait preuve envers moi pendant ces années et pour tous ces projets plus motivants les uns que les autres, me permettant de développer un vrai engouement pour l'enseignement.

Bien que je me sois concentré sur les qualités professionnelles d'Émilie et de Dominique, mon expérience de doctorat n'aurait pas été aussi réussie sans leurs grandes qualités humaines, de compréhension et de leur capacité à me pousser à donner le meilleur de moi-même que cela soit dans la vie professionnelle comme dans la vie personnelle dont la frontière est souvent très floue dans le domaine académique (surtout avec moi). À toutes les deux, je ne pourrais jamais vous remercier assez pour tout ce que vous m'avez apporté ces dernières années.

Je terminerai ces remerciements académiques par la personne qui a rendu cette thèse possible : mon directeur de recherche, Benoît. Je ne pourrais être plus fier d'avoir été ton étudiant ces dernières années. Tout d'abord je tiens à te remercier pour la confiance et la liberté que tu m'as accordées pendant tout mon doctorat. Je suis loin d'être la personne la plus adaptée pour avoir un cadre de travail et des règles mais tu as su t'en accommoder et me laisser vivre ma thèse dans les conditions les plus adaptées à moi, c'est-à-dire complètement aléatoire. Pour n'en citer que les exemples les moins extrêmes : retarder une réunion pour que je puisse courir et bruncher avec des amis, déplacer une rencontre pour que j'aille parcourir le Saint-Laurent en kayak. Autre que le cadre complètement funky dans lequel tu m'as laissé évoluer pendant cette thèse, tu as surtout réussi à m'apprendre comment faire de la recherche et surtout à me rendre passionné par un sujet (l'eau) pour lequel je ne connaissais rien avant de te rencontrer. Pour finir et le plus important, tes qualités humaines m'ont toujours impressionné et le soutien que tu m'as offert, dès que j'en avais besoin, pendant toute la durée de ma thèse a été la clé la plus importante qui m'a permis de terminer cette thèse. Ça a toujours été un vrai plaisir de venir te voir pour te raconter mes nouvelles anecdotes de rencontre, de course et de voyage, toujours plus folles les unes que les autres. Je ne pourrais te remercier assez pour tout ce que tu as fait pour moi, d'un point de vue professionnel comme personnel; je ne serai pas la personne que je suis aujourd'hui sans tout ce que tu m'as apporté. Je serais capable de continuer ces remerciements sur encore plusieurs pages pour souligner tout ce que tu m'as apporté tout au long de ce voyage qu'a été ma thèse, mais je sais que tu me ferais un commentaire du style : "trop long, réduit", donc je vais m'arrêter là.

Cette thèse n'aurait pu être complète sans l'implication du personnel de la Chaire industriel en eau potable et du laboratoire de génie de l'environnement de Polytechnique. Jacinthe, Julie, Mélanie, Tetiana, Yves, Mirna, Zhen, Loan, Mélanie et Gabriel, je vous remercie pour toute l'aide que vous m'avez prodigué pendant toutes ces années. En particulier, Jacinthe et Mélanie, un grand merci pour votre participation à toutes ces expériences de microbiologie ayant mené à plus de 400

cultures de bactéries dans des milieux jamais utilisés précédemment. Julie, pour toute ton aide dans le développement et la rédaction des protocoles de biochimie utilisés dans cette thèse, et surtout Tetiana et Yves pour votre grande implication dans la réalisation de toutes ces campagnes d'échantillonnage (dont certaines ont commencé à 3h du matin). À tous, je vous remercie infiniment pour tout ce que vous m'avez apporté pendant ces années, bien que je me sois concentré uniquement sur des remerciements professionnels, travailler avec vous et à Poly n'aurait pas été aussi stimulant sans toutes nos discussions sur la vie en général. Vous m'avez énormément apporté pendant toutes ces années.

Presque aucun des articles présentés dans cette thèse n'aurait pu être réalisé sans Jérôme Leroy et Zohra Lameiche, qui ont réalisé l'ensemble des analyses de métaux présentées ici (et il y en a eu vraiment, mais vraiment beaucoup). Je vous remercie pour la qualité et la rapidité de votre travail. Je voudrais aussi remercier Christian Lacroix et David Ménard pour leur accompagnement sur la réalisation des analyses EPR, Catherine Dejoie pour la réalisation des analyses XRD à l'ESRF et surtout Alain Manceau pour m'avoir appris comment réaliser des analyses XANES et EXAFS et m'avoir supervisé dans toute l'interprétation de ces données. Je remercie aussi Nicole et Olivier du CM2 pour leur aide dans la réalisation des analyses ESEM-EDS, SEM-EDS et XRD. Plus globalement, je voudrais remercier toute l'équipe du génie de l'environnement (Anouk, Benoit, Dominique, Dwight, Sarah, Raymond et Yves) pour l'intérêt que j'ai eu a travaillé avec vous dans le projet de refonte du programme. Je souhaite aussi remercier le personnel des municipalités (Sainte-Marthe-Sur-Le-Lac, Lachute, Waterloo, St-Javier) qui nous ont accueillis et permis de réaliser les différents projets de recherche. Je tiens aussi à remercier le personnel de l'entreprise Magnor pour la collaboration sur la réalisation d'un développement technologique de biofiltre pour le traitement du Mn qui a permis de conclure cette thèse.

Lors de cette thèse, j'ai eu l'opportunité d'encadrer plusieurs stagiaires de premier cycle qui ont participé activement à la réalisation de nombreux projets reliés au Mn. Je voudrais ainsi remercier Sara-Maude, Manon, Guillaume, Marisol, Esther et Ilia. Esther, qui a effectué deux stages sur les pilotes fonctionnant à Sainte-Marthe-Sur-Le-Lac, je te remercie infiniment pour ton implication dans tous les projets auxquels tu as participé, j'ai eu énormément de plaisir à travailler avec toi, surtout lors des déplacements chez Magali, toujours en début de stage pour annoncer la couleur de ton été.

Aux étudiantes et étudiantes passés et actuels du B-627 et al., en particulier Aleks, Alex, Evelyne, Ludovica, Catalina, Luan, Hadia, Sandrinne, Amélie et bien sûr Marianne, je vous remercie pour tout le fun que vous apportez au quotidien, toutes les discussions absolument pas pertinentes qu'on a pu avoir sur tous les sujets les plus aléatoires possibles et surtout pour les parties de GeoGuessr qui nous servaient d'excuses pour ne pas travailler. Un merci tout particulier à Aleks, la vie au bureau n'aurait pas été pareil sans toi, avec toutes ces poutines partagées et le ski de fond. Tu es un modèle de persévérance et je te donne tout mon soutien pour la fin de ton doctorat, je viendrai te tenir compagnie au bureau.

À tous mes amis coureurs des Pélicans de Rosemont et du Happy Trail de Run In Montréal : Alexia, Damien, Evelyne, Florent, Luc, Léo, Marianne, Martin, Maxime, Olivier, Sandrine, Sébastien, Valentin, Valentin, William, William, Célia, Éric, Raphaël, Lucas et Alexandre, ainsi qu'à toutes les autres personnes qui se sont jointes aux quelques courses faites ces dernières années (seulement 5 à 9 par semaine pour être capable de faire ce doctorat), je vous remercie énormément pour toutes les conneries partagées, ensemble, la vie à Montréal serait vraiment plus plate sans vous au quotidien. Vous rendez vraiment chaque semaine ici unique et je n'aurais jamais pensé rencontrer autant de gens partant pour faire des folies toujours plus folles les unes que les autres. Une mention toute spéciale à Célia, partenaire de chants en course (nouvelle discipline olympique) et de luge, qui m'accompagne et me motive pour continuer à courir (après le vide) quand plus rien ne me motive à avancer. J'ai entendu tes encouragements à distance pendant toute la montée infernale du Cerro López.

Je voudrais aussi remercier toutes les personnes avec qui j'ai eu le privilège de voyager et de partager des aventures, plus ou moins loin (parfois seulement à Montréal), vous avez rempli ces dernières années des souvenirs parmi les plus mémorables dont je pouvais rêver. En plus de mes amis coureurs et coureuses cités un peu plus haut, avec qui j'ai partagé un grand nombre d'aventures mémorables, je voudrais remercier Jennifer, Cat-Thy, Fiona, Léa, Céline, Julie, Guillaume, et bien sûr Marie. Je profite de ces remerciements sur les voyages pour remercier Valentin (qui a déjà été remercié plusieurs fois dans cette thèse), mais avec qui j'ai pu partager deux des plus beaux voyages de ma vie, une balade en Alberta à l'hiver 2025 et un voyage en Patagonie à l'hiver 2026 qui m'a permis de finir de rédiger ma thèse. Tu fais partie des meilleures rencontres que j'ai fait ces dernières années, ton amitié m'est très précieuse et je suis tellement reconnaissant de toutes les aventures et tous les karaokés que l'on a pu vivre ensemble cette

dernière année. Pour vrai, sans ce voyage en Patagonie, ma thèse ne serait toujours pas finie, et l'un de mes derniers rêves d'enfant ne serait pas réalisé. Céline je veux aussi te remercier pour tout le support que tu m'apportes au quotidien, tu es devenue au cours de ces dernières années une amie très précieuse pour moi, ton entrain et ton support pendant toute ma thèse a été un vrai plus qui m'a permis de terminer. Je te remercie pour tous ces moments que l'on a partagés ensemble.

Marianne, je ne peux pas limiter le rôle que tu as joué dans ma vie ces dernières années et dans la réussite de cette thèse à simplement t'inclure dans un paragraphe. Toi et moi, nous avons partagé un nombre d'aventures et de folies complètement irréaliste, qui ont rendu toutes ces années inoubliables. Tu es la plus belle rencontre que j'ai pu faire pendant ce doctorat, et plus généralement dans ma vie à Montréal. Ta bonne humeur, ta force émotionnelle, ton intensité et la passion que tu mets dans tout ce que tu fais ont été un vrai modèle pour moi. Je ne te remercierai jamais assez pour tout ce que tu m'as apporté ces dernières années.

Du début à la fin de cette thèse et dans tous mes projets, aussi débiles soient-il, Marie a joué un rôle des plus importants. Depuis maintenant plus de 15 ans que nous nous connaissons, nous avons pu partager un nombre impressionnant de souvenirs, et ce malgré la distance qui caractérise notre amitié depuis la fin de la prépa. Chacune de tes visites au Canada se traduit par des souvenirs encore plus incroyables les uns que les autres, et je suis le plus heureux de savoir que tu viens t'installer à Montréal. Sans toi, je ne pense pas qu'une seule page de cette thèse aurait été écrite, tu es capable de faire ressortir le meilleur de moi en permanence. Aucun mot ne permettrait de traduire tout ce que tu m'as apporté pendant ce long voyage qu'a été la thèse.

J'en profite pour remercier mes amis de toujours Joe, Natacha et Lucie, même si avec mon départ au Canada c'est très difficile de se voir, vous avez toujours une grande place dans mon cœur. Lucie, à ton tour de finir ta thèse!

Pour finir, je voudrais exprimer les plus profonds et sincères remerciements à ma famille. Vous avez été d'un soutien infaillible pendant ces dernières années dans tous les moments que j'ai vécu. Vous comptez tous énormément pour moi et c'est grâce à vous et tout ce que vous m'avez appris que j'explore ma vie de la meilleure manière possible. Même si je sais bien que vous ne comprenez pas forcément tout ce que je fais, j'ai toujours énormément de plaisir à les partager avec vous. Revenir vous voir en France est toujours un plaisir et un voyage chargé en émotions. J'ai hâte de vous revoir, peut être pour une fois sans travailler.

Ces remerciements sont longs, mais ils reflètent simplement une chose : ce doctorat n’a pas été seulement un projet de recherche pour moi, mais une véritable partie de ma vie, rendue possible par toutes les personnes qui m’ont accompagné pendant ces années.

RÉSUMÉ

La biofiltration constitue un procédé robuste, écologique et économique pour le traitement des eaux souterraines contenant du manganèse (Mn). Bien que cette technologie soit utilisée depuis plus d'un siècle, les méthodes de dimensionnement et d'exploitation des biofiltres reposent encore largement sur des approches empiriques, notamment l'utilisation du temps de contact ou de la vitesse de filtration. Cette situation est particulièrement critique dans le contexte québécois, où les installations de traitement peuvent opérer à des vitesses de filtration élevées et où les exigences réglementaires concernant la concentration résiduelle en Mn dans l'eau potable se sont resserrées au cours des dernières années. Malgré l'utilisation répandue de la biofiltration, plusieurs aspects fondamentaux du fonctionnement de ces systèmes demeurent mal compris, notamment le rôle relatif des mécanismes biologiques et minéralogiques impliqués dans l'oxydation du Mn(II), l'influence de la présence concomitante de fer (Fe) et l'impact de l'hydraulique sur la performance globale du procédé.

L'objectif principal de cette thèse est de revisiter les méthodes de conception et d'exploitation des biofiltres pour le traitement du manganèse dans les eaux souterraines en s'appuyant sur une meilleure compréhension des mécanismes hydrobiogéochimiques contrôlant le fonctionnement du procédé. Pour atteindre cet objectif, ce travail de recherche a combiné l'utilisation de techniques avancées de microbiologie, de minéralogie, de géochimie et de biochimie avec des expériences pilotes à différentes vitesses de filtration. Cette approche intégrée a permis de relier les mécanismes se produisant à l'échelle du média filtrant avec la dynamique hydraulique des biofiltres et d'identifier des leviers de conception permettant d'améliorer les méthodes de dimensionnement du procédé.

Dans un premier temps, les travaux ont porté sur le développement d'une méthode de digestion permettant de quantifier de manière fiable les oxydes de manganèse (MnOx) présents dans le recouvrement du média filtrant. En effet, les oxydes de manganèse, notamment les phases de type MnO_2, sont peu solubles dans les acides utilisés dans plusieurs protocoles analytiques conventionnels, ce qui peut conduire à une sous-estimation de la quantité réelle de Mn accumulée dans les biofiltres. Les résultats obtenus ont permis de proposer une approche analytique permettant d'améliorer la quantification des MnOx dans les milieux solides et de mieux documenter l'évolution du recouvrement du média au cours du fonctionnement des biofiltres.

Dans un second temps, le rôle du biofilm dans l'oxydation du Mn a été étudié à l'aide d'analyses microbiologiques et biochimiques réalisées sur des biofiltres matures. Les résultats ont montré que, bien que la présence de microorganismes spécialisés puisse contribuer à la formation initiale d'oxydes de manganèse, l'enlèvement du Mn(II) dans les biofiltres matures est principalement contrôlé par des mécanismes abiotiques impliquant le recouvrement de MnOx présent à la surface du média filtrant. Ces oxydes, principalement constitués de birnessite, possèdent des propriétés catalytiques permettant l'adsorption et l'oxydation du Mn(II), tout en étant capables de se régénérer au cours du fonctionnement du biofiltre. Ces résultats suggèrent que la performance à long terme du procédé dépend davantage de la stabilité et de la réactivité du recouvrement minéral que de l'activité biologique directe du biofilm.

L'influence de la présence simultanée de fer et de manganèse dans l'eau brute a également été étudiée à l'aide d'analyses minéralogiques avancées. Les résultats ont montré que le fer peut s'adsorber sur le recouvrement de birnessite et former localement une couche de ferrihydrite moins réactive. Ce phénomène peut entraîner une passivation partielle des sites réactifs responsables de l'oxydation du manganèse et modifier la dynamique d'enlèvement du Mn dans les biofiltres. Par ailleurs, la présence de fer a été associée à une augmentation de l'activité biologique globale dans le biofiltre, bien que cette activité ne se traduise pas nécessairement par une augmentation de la capacité d'oxydation du manganèse. Ces résultats mettent en évidence l'importance de considérer les interactions entre Fe et Mn lors de la conception et de l'exploitation des biofiltres

Par la suite, des essais pilotes réalisés à différentes vitesses de filtration ont permis de relier les mécanismes biogéochimiques observés à l'échelle du média filtrant avec la dynamique hydraulique du procédé. Les résultats obtenus ont montré que l'enlèvement du Mn dans les biofiltres opérant à haute vitesse est principalement contrôlé par des phénomènes de transfert de masse plutôt que par la cinétique intrinsèque de la réaction d'oxydation. Cette observation remet en question l'utilisation du temps de contact comme principal critère de dimensionnement des biofiltres et suggère que la vitesse superficielle et les conditions de transfert de masse doivent être explicitement prises en compte lors de la conception des installations.

Finalement, les résultats de cette thèse ont été utilisés pour proposer une série de leviers de conception permettant de revisiter les méthodes de dimensionnement des biofiltres dans le contexte québécois. Ces leviers incluent notamment la prise en compte explicite du transfert de masse dans

le dimensionnement des filtres, l'évaluation de la stabilité du recouvrement de MnOx et la possibilité de compartimenter spatialement l'enlèvement du fer et du manganèse afin de limiter les phénomènes de passivation du média filtrant. Les observations réalisées au cours de cette recherche ont également permis de proposer un premier cadre pour le développement d'un guide opérationnel destiné au suivi et au diagnostic des biofiltres utilisés pour le traitement du manganèse.

En conclusion, cette thèse contribue à améliorer la compréhension des mécanismes contrôlant l'enlèvement du manganèse dans les biofiltres traitant les eaux souterraines et propose une approche intégrée reliant les processus microbiologiques, minéralogiques et hydrauliques impliqués dans le fonctionnement du procédé. Les résultats obtenus ouvrent la voie à l'élaboration de méthodes de dimensionnement plus robustes et mieux adaptées aux conditions d'exploitation des installations de traitement de l'eau au Québec.

ABSTRACT

Biological filtration is a robust, sustainable, and cost-effective process widely used for the treatment of groundwater containing manganese (Mn). Although this technology has been applied for more than a century, the design and operation of biofilters still rely largely on empirical criteria, such as empty bed contact time or filtration velocity. This issue is particularly relevant in the Québec context, where treatment facilities often operate at high filtration rates and where regulatory limits for manganese in drinking water have recently become more stringent. Despite the widespread use of biofiltration, several fundamental aspects of the process remain poorly understood, including the relative roles of biological and mineralogical mechanisms involved in Mn(II) oxidation, the influence of the simultaneous presence of iron (Fe), and the impact of hydraulic conditions on overall process performance.

The main objective of this doctoral research was to revisit the design and operational principles of biofilters for manganese removal from groundwater by improving the understanding of the hydrobiogeochemical mechanisms controlling the process. To achieve this objective, the research combined advanced microbiological, mineralogical, geochemical, and biochemical characterization techniques with pilot-scale experiments conducted under different filtration velocities. This integrated approach allowed the mechanisms occurring at the filter media scale to be linked with the hydraulic behaviour of biofilters and enabled the identification of design parameters that can improve current biofilter sizing methods.

First, this work focused on the development of an analytical digestion method to accurately quantify manganese oxides (MnOx) accumulated on the filter media. Manganese oxides, particularly MnO_2 phases, are poorly soluble in the acids commonly used in conventional solid digestion protocols, which can lead to an underestimation of the actual amount of manganese accumulated in biofilters. The results obtained allowed the development of an improved analytical approach for quantifying MnOx in solid matrices and provided new insights into the long-term evolution of the mineral coating forming on filter media.

Second, the role of the biofilm in manganese oxidation was investigated through microbiological and biochemical analyses performed on mature biofilters. The results showed that although specialized microorganisms may contribute to the initial formation of manganese oxides, Mn(II) removal in mature biofilters is primarily governed by abiotic mechanisms associated with the

MnOx coating present on the filter media. These oxides, mainly composed of birnessite, exhibit catalytic properties that enable both adsorption and oxidation of Mn(II), while maintaining the ability to regenerate during biofilter operation. These findings suggest that long-term process performance depends more strongly on the stability and reactivity of the mineral coating than on direct biological oxidation by the biofilm.

The influence of the simultaneous presence of iron and manganese in the raw water was also investigated using advanced mineralogical analyses. The results showed that iron can adsorb onto the birnessite coating and locally form a layer of ferrihydrite with lower reactivity. This phenomenon can lead to partial passivation of reactive sites responsible for manganese oxidation and modify Mn removal dynamics within the biofilter. In addition, the presence of iron was associated with increased overall biological activity in the filter, although this did not necessarily translate into enhanced manganese oxidation capacity. These findings highlight the importance of considering Fe–Mn interactions when designing and operating groundwater biofiltration systems.

Pilot-scale experiments performed at different filtration velocities were then used to link the biogeochemical mechanisms occurring at the filter media scale with the hydraulic behaviour of the process. The results demonstrated that manganese removal in high-rate biofilters is primarily controlled by mass-transfer limitations rather than by the intrinsic kinetics of the oxidation reaction. This observation challenges the traditional use of contact time as the main design criterion for biofilters and suggests that superficial velocity and mass-transfer conditions must be explicitly considered during the design of treatment systems.

Finally, the results of this thesis were used to propose a set of design parameters aimed at revisiting biofilter sizing methods within the Québec context. These parameters include the explicit consideration of mass-transfer processes in filter design, the evaluation of the stability of the MnOx coating, and the potential spatial separation of iron and manganese removal processes to reduce the risk of filter media passivation. The observations made during this research also provided the basis for the development of a preliminary operational framework intended to support monitoring and diagnostic practices for manganese biofilters.

Overall, this thesis contributes to improving the understanding of the mechanisms controlling manganese removal in groundwater biofiltration systems and proposes an integrated framework linking microbiological, mineralogical, and hydraulic processes governing biofilter performance.

The results provide a foundation for developing more robust design approaches better adapted to the operational conditions of drinking water treatment facilities in Québec.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE III

REMERCIEMENTS IV

RÉSUMÉ X

ABSTRACT XIII

LISTE DES TABLEAUX XXII

LISTE DES FIGURES XXVI

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS XXXV

LISTE DES ANNEXES XXXIX

CHAPITRE 1 INTRODUCTION 1

1.1 Mise en contexte 1

1.2 Structure de la thèse 4

CHAPITRE 2 REVUE DE LA LITTÉRATURE 7

2.1 Enjeux reliés à la présence de manganèse dans l'eau souterraine 7

2.1.1 Disponibilité de l'eau souterraine 7

2.1.2 Qualité de l'eau souterraine 8

2.1.3 Présence de Mn dans les sources d'eau souterraine 9

2.1.4 Enjeux liés à la présence de Mn dans l'eau potable 11

2.1.5 Réglementation et recommandation sur la concentration de Mn dans l'eau potable 12

2.1.6 Procédés de contrôle du Mn dans l'eau potable 14

2.2 Principes généraux de la biofiltration 17

2.2.1 Le fonctionnement d'un biofiltre pour l'enlèvement du Mn 17

2.2.2 La temporalité de fonctionnement d'un biofiltre 22

2.2.3 Le démarrage d'un biofiltre....24

2.2.4 Critères de dimensionnement de la biofiltration 28

2.3 Interactions entre biofilm et manganèse....34

2.3.1 Rôles du Mn dans le métabolisme....34

2.3.2 Description générale des mécanismes biologiques permettant l'abattement du Mn(II) présent dans les eaux 37

2.3.3 Adsorption du Mn par les structures biologiques....40

2.3.4 Bioxoydation du Mn(II) par catalyse enzymatique....42

2.3.5 Limite de la compréhension du rôle microbiologique dans les systèmes de biofiltration....45

2.4 L'enlèvement du Mn(II) par la formation d'un recouvrement de MnOx sur le média filtrant 47

2.4.1 Impact de la structure des oxydes de Mn sur l'abattement du Mn(II) 47

2.4.2 Évolution des MnOx au cours de la biofiltration 50

CHAPITRE 3 OBJECTIFS, HYPOTHÈSES ET MÉTHODOLOGIE DE RECHERCHE 53

3.1 Lacunes présentes dans la littérature antérieure....53

3.2 Objectifs et hypothèses de recherche 54

3.3 Stratégie et méthodologie de recherche 56

3.3.1 Synthèse des approches méthodologiques 56

3.3.2 Présentation générale des eaux étudiées....59

3.3.3 Méthodologie de l'étude du fonctionnement des biofiltres à pleine échelle....60

3.3.4 Étude cinétique de l'enlèvement du Mn(II) 62

CHAPITRE 4 ARTICLE 1 – A REVISED DIGESTION METHOD TO CHARACTERIZE MANGANESE CONTENT IN SOLIDS 65

4.1 Background 67

4.2 Method details 68

4.3 Method validation 70

4.3.1 Reagents and chemicals 70

4.3.2 Statistical analysis 70

4.3.3 Comparison of different digestion methods on standard manganese oxides 70

4.3.4 Method optimization and performance evaluation 73

4.3.5 Optimization of concentrate HCl method for the recovery of Mn from MnOx 74

4.3.6 Impact of particle size on digestion performance 75

4.3.7 Recovery and accuracy of the method on other metal (Al, Cu and Fe) oxides standard 75

4.3.8 Recovery accuracy of the method on environmental samples 76

4.4 Limitations 78

CHAPITRE 5 ARTICLE 2 – ROLE OF BIOFILM DURING GROUNDWATER BIOFILTRATION OF MANGANESE 80

5.1 Introduction 82

5.2 Materials and methods 83

5.2.1 Description of the water treatment plant 83

5.2.2 Biofilm characterization 84

5.2.3 Biofilm activity 85

5.2.4 Biogenic manganese removal modeling 86

5.2.5 Characterization of filter media 87

5.2.6 Statistical analysis 88

5.3 Results 88

5.3.1 Media characterization and confirmation of abiotic MnOx with biogenic-like growth structures 88

5.3.2 Microbial and biochemical characteristics of the extracted biofilm 91

5.3.3 Limited Mn oxidation by the biofilm extract 94

5.4 Discussion 95

5.5 Conclusion.....98

CHAPITRE 6 ARTICLE 3 – IRON-INDUCED NANOSCALE RESTRUCTURING OF BIRNESSITE DRIVES FUNCTIONAL SHIFTS IN GROUNDWATER BIOFILTERS..... 100

6.1 Introduction 102

6.2 Materials and Methods 103

6.2.1 Description of the biofilters studied 103

6.2.2 Biofilm composition.....105

6.2.3 Biofilm activity 105

6.2.4 Biomass quantification and identification.....106

6.2.5 Characterization of filter media.....107

6.2.6 Statistical analysis 108

6.3 Results and discussion.....108

6.3.1 Iron coating of the media 108

6.3.2 Biochemical and bacterial communities in the biofilm.....113

6.3.3 Mn(II) oxidation capacity of the biofilm of the Fe-Mn biofilter.....117

6.3.4 Discussion 119

6.4 Conclusion.....120

CHAPITRE 7 ARTICLE 4 – MODELING MN(II) AUTOCATALYTIC SORPTION ON MNOX-COATED FILTRATION MEDIA 122

7.1 Introduction 124

7.2 Materials and methods 126

7.2.1 Reagents and chemicals 126

7.2.2 Quantification of Mn in water 126

7.2.3 Mn column uptake tests 126

7.2.4 Statistical evaluation of the kinetic model 127

7.3 Results and discussion 128

7.3.1 Limitation of the current sorption kinetic models 128

7.3.2 Including autocatalytic effect of Mn(II) sorption kinetic on biogenic MnOx 132

7.3.3 Generalization of the model to variations in operating conditions 136

7.3.4 Application of the generalized adsorption–oxidation model to another aged media 138

7.3.5 Comparison of filter media 139

7.4 Conclusion 139

CHAPITRE 8 ARTICLE 5 – MOVING BEYOND CONTACT TIME: MASS TRANSFER–CONTROLLED MANGANESE REMOVAL IN HIGH-RATE BIOLOGICAL FILTERS 141

8.1 Introduction 143

8.2 Materials and Methods 145

8.2.1 Groundwater characteristics 145

8.2.2 2.2 Description of the experimental design 145

8.2.3 Analytical methods 148

8.2.4 Pilots performance study 149

8.2.5 Statistical analysis 149

8.3 3. Results and discussion 150

8.3.1 Influent water variability during Phase 1 and 2 150

8.3.2 Effect of filtration rate on biofiltration performance (Phase 1A) 150

8.3.3 3.3 Biofilters resilience to an increase in influent ammonia concentration (Phase 1B) 154

8.3.4 Comparison of a dual media biofilter with a greensand filter (Phase 2) 156

8.3.5 Engineering significance 157

8.4 Conclusions 160

CHAPITRE 9 DISCUSSION GÉNÉRALE 163

9.1 Relecture intégrée du fonctionnement d'un biofiltre mature 164

9.2 Implications pour le dimensionnement des biofiltres pour le contrôle du Fe et du Mn dans les eaux souterraines 168

9.3 Méthodologie exploratoire de suivi et de diagnostic d'un biofiltre pour le contrôle des contaminants en eau souterraine 171

CHAPITRE 10 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS 185

RÉFÉRENCES 191

ANNEXES 218

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 : Liste des principaux contaminants retrouvés dans l'eau souterraine et leur origine principale 9

Tableau 2.2 : Principales réglementations et recommandations reliées à la présence de Mn dans l'eau potable 14

Tableau 2.3 : Évaluation des concentrations des contaminants impactant l'enlèvement du Mn et quantité stœchiométrique d'oxygène nécessaire pour les oxydes. 20

Tableau 2.4 : Présentation des différentes méthodes d'inoculation étudiées. 27

Tableau 2.5 : Comparaison des recommandations rapportées dans la littérature sur les différents facteurs influençant l'enlèvement du Mn(II) par biofiltration 32

Tableau 2.6 : Synthèse des principaux mécanismes biologiques susceptibles d'influencer l'enlèvement du Mn(II) dans un biofiltre 39

Tableau 3.1 : Approches expérimentales utilisées pour valider (ou invalider) les hypothèses de recherche. 58

Tableau 3.2 : Résumé des caractéristiques moyennes des eaux utilisées lors des essais expérimentaux présentés dans les chapitres 5 à 8 59

Tableau 3.3 : Caractéristiques des différents filtres carottés pour valider (ou invalider) les hypothèses 2 et 3 60

Tableau 3.4 : Récapitulatif des différentes méthodes analytiques utilisées pour étudier les hypothèses 2 et 3 61

Tableau 3.5 : Comparatif des différentes constantes cinétiques déterminées et étudiées pour tester les hypothèses de recherche 63

Table 4.1 : Specifications table 67

Table 4.2 : Presentation of the different digestion methods tested. 72

Table 4.3 : Comparison of manganese recovery (average +/- std deviation) achieved by nine digestion methods for four standard manganese oxides. 73

Table 4.4 : Metal recovery for the digestion of four standard oxides (traditionally present in drinking water systems) with the HCl method. 75

Table 5.1 : Characteristics of the biological filter influent and effluent. 84

Table 5.2 : Biochemical composition of the biofilm in the top of the biofilter at the beginning and at the end of the filtration cycle. 93

Table 6.1 : Characteristics of biofilters influent and effluent. 104

Table 6.2 : Biochemical composition of the biofilm for biofilters 116

Table 8.1 : Average characteristics of the water studied during the study period 146

Table 8.2 : Criteria for sizing the height of a biofilter based on the apparent kinetics of Fe and Mn removal 160

Tableau 9.1 : Synthèse conceptuelle intégrée du fonctionnement d'un biofiltre mature 167

Tableau 9.2 : Synthèse des leviers de conception pour le dimensionnement mécanistique des biofiltres 170

Tableau 9.3 : Proposition d'un guide opérationnel pour le suivi des paramètres d'opérations d'un biofiltre 172

Tableau 9.4 : Proposition d'un guide opérationnel pour le suivi des paramètres de qualité de l'eau d'un biofiltre 175

Table A.1 : Examples of digestion methods formerly used to characterize Mn content in solids 219

Table A.2 : Thermodynamic data of common manganese oxides and hydroxides 220

Table A.3 : Chemical reaction for the solubility of Mn oxides presented in this study 220

Table B.1 : Description of the experimental differences that enabled us to discriminate between three biological Mn oxidation pathways 229

Table B.2 : Chemical composition of the coating, electron paramagnetic resonance (9.6 GHz) of the biofilter media as a function of depth, before and after the backwash, XANES results 229

Table B.3 : Biochemical composition of the biofilm in function of depth, at the beginning and the end of the filtration cycle 230

Table B.4 : Description of pure MnOB strains isolated by culture 231

Table B.5 : Description of pure MnRB strains isolated by culture 231

Ducret et al. (2025) 242

Table C.2 : Main components of the media coating (in elemental mass percentage) determined by EDS for the predominantly Mn (Mn coating) and predominantly Fe (Fe coating) layer of a sample taken from the top of the filter and for the complete coating for a sample taken from the bottom of the biofilter 243

Table C.3 : Chemical composition of the coating and electron paramagnetic resonance of the biofilter media in function of depth, before and after the backwash 244

Table C.4 : EXAFS parameters from the multi-shell fits of 2-line ferrihydrite without and with Mn scattering path 245

Table C.5 : Main elementary components observable structures covering the media taken from the top of the biofilter 246

Table C.6 : Biochemical composition of the biofilm in function of depth, at the begin and at the end of the biofiltration cycle 247

Table D.1 : Parameters of Freundlich and Langmuir isotherms for the abiotic uptake experiments for all conditions tested 261

Table D.2 : Pseudo first order kinetics and pseudo second order kinetics parameters for all the conditions tested 262

Table D.3 : Adsorption-Oxidation kinetics parameters for all the conditions tested. For the generalized adsorption-oxidation model, bold values (n=15) were used for validation of the model while other values (n=48) were used for the calibration 266

Table D.4 : Adsorption-Oxidation kinetics parameters for all the conditions tested on the 6-years old media 270

Table E.1 : Summary of pilot characteristics 276

Table E.2 : Linear Mixed-Effects (LME) models used to assess the homogeneity of raw water quality during the test 277

Table E.3 : Apparent first order rate constant derived from individual kinetic fits for each contaminant studied (Fe, Mn and ammoniacal nitrogen) in function of filtration rate and configuration. The statistical signification of each fit was validated using R^2 and the p-value associated of each individual fit 277

Tableau F.1 : Résumé des caractéristiques de l'usine de traitement de la municipalité de Sainte-Marthe-Sur-Le-Lac 289

Tableau F.2 : Caractéristiques de hauteur de média en fonction des vitesses de filtrations des différentes configurations 289

Tableau F.3 : Présentation des différents choix de configurations possibles selon les leviers de conception (Les volumes sont ceux du lit filtrant et non des réacteurs) 290

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1 : Représentation schématique des défis reliés à la présence de Mn dans l'eau souterraine. 7

Figure 2.2 : Échelle des potentiels d'oxydoréduction des principaux contaminants influençant la biofiltration du Mn dans l'eau souterraine 19

Figure 2.3 : Temporalité liée au fonctionnement d'un biofiltre pour l'abattement du Mn de son démarrage à la percée possible 23

Figure 2.4 : Temporalité liée au démarrage d'un biofiltre avec mise en évidence des modifications à l'eau traitée 25

Figure 2.5 : Schéma conceptuel des principales fonctions biologiques reliées à l'oxydation biologique du Mn(II) en MnOx. 37

Figure 2.6 : Représentation schématique des structures cristallines des principaux oxydes de Mn discutés dans cette thèse. Les polyèdres représentent les octaèdres MnO_6. 48

Figure 3.1 : Schéma de la détermination expérimentale de la cinétique d'oxydation du Mn(II) par le biofilm 64

Figure 4.1 : Graphical abstract (Article 1) 67

Figure 4.2 : Presentation of the optimized digestion method for manganese oxides. 69

Figure 4.3 : The different steps used in this study to validate the optimal digestion method for manganese oxides. 69

Figure 4.4 : Mn recovery for four Mn standard oxides using the HCl digestion method depending on (A) digestion temperature (using 12.4 M HCl) and (B) HCl concentration (at 95°C). 74

Figure 4.5 : Metals (Al, Ca, Fe, Mg, and Mn) content comparison using the two digestion methods of media coatings from four different filters. The error bars represent the standard deviation calculated for each triplicate sample. 78

Figure 5.1 : Environmental scanning electron microscopy of media surface at different magnifications (500X for A, 2,500X for B and 10,000X for C and D). Arrows point out suspected biological structures. 90

Figure 5.2 : A) Microscopic observation of a cross-section of a filter media grain, with the support media (SiO_2) in light grey, the MnOx coating in black, and the polymer used for the cross-section in white. B) SEM observation of the filter media cross-section, in black the polymer used to make the media cross-section, the light grey area corresponds to the MnOx covering of the media and the dark grey area is the SiO_2 core of the filter media..... 91

Figure 5.3 : Evolution of the model parameters (A: f, B: k) for Mn oxidation ((□) Total biofilm, (Δ) microbial with inhibition of respiratory chain) in function of depth, at the beginning of the filtration cycle. Figure B.13 presents the same results at the same results at the end of the filtration cycle. Figure B.14 presents the raw data of a kinetic assay. 95

Figure 5.4 : A proposed biogeochemical Mn cycle in a manganese biofilter. The dotted arrows indicate progressive steps. Mn(II) was represented in blue in bulk water, green when sorbed and in brown when oxidized. 97

Figure 6.1 : Photo of a media sample taken from the top (A) and the bottom (B) of the cored Fe-Mn biofilter. SEM observation of the filter media cross-section sampled in the top of the Fe-Mn biofilter (C) and at the bottom of the Fe-Mn biofilter (D), using LABE detector (C and D). EDS analysis of the media cross-section is presented in Table C.2. 111

Figure 6.2 : Fourier-transformed Fe K-edge EXAFS spectra in R-space (magnitude and imaginary part) fitted using a 2-line ferrihydrite model with and without an Fe–Mn scattering path. The inclusion of the Fe–Mn path improves the reproduction of the 2–2.3 Å feature. 112

Figure 6.3 : Environmental scanning electron microscopy of media surface from samples recovered in the Fe-Mn biofilter at different magnitudes highlighting the biological structures present on the media surface (1750X for A, 7500X for B, 10,000X for C and 25,000X for D). EDS analysis of the structure highlighted by the red arrows are presented in Table C.5..... 113

Figure 6.4 : Example of MnRB isolate in MnRB liquid culture medium blank (A); MnRB strain for which the medium has become transparent with the formation of settling precipitates (B); Microscopy imaging with Live/Dead™ BacLight™ staining of MnRB liquid medium (C) or settled particles (D) indicating that the MnRB strains are attached to the Mn oxides formed. (E) ESEM imaging of particles sampled from the MnRB liquid culture..... 117

Figure 7.1 : Graphical abstract (Article 4) 123

Figure 7.2 : A) Measured vs predicted Mn concentrations in the column effluent for the pseudo-first- and second-order models (n=567 for each model). B) Prediction errors for the pseudo-first- and second-order models as a function of uptake duration. Marks and error bars represent the mean and standard deviation, respectively, considering all testing conditions (n=63 for each time for the pseudo-first-order model; n=62 for each time for the pseudo-second-order model: an outlier value was removed with an error of 2300%). C) Residue distribution of the pseudo-first-order model for a contact time of 5min. D) Residue distribution of the pseudo-first-order model for a contact time of 240min. E) Evolution of the experimental and predicted normalized Mn concentration with respect to time for a 33-h preliminary test at an initial Mn concentration of 0.5 and 1.5 mg Mn/L. F) Prediction errors for the pseudo-first-order and adsorption–oxidation models as a function of uptake duration. Marks and error bars represent the mean and standard deviation, respectively, considering the two testing conditions. 132

Figure 7.3 : Schematic of the mechanism of adsorption–autocatalytic oxidation of Mn(II) by MnOx loaded media during column uptake tests. 132

Figure 7.4 : A) Measured vs predicted Mn(II) concentrations for the pseudo-first-order and adsorption–oxidation models (n=567 for each model). B) Prediction errors for the pseudo-first-order and adsorption–oxidation models as a function of uptake duration. Marks and error bars represent the mean and standard deviations, respectively (n=63 for each reported contact time). C) Residuals distribution of the adsorption-oxidation model for a contact time of 5 min. D) Residuals distribution of the adsorption-oxidation model for a contact time of 240 min. 135

Figure 7.5 : A) Measured vs predicted Mn concentrations in the column effluents using the generalized adsorption-oxidation model for the calibration and validation datasets (n=432 for calibration, n=135 for validation). B) Prediction errors for the generalized adsorption–oxidation model for the calibration and validation datasets as a function of filtration duration. Marks and error bars represent the mean values and standard deviations (n=48 for calibration and n=15 for validation for each contact time), respectively. C) Residuals distribution of the generalized adsorption-oxidation model for a contact time of 5min. D) Residuals distribution of the generalized adsorption-oxidation model for a contact time of 240min. 137

Figure 7.6 : A) Measured vs predicted effluent Mn(II) concentrations for the adsorption–oxidation and the generalized adsorption–oxidation models for the 6-year-old media (n=108). B) Prediction errors for the adsorption–oxidation and the generalized adsorption–oxidation models for the 6-year-old media (n=108). B) Prediction errors for the adsorption–oxidation and the generalized adsorption–oxidation models for the 6-year-old media as a function of uptake duration. Marks and error bars represent the mean values and standard deviations (n=12 for each time), respectively..... 138

Figure 8.1 : Summary of the filter bed configurations evaluated during Phases 1 and 2. EBCT: empty bed contact time 148

Figure 8.2 : Effluent concentrations of (A) manganese and (B) ammonia as a function of filtration rate for three biofilter configurations. Effluent iron concentrations are shown in Figure E.1. Data are shown as mean ± standard deviation. Data points were intentionally offset by ±1 unit along the x-axis for visualization purposes only and do not represent different values. Red lines represent limits of quantification of the method used. 153

Figure 8.3 : Depth at which the Mn target concentration (0.02 mg/L) was achieved for each configuration as a function of filtration rate. Data are shown as mean ± standard deviation. Data points were intentionally offset by ±1 unit along the x-axis for visualization purposes only and do not represent different values. At 50 m/h, Z_{target} values are > 1.0 m for the dual GAC/sand media and the monomedia sand filters. 153

Figure 8.4 : Apparent first order rate constant assuming a first order kinetic for Mn (A), Fe (B) and ammoniacal nitrogen (Figure E.2) as function of filtration rate for each biofilter configuration. Data points represent the mean ± standard deviation of individually fitted apparent first-order rate constants. The results of each individual fit are reported in Table E.3. Data points were intentionally offset by ±1 unit along the x-axis for visualization purposes only and do not represent different values. 154

Figure 8.5 : Effluent concentrations of manganese (A) and ammoniacal nitrogen (B) as a function of influent ammoniacal nitrogen concentration for each biofilter configuration. Effluent iron concentrations are shown in Figure S4. Data are shown as mean ± standard deviation. Data points were intentionally offset by ±0.02 unit along the x-axis for visualization purposes only

and do not represent different values. Red lines represent limits of quantification of the method used..... 155

Figure 8.6 : A. Depth at which the Mn target concentration (0.02 mg/L) was achieved for each configuration as a function of filtration rate. B. Apparent first order rate constants assuming a first order kinetic for Mn as function of filtration rate for each biofilter configuration. Data are shown as mean ± standard deviation. Data points were intentionally offset by ±1 unit along the x-axis for visualization purposes only and do not represent different values (filtration rate tested: biofilter: 10, 25 and 50 m/h, catalytic filter: 10, 15 and 20 m/h)..... 157

Figure 9.1 : Structure du projet de recherche 164

Figure A.1 : XRD spectra used to determine the structure of (A) MnO_2; (B) MnO; (C) Mn_3O_4 and (D) Mn_2O_3 222

Figure B.1 : Presentation of the water treatment plant of the municipality. The Mn biofilter studied is highlighted in red 232

Figure B.2 : Photo of the top of the cored biofilter. The media is close to the water distributor and that a thin rust-colored layer covers the top of the media 232

Figure B.3 : Photo of a media sample taken from the top of the cored biofilter 233

Figure B.4 : Evolution of the cumulative total and viables events (A) or intracellular and extracellular ATP concentration (B) in the 25mL phosphate buffer solution after a 5min sonication cycle. An increase in extracellular ATP is noted from the 3rd cycle onwards, indicating that some of the extracted cells are beginning to be damaged 233

Figure B.5 : Evaluation of the phenotype beta-diversity by PCoA realized on flow cytometry data. (●) viable, (▲) total, before (plain symbols) and after (empty symbols) backwash 234

(Kanaya & Okayama, 1972)) by EDS analysis for Mn and Oxygen 234

(Kanaya & Okayama, 1972)). The vertical line represents the number of oxygen atom per Mn atom for the whole coating determined by EDS of a cross-section of the media coating 235

Figure B.8 : Combo-fit-analysis of the XANES spectra derivatives for sample S1 beginning of the cycle (A), and for sample S2 end of the cycle (B) 235

Figure B.9 : XRD diffractogram of the media sample at the beginning of the cycle S1 (A) and at the end S2 (B). Three phases were identified: major quartz (most intense sharp lines), major δ-MnO_2 (broad lines), and minor muscovite 2M-1 (lower intensity sharp lines) 236

Figure B.10 : EXAFS spectra of the hexagonal and triclinic birnessite (A) of the media samples (S1 and S2) (B). Figure C and D represent a zoom of the EXAFS spectra between k = 6 and 10 $Å^{-1}$ for the hexagonal and triclinic birnessite and for the media sample, respectively 237

(Lanson et al., 2002) 238

Figure B.12 : Heat tree presenting the taxonomic classification of microbial communities in the biofilter based on 16S rRNA sequencing. The relative abundance of key bacterial taxa is shown for the top of the biofilter, the influent, and the effluent 239

Figure B.13 : Evolution of the kinetic parameters (A. factor f, B. k) of the Mn oxidation ((■) Total biofilm, (▲) microbiological with inhibition of respiratory chain) in function of depth, at the end of the cycle 240

Figure B.14 : Evolution of the formation of MnOx by the extracted biofilm by the different pathways studied ((■) Total biofilm, (▲) microbiological with inhibition of respiratory chain) for the top (A, B) at the beginning and at the end of the cycle respectively. Pseudo-first-order kinetic model (lines) was used to model to traduce the Mn oxidation 240

Figure C.1 : XRD diffractogram of the media sample at the beginning of the cycle S1 (A) and at the end S2 (B) for the Fe-Mn biofilter. Two phases were identified: major quartz (most intense sharp lines), major δ-MnO_2 248

(Spasyuk et al., 2025) were used for comparison to determine the coordination of the Fe(III) in the structure 248

Figure C.3 : Comparison of the Fourier-transformed Fe K-edge EXAFS spectra in R-space (magnitude) of the merge spectra with spectra of the samples sampled at the beginning of the cycle (A), at the end of the cycle (B) for the Fe-Mn biofilter and at the Fe-biofilter (C) 249

Figure C.4 : Environmental scanning electron microscopy of media surface from samples recovered in the Fe biofilter at different magnitudes highlighting the biological structures present on the media surface (500X for A, 2500X for B, 10,000X for C and 25,000X for D). EDS analysis of the structure highlighted by the red arrow (Fe: 42.5%, O: 33.8%, C: 13.6%, Mn: 0.8%) confirms the high presence of iron in carbon-rich structures 250

Figure C.5 : Depth-related profiles of biochemical characteristics of the biofilm (A. Intact cells count, B. ATP, C. Proteins, D. Polysaccharides, E. Concentration of Mn in the biofilm, F. Concentration of Fe in the biofilm), at the beginning (Δ) and at the end (o) of the filtration cycle 251

Figure C.6 : A. Relative abundance of the most abundant genus, Alpha diversity indicator (B. Richness and C. Simpson Index) for the different samples of the Fe-Mn biofilter 252

Figure C.7 : PCoA biplot showing the distribution of the Fe-Mn biofilter samples along PC1 and PC2. Symbols represent sampling depth and cycle stage. Blue and red labels indicate Mn-oxidizing bacteria (MnOB) and Mn-reducing bacteria (MnRB) validated by culture, respectively; grey labels correspond to other genera known to be active in groundwater biofilters 253

Figure C.8 : PCoA biplot showing the distribution of the three biofilter samples along PC1 and PC2. Symbols represent sampling depths and location. Blue and red labels indicate Mn-oxidizing bacteria (MnOB) and Mn-reducing bacteria (MnRB) validated by culture, respectively; grey labels correspond to other genera known to be active in groundwater biofilters 254

Figure C.9 : Example of MnOB isolate in MnOB liquid culture medium blank (A); MnOB224 strain for which a brown precipitate is present in addition to a slight staining of the culture medium (B); MnOB215 strain in which a rapidly settling red precipitate has formed (C);

Optical microscopy of the red precipitate at a magnification of 100x (D) and 400x (E) a granule can be seen at the center of the bacterial biofilm. The same conclusion can be made on the brown precipitate (data not shown) 255

Figure C.10 : Evolution of the kinetic parameters (A and B. k, C and D factor f) of the Mn oxidation ((■) Total biofilm, (▲) microbiological with inhibition of respiratory chain) in function of depth, at the beginning (A and C) and at the end (B and D) of the filtration cycle 256

Figure D.1 : Experimental set-up for conducting the Mn(II) uptake experiments using small columns with downflow recirculation 271

Figure D.2 : a) Scanning electron microscopy (x40) of the media studied, b) Scanning electron microscopy (x250) of the media studied, c) Mapping of Mn K series and Si K series of a grain of the media studied, d) Nitrogen adsorption and desorption isotherms (77K) for the media studied 271

Figure D.3 : Variations of the constant determined by individual fit for each uptake column (n=64) for the operational conditions statistically impacting the parameters, the dotted curves represent the model used for the constant (Equation D.1, Equation D.2 and Equation D.3). A) k_{ad} in function of pH. B) k_{ox} in function of temperature. C) $q_{Mn(II),e}$ in function of initial concentration and temperature 272

(Kim et al., 2011) 273

Figure D.5 : Variations of the fitted parameters as a function of significant operational parameters for both studied media: A) Variations of k_{ad} as a function of pH, B) k_{ox} as a function of temperature, C) and q_e as a function of initial concentration and temperature (results for both temperatures are superimposed). D) Simulated Mn(II) concentration using the adsorption–oxidation model for uptake at 20 °C at pH 7 for initial Mn(II) concentrations of 0.5 and 1.5 mg/L for both media 274

Figure E.1 : Effluent concentrations of iron as a function of filtration rate for each biofilter configuration. Data are shown as mean ± standard deviation. Data points were intentionally

offset by ±1 unit along the x-axis for visualization purposes only and do not represent different values. The red line represents the limit of quantification of the method used 283

Figure E.2 : Apparent first order rate constant assuming a first order kinetic for ammonia as function of filtration rate for each biofilter configuration. Data points represent the mean ± standard deviation of individually fitted apparent first-order rate constants. The results of each individual fit are reported in Table S3. Data points were intentionally offset by ±1 unit along the x-axis for visualization purposes only and do not represent different values 283

Figure E.3 : Relationship between $a/k_{\mathrm{Mn,a}}$and the inverse of the external mass transfer coefficient $(1/k_f)$ for the sand biofilter (system 1). Data points represent apparent Mn removal kinetics calculated assuming first-order behavior. The solid line corresponds to the linear regression between $a/k_{\mathrm{Mn,a}}$and $1/k_f$($R^2 = 0.759$, $p = 2.77 \times 10^{-7}$) 284

Figure E.4 : Effluent concentrations of iron as a function of influent ammoniacal nitrogen concentration for each biofilter configuration. Data are shown as mean ± standard deviation. Data points were intentionally offset by ±0.02 unit along the x-axis for visualization purposes only and do not represent different values. Red lines represent limits of quantification of the method used 284

Figure E.5 : Apparent first order rate constant assuming a first order kinetic for Mn as function of influent ammonia concentration for each biofilter configuration. Data points represent the mean ± standard deviation of individually fitted apparent first-order rate constants. Data points were intentionally offset by ±0.02 unit along the x-axis for visualization purposes only and do not represent different values 285

Figure E.6 : Vertical profiles of concentration of Fe (top), Mn (middle) and ammoniacal nitrogen (bottom) for each configuration tested during Phase 1B at 10 m/h at different influent concentration of ammonia nitrogen 286

Figure E.7 : Vertical profiles of concentration of Fe (A), Mn (B) and ammoniacal nitrogen (C) for the 2m dual media biofilter studied during Phase 2 in function of filtration rate 287

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

AA	Absorption atomique
ADR	Advection-dispersion-réaction
ANSES	Agence Nationale de Sécurité Sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail
ATP	Adénosine triphosphate
AOS	État d'oxydation moyen du manganèse
As	Arsenic
BDOC	Carbone organique dissous biologique
BNQ	Bureau de Normalisation du Québec
C_0	Concentration initiale (mg/L)
$C(t)_{exp}$	Concentration mesurée expérimentalement en fonction du temps
$C(t)_{model}$	Concentration modélisée en fonction du temps
Ca	Calcium
CAG	Charbon actif en grain
CFI	Fondation canadienne pour l'innovation
CH_4	Méthane
C_i	Concentration du composé i (mg/L)
CIHR	Instituts de recherche en santé du Canada
Cl	Chlorure
CLS	Centre canadien de rayonnement synchrotron
CO_2	Dioxyde de carbone
Cu	Cuivre
DO	Oxygène dissous

DOC	Carbone organique dissous
EBTC	Temps de contact en fût vide
EDS	Spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie
EPR	Résonance paramagnétique électronique
EPS	Substances polymériques extracellulaires
ESEM	Microscopie électronique à balayage environnementale
ESSIDES	Eaux souterraines sous influence directe des eaux de surface
EXAFS	Structure fine étendue d'absorption des rayons X
Fe	Fer
FeOB	Bactéries oxydant le fer
$Fe(OH)_3$	Hydroxydes de fer(III)
FeOx	Oxyhydroxydes ferriques
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
GAC	Charbon actif en grain
H	Hauteur du média (m)
H_2O_2	Peroxyde d'hydrogène
H_2S	Sulfures d'hydrogène
ICP	Plasma à couplage inductif
INSPQ	Institut National de la Santé Publique du Québec
k_a	Constante cinétique apparente d'enlèvement du manganèse
k_{ad}	Constante cinétique d'adsorption du Mn(II) sur le média
k_f	Coefficient de transfert de masse externe
k_{ox}	Constante cinétique d'oxydation du Mn(II) sorbé par le média
LBB	Leucoberbelin Blue I

MELCCFP	Ministère de l'Environnement, de la Lutte contre les Changements Climatiques, de la Faune et des Parcs
m	Masse de média (g)
Mn	Manganèse
MCOs	Multicopper Oxidases
MnOB	Bactéries oxydant le manganèse
MnOx	Oxydes de manganèse
MnO_2	Dioxyde de manganèse
MnRB	Bactéries réduisant le manganèse
Na	Sodium
NaOH	Soude caustique
NaN_3	Azide de sodium
NH_4^+	Azote ammoniacal
NSERC	Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada
O_2	Dioxygène
O_2^-	Ion superoxyde
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
ONU	Organisation des Nations Unies
ORP	Potentiel d'oxydo-réduction
PM3.5	Matière particulaire de taille inférieure à 3.5 micromètres
q_e	Quantité de manganèse adsorbé à l'équilibre (mg/g)
q(t)	Quantité de manganèse adsorbé en fonction du temps (mg/g)
QI	Quotient intellectuel
Rd	Radon
ROS	Espèces réactives de l'oxygène

RQEP	Règlement sur la qualité de l'eau potable
SEM	Microscopie électronique à balayage
SR-XRD	Diffraction des rayons X utilisant un rayonnement synchrotron
T	Température
T(4-CP)P	(a, ß, γ, δ -tetrakis (4-carboxyphenyl) porphyrin
TCFV	Temps de contact en fût vide
TOC	Carbone organique total
UNESCO	Organisation des Nations Unies pour l'éducation, la science et la culture
USEPA	Agence de protection de l'environnement des États-Unis
V	Volume
v_f	Vitesse de filtration
VGS	Valeur Guide Sanitaire
XANES	Structure fine d'absorption des rayons X près du seuil
XRD	Diffraction des rayons X
Z_{target}	Profondeur à laquelle la cible d'enlèvement est atteinte
Zn	Zinc
β-MnO_2	Pyrolusite
δ-MnO_2	Birnessite

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE A Supplemental material, article 1: A revised digestion method to characterize manganese content in solids 218

ANNEXE B Supplemental material, article 2: Role of biofilm during groundwater biofiltration of manganese 223

ANNEXE C Supplemental material, article 3: Iron-Induced Nanoscale Restructuring of Birnessite Drives Functional Shifts in Groundwater Biofilters 241

ANNEXE D Supplemental material, article 4: Modelling Mn(II) autocatalytic sorption on MnOx-coated filtration media 257

ANNEXE E Supplemental material, article 5: Moving beyond contact time: Mass transfer–controlled manganese removal in high-rate biological filters 275

ANNEXE F Cas d'application des leviers de conception au dimensionnement d'un procédé de biofiltration pour une installation municipale 288

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Mise en contexte

L'eau souterraine constitue près de 99% des réserves en eau douce mondiale et son prélèvement alimente actuellement environ 50% de la population mondiale pour ses besoins domestiques, en particulier pour les populations rurales (UNESCO, 2022). L'eau souterraine est récemment devenue un enjeu central des préoccupations mondiales d'un point de vue de quantité et de qualité, comme le montre la publication en 2022 d'un rapport de l'UNESCO et du groupe de la Banque Mondiale la même année (UNESCO, 2022; World Bank, 2022).

Au Québec, 25% de la population dépende de l'eau souterraine laquelle couvre cependant 90% du territoire. Cette ressource est reconnue pour avoir une meilleure qualité microbiologique et une plus grande stabilité temporelle que les eaux de surface. Néanmoins, elles sont plus souvent soumises à la présence de contaminants inorganiques tels que le manganèse (Mn) et le fer (Fe), par exemple. Leur présence est le plus souvent naturelle et reliée à la dissolution de la roche constitutive du sous-sol dans des conditions réductrices typiques des aquifères appauvries en oxygène. Cette dépendance accrue aux eaux souterraines rend critique la maîtrise des contaminants naturellement présents, dont le contrôle du manganèse qui pose aujourd'hui des défis majeurs.

La présence de dépôts de Mn dans des systèmes d'eau potable a été observée et rapportée dès 1880 avec une première mesure analytique du Mn dans l'eau en 1896. Cependant, l'étude de la présence de Mn comme contaminant dans l'eau potable a commencé après ce qui est appelé la « Calamité de Breslau » (Allemagne) : à la suite d'une crue de la rivière Oder le 28 mars 1906 sur les plaines où se trouvaient 300 puits alimentant la municipalité. La concentration en fer et en Mn dans l'eau a rapidement atteint des concentrations de 440 mg/L et 228 mg/L respectivement, causant d'importants problèmes esthétiques (Bartow & Bailey, 1927; Zapffe, 1933). Si ces événements historiques ont marqué le début de l'intérêt pour le Mn, la situation actuelle au Québec révèle des défis de gestion tout aussi complexes, bien que de nature différente.

Au Québec, 64% des eaux souterraines alimentant un réseau d'eau potable ne sont pas traitées ou seulement désinfectées (typiquement par chloration). Dans ces cas-là, le Mn présent dans l'eau se retrouve directement dans le réseau d'aqueduc municipal et la plomberie des bâtiments, où il peut s'oxyder à nouveau et former un précipité noir qui entrainera une coloration de l'eau, et aussi du

linge lors du lavage. Le manganèse peut se déposer et s'accumuler dans le réseau pour être ensuite relargué de façon incontrôlée lors des pointes de consommation (e.g. incendie). Historiquement, ces problèmes associés au Mn dans l'eau potable étaient considérés de nature esthétique et faisaient l'objet d'une recommandation de Santé Canada (50 µg/L). Cependant, des études menées sur des enfants Québécois ont montré qu'il existait une corrélation directe entre des troubles neurologiques tels qu'une diminution de quotient intellectuel et la présence de Mn dans l'eau potable (Bouchard et al., 2011; Bouchard et al., 2018). Ces études ont mené à de nouvelles recommandations de Santé Canada en 2019 :120 µg Mn/L pour prévenir les effets santé et 20 µg/L pour les effets esthétiques. Cette recommandation de Santé Canada a été suivie en juin 2024 de l'établissement d'une norme de 120 µg/L dans le règlement sur la qualité de l'eau potable (RQEP) du Québec. Plus d'un an après l'apparition de cette norme, les enjeux reliés au Mn restent difficiles à contrôler. Par exemple, notons le cas de réseaux pour lesquels un avis d'ébullition et une recommandation de minimiser la quantité d'eau consommée ont été émis sans émission d'un avis de non-consommation alors que des dépassements de trois fois la norme sont rapportés (Hétu, 2025). Lors du dernier bilan de la qualité de l'eau potable au Québec (couvrant la période 2010-2014) (MELCCFP et al., 2016), il a été rapporté que 15% des réseaux alimentés par de l'eau souterraine (ce qui correspond à 10% de la totalité des réseaux) excédaient la recommandation sur de 120 µg Mn/L. L'étude des contaminants inorganiques présents dans les systèmes d'eau des Premières Nations a montré que le Mn était le contaminant dépassant le plus fréquemment les limites acceptables (Lane et al., 2020).

Pour respecter la nouvelle norme sur le Mn, il sera nécessaire pour de nombreux réseaux d'ajouter des procédés de traitement du Mn avant la distribution. Trois procédés principaux sont disponibles pour le contrôle du Mn, les résines cationiques, la filtration catalytique et la filtration biologique. En Amérique du Nord, filtration catalytique sur sable vert est le procédé le plus répandu pour le contrôle du Mn. Brièvement, un oxydant (chlore et/ou permanganate de potassium) est introduit dans l'eau souterraine avant que cette dernière soit filtrée dans un sable recouvert d'oxydes de manganèse (MnOx) qui va catalyser la réaction d'oxydation du Mn soluble en Mn particulaire qui sera retenu dans le filtre. Ce procédé, bien que très efficace, nécessite l'ajout de produits chimiques à une dose précise variable selon la qualité de l'eau souterraine. En cas d'un surdosage, cela peut entrainer des eaux roses (dans le cas du permanganate) ou la formation de sous-produits organochlorés (dans le cas du chlore), tandis qu'un sous dosage entrainera la présence d'un résiduel

de Mn dans l'eau. L'utilisation de résine cationique permet, par échange cationique (le plus souvent avec Na^+) d'enlever le Mn présent dans l'eau (sous forme soluble) comme la plupart des autres polycations mais ce procédé reste sensible à un colmatage relié à la présence de Fe. Il entraine un adoucissement complet de l'eau. Les résines cationiques sont surtout utilisées dans le domaine résidentiel ou pour les petits systèmes.

En Europe du Nord, la filtration catalytique est moins développée, en particulier pour limiter l'utilisation d'oxydants chimiques. Le Mn est alors surtout enlevé par filtration biologique. Ce procédé fonctionne d'une manière similaire à la filtration catalytique. L'eau souterraine est aérée (ajout d'oxygène qui joue le rôle d'oxydant) puis filtré au travers d'un média qui supporte le développement d'un biofilm et qui progressivement se recouvre d'une couche de MnOx. Le biofilm tout comme la couche de MnOx vont participer à l'oxydation et à la rétention du Mn soluble au cours du temps. Alors qu'en Europe du Nord, ce procédé est souvent mise en œuvre à des vitesses de l'ordre de 5 m/h à 10 m/h, il a été rapporté qu'un critère pour assurer le bon fonctionnement du procédé repose sur une vitesse de fonctionnement < 10.5 m/h (Bruins et al., 2014). Au Québec, le guide de conception des installations de production d'eau potable indique un fonctionnement possible entre 15 et 50 m/h, loin des vitesses rapportées pour les installations Européennes et une température minimale recommandée de 6°C. En plus de cela, la fiche de validation de la technologie du Bureau de normalisation du Québec (BNQ) présente des résultats d'essais effectués à une vitesse maximale de 21.2 m/h lors de la mise en place en 2001 de la première installation québécoise (Waterloo) alors que des installations sont dimensionnées à 30-40 m/h actuellement (e.g. Sainte-Marthe-sur-Lac et Lachute). Malgré plus d'un siècle d'utilisation de la biofiltration pour l'enlèvement du manganèse, les mécanismes contrôlant son efficacité restent insuffisamment compris, en particulier dans des conditions de fonctionnement à haute vitesse telles que celles recommandées au Québec. Cette absence de compréhension mécanistique limite la capacité à dimensionner ces procédés de manière robuste et à anticiper leur performance face aux variations de qualité de l'eau brute.

Lorsque l'eau souterraine contient simultanément du Mn et du Fe (situation fréquemment observée dans les aquifères réducteurs) la biofiltration permet l'enlèvement des deux contaminants. Toutefois, le Fe(II) s'oxyde rapidement lors de l'étape d'aération préalable à la filtration, formant des oxyhydroxydes ferriques (FeOx) particulaires qui s'accumulent en surface du média filtrant.

Cette précipitation précoce peut provoquer une augmentation rapide des pertes de charge, réduire la durée des cycles de filtration et limiter les vitesses opérationnelles admissibles.

En plus de ces effets hydrauliques, la présence du fer peut également influencer les mécanismes d'enlèvement du manganèse. En raison de leurs propriétés physico-chimiques similaires, le Fe et le Mn peuvent entrer en compétition pour les sites d'adsorption et modifier la nature, la structure et la réactivité des oxydes de manganèse formés au sein du filtre. Cette co-occurrence soulève donc des questions fondamentales quant à l'impact du fer sur la cinétique d'oxydation biologique du manganèse, sur la stabilité des couches actives et sur les critères de dimensionnement des biofiltres opérés à haute vitesse.

Cette thèse vise donc à explorer le fonctionnement de la biofiltration du Mn en présence et en absence de Fe afin de pouvoir comprendre les critères de dimensionnement de ce procédé qui permettra de faciliter l'installation de ce procédé dans les municipalités québécoises qui nécessitent la mise aux normes de leur installation à cause de la nouvelle réglementation sur le Mn dans l'eau potable.

1.2 Structure de la thèse

Cette thèse se compose de 10 chapitres chacun d'eux couvrant des enjeux reliés aux procédés de biofiltration spécifiquement appliqués au contexte québécois.

Chapitre 1 : Introduction. Ce chapitre vise à expliciter l'importance d'améliorer les connaissances sur le procédé de biofiltration du manganèse par rapport aux enjeux actuels et futurs reliés à la consommation d'eau potable souterraine.

Chapitre 2 : Revue de la littérature. Ce chapitre est découpé en quatre sections qui présente une revue des enjeux reliés à l'utilisation de l'eau souterraine (section 1), de la recherche existante reliée au procédé de biofiltration (section 2), des connaissances sur les mécanismes microbiologiques impliqués dans la biogéochimie du Mn (section 3) et pour finir, une revue des oxydes de Mn et de leur réactivité dans le procédé de biofiltration (section 4). Cette revue permet ainsi de mettre en évidence (i) l'importance du contrôle du Mn dans les eaux souterraine actuellement et dans le futur, (ii) les enjeux reliés à la conception des procédés de biofiltration, (iii) l'importance de comprendre les processus microbiologiques reliés au Mn afin de mieux

comprendre le fonctionnement des procédés de biofiltration et (iv) la nécessité d'expliciter le rôle des oxydes de Mn dans la stabilité du procédé.

Chapitre 3 : Objectifs de recherche et méthodologie. Ce chapitre propose une revue des lacunes dans la littérature qui ont été mis en évidence lors du chapitre 2. Ces lacunes ont été utilisées pour choisir les objectifs et hypothèses de recherche qui sont présentés dans la suite de ce chapitre et qui seront étudiés dans les autres chapitres de cette thèse. Un résumé des approches méthodologiques utilisés pour répondre aux différents objectifs est présentée pour finaliser ce chapitre.

Chapitre 4 à 8 : Articles soumis ou évalués par les pairs. Ces chapitres présentent les cinq articles scientifiques écrits durant cette thèse pour répondre aux objectifs de recherche présentés dans le chapitre 3. Le chapitre 4 présente le développement d'une nouvelle méthode de digestion (publié dans *MethodsX*) pour déterminer le contenu en Mn d'un solide étant donné que les méthodes de digestion traditionnelles ne permettaient pas d'obtenir des résultats quantitatifs. Le chapitre 5 discute du rôle du biofilm dans l'enlèvement du Mn(II) dans un biofiltre mature (fonctionnant depuis plus de 20 ans) en absence de fer, il a permis de montrer le très faible rôle du biofilm dans l'enlèvement directe du Mn (publié dans *Scientific Report*s). Le chapitre 6 aborde l'impact de la présence du Fe sur le fonctionnement d'un biofiltre, en particulier, en mettant en évidence la stimulation de l'activité biologique en résultant et les risques de passivation du média par une couche de fer (soumis à *Water Research*). Le chapitre 7 montre l'adaptation d'un protocole expérimental permettant l'étude de l'enlèvement du Mn(II) par un média (composé de MnOx) menant au développement d'un modèle cinétique permettant de découpler la cinétique d'adsorption de celle d'oxydation du Mn(II) donc de régénération du média (publié dans *Journal of Water Process Engineering*). Le chapitre 8 aborde une comparaison de différentes configurations utilisées en biofiltration dans la littérature à des vitesses de filtration allant de 10 à 50 m/h (jamais testées dans la littérature auparavant). Cette comparaison a permis de montrer qu'il était possible de réaliser un enlèvement complet du Mn(II) à 50 m/h, mais a surtout mis en évidence la nécessité de prendre en compte le transfert de masse en plus de la cinétique de réaction lors du dimensionnement d'unités de biofiltration menant à la conception d'un filtre plus haut, mais avec une vitesse de filtration plus grande (soumis à *Water Research*).

Chapitre 9 : Discussion générale. Les résultats et conclusions des différents chapitres de cette thèse sont résumés, reliés et discutés. Ce chapitre aborde les implications des études réalisées et

des conclusions générales pouvant être tirées par rapport aux objectifs de recherche présentés dans le chapitre 3.

Chapitre 10 : Recommandations et conclusions. Le chapitre final de cette thèse vise à mettre en évidence les conclusions et recommandations clés sur la biofiltration du Mn par rapport aux résultats obtenus dans cette thèse. Les travaux de recherche complémentaires qui permettraient de mieux comprendre la biofiltration du Mn sont proposés.

CHAPITRE 2 REVUE DE LA LITTÉRATURE

2.1 Enjeux reliés à la présence de manganèse dans l'eau souterraine

Cette partie de la revue de la littérature vise à décrire l'importance de l'eau souterraine pour couvrir les besoins en eau actuels et futurs, à mettre en évidence les problématiques reliées à la présence de Mn dans l'eau potable et les principales méthodes utilisées pour le retirer de cette dernière. La Figure 2.1 synthétise l'ensemble de ces enjeux, de la ressource en eau souterraine jusqu'aux impacts chez le consommateur.

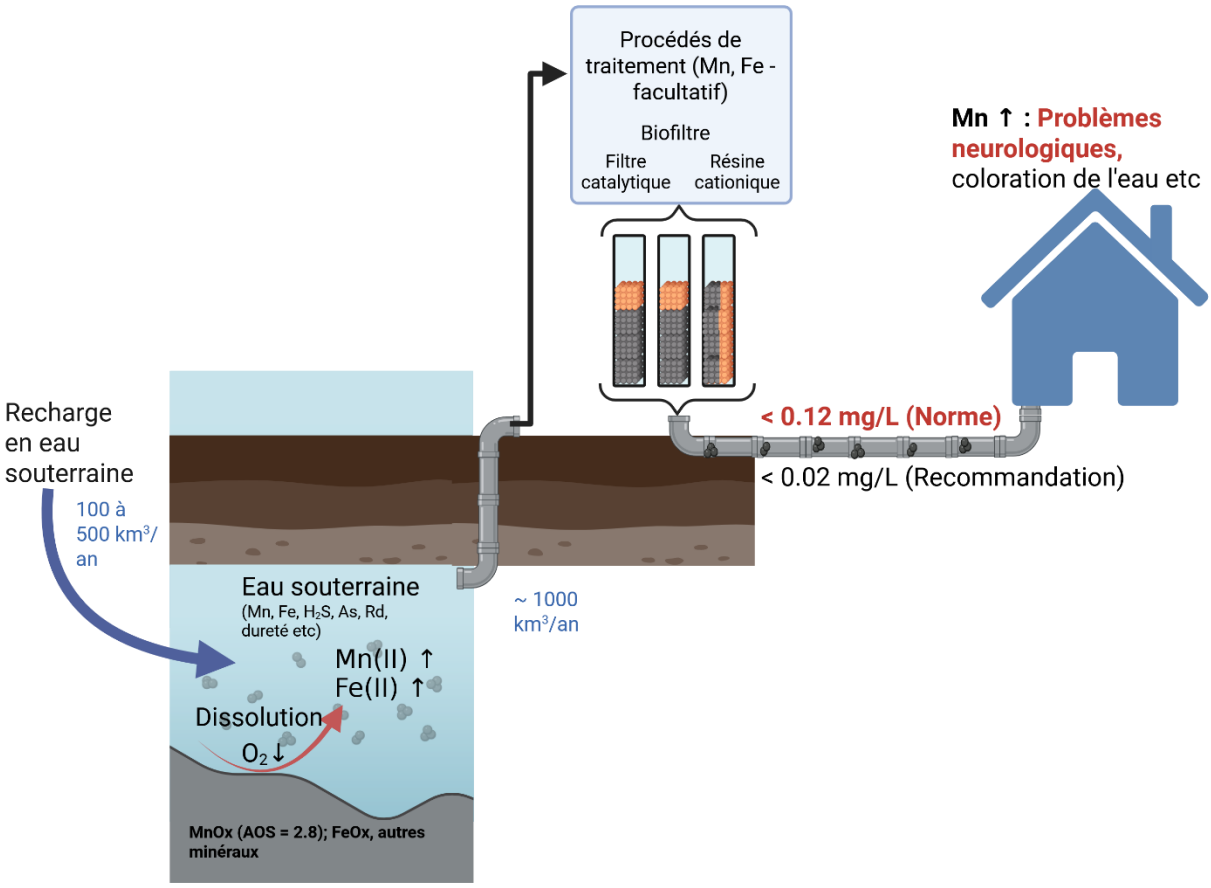


Figure 2.1 : Représentation schématique des défis reliés à la présence de Mn dans l'eau souterraine.

2.1.1 Disponibilité de l'eau souterraine

L'eau souterraine est le second plus grand réservoir d'eau sur Terre (après les océans) avec un volume total estimé à 43.9 millions km^3 dans les 10^{iers} km de la croûte terrestre (Ferguson et al., 2021). Moins de 6% de la totalité de l'eau présente dans les 2^{iers} km de cette dernière est estimée

comme moderne (< 50 ans) (Gleeson et al., 2016) indiquant un très faible renouvellement de la ressource en eau souterraine (épuisement des eaux souterraines estimée entre 100 et 500 km^3/an selon les études (Bierkens & Wada, 2019)) qui se traduit par la production d'un rapport de l'Organisation des Nations Unies (ONU), le 20 janvier 2026, indiquant que le monde rentre dans une faillite de l'eau à l'échelle mondiale (Madani, 2026). Selon l'ONU le prélèvement total d'eau à l'échelle mondiale était légèrement inférieur à 4 000 km^3 en 2022 dont environ 23% d'eau souterraine (Food & Agriculture Organization of the United, 2024). L'eau souterraine est utilisée pour couvrir 45% des besoins domestiques en eau à l'échelle mondiale (Margat & van der Gun, 2013). Au Canada, environ 30% de la population dépendent de l'eau souterraine pour les besoins domestiques dont les deux tiers provenant de région rurale (Environment & Climate Change, 2025). Au Québec, les eaux souterraines permettent d'alimenter 25% de la population mais couvrent les besoins domestiques de 90% du territoire. Lors du dernier bilan de la qualité de l'eau potable au Québec (couvrant la période 2010-2014), 66% des réseaux étaient alimentés par de l'eau souterraine seule (dont 64% de ces réseaux sans traitement ou seulement avec une désinfection), couvrant les besoins de 14% de la population (MELCCFP et al., 2016) indiquant qu'environ 11% de la population est alimentée par des puits domestiques privés.

2.1.2 Qualité de l'eau souterraine

En plus de leur grande disponibilité, les eaux souterraines (mis à part les eaux souterraines sous influences directes des eaux de surface (ESSIDES)) sont connues pour avoir une bonne qualité microbiologique et une faible variation saisonnière. C'est pour cela qu'au Québec, une solution d'alimentation en eau de souterraine est toujours privilégiée par rapport à l'eau de surface (MELCCFP, 2020). Cependant, ces dernières sont soumises à différentes contaminations inorganiques dont la majorité est présentée dans le Tableau 2.1. Comme les eaux de surface, certaines eaux souterraines sont aussi aux prises avec la présence de contaminants d'intérêt émergent tels que le 1,4 dioxane ou les composés perfluorés, par exemple. Parmi ces contaminants, le manganèse se distingue par sa fréquence, sa complexité géochimique et son contrôle historiquement basé sur des critères esthétiques plutôt que sanitaires. La suite de cette thèse s'intéressera plus particulièrement à ce contaminant.

Tableau 2.1 : Liste des principaux contaminants retrouvés dans l'eau souterraine et leur origine principale

Contaminants	Origine principale
Manganèse (Mn)	Naturelle : dissolution de la roche du sous-sol + anthropique
Fer (Fe)	Naturelle : dissolution de la roche du sous-sol + anthropique
Sulfures (H_2S)	Naturelle : dissolution de la roche du sous-sol
Arsenic (As)	Naturelle : dissolution de la roche du sous-sol + anthropique
Radon (Rd)	Naturelle : désintégration radioactive de l'uranium du sous-sol
Dureté (calcium et magnésium)	Naturelle : dissolution de la roche du sous-sol
Sodium (Na) et chlorure (Cl)	Naturelle : infiltration d'eau de mer, Anthropique : contamination de l'aquifère par du sel lors de l'épandage hivernal
Azote ammoniacal, nitrate et nitrite	Anthropique : contamination de l'aquifère par des engrais ou fumier à la suite d'épandage agricole…
Méthane (CH_4)	Naturelle et anthropique : dégradation de la matière organique et fuites de réservoirs souterrains
Produits pétroliers	Naturelle et anthropique : fuites de réservoirs souterrains et déversements
1,4-dioxane	Anthropique : rejets de sites d'enfouissement, rejets industriels…
Composés perfluorés	Anthropique : rejets industriels, lessivage de sites d'enfouissement, sites d'entrainement au feu et aéroport…
Pesticides	Anthropique : contamination de l'aquifère à la suite d'épandage agricole
Autres substances organiques	Anthropique : spécifique à certaines industries

2.1.3 Présence de Mn dans les sources d'eau souterraine

Le Mn est le second métal de transition le plus abondant dans la croute terrestre (juste après le fer) (Yaroshevsky, 2006). Sa quantité a été estimée à 4.5×10^6 tonnes de Mn (Maynard, 2010). Ce dernier peut exister dans de nombreux états d'oxydation allant de -III à +VII mais se retrouve principalement dans l'environnement sous les états d'oxydation +II, +III et +IV avec 649 minéraux différents contenant du Mn ayant été caractérisés (International Mineralogical, 2025). Les minéraux les plus présents dans les réserves de Mn sont des minéraux à faible état d'oxydation

moyen (AOS) comme la rhodochrosite ($MnCO_3$, AOS = 2.0), braunite (Mn_6O_8, AOS = 2.67) avec la formation de minéraux à des AOS plus élevés comme la cryptomélane (KMn_8O_{16}, AOS = 3.9) (Maynard, 2010).

Analytiquement, il est habituel de considérer deux fractions distinctes du Mn : le Mn total et le Mn dissous (après filtration à 0.45 µm) qui est traditionnellement considéré comme contenant uniquement du Mn(II). En effet, d'un point de vue thermodynamique, la seule espèce présente sous forme soluble dans les eaux naturelles est le Mn(II); il est considéré que le Mn(III) est trop instable sous forme ionique et se dismute quasi instantanément pour former du Mn(II) et du Mn(IV) (Tebo et al., 2004). Cependant, le développement de méthodes colorimétriques (porphyrine, leucoberbelin blue I, DFOB) couplé à des études cinétiques ont permis de mettre en évidence la présence de Mn(II) et de Mn(III) complexé (donc en phase dissoute) par des ligands organiques (Madison et al., 2011; Oldham et al., 2017; Jones, Luther, et al., 2019; Jones, Oldham, et al., 2019). La complexation du Mn à l'état d'oxydation +II et +III est un phénomène se produisant en particulier dans les systèmes à très fortes teneurs en matières organiques, comme dans les estuaires marins (87% du Mn est du Mn(III) à 150m de profondeur) (Oldham et al., 2017), dans l'eau interstitielle des sédiments (plus de 80% du Mn est du Mn(III)) (Madison et al., 2011) ou dans les boues produites par des usines de traitement des eaux usées (jusqu'à 40% du Mn est du Mn(III) dans les boues mélangées et épaissies) (Johnson et al., 2018). Dans le cas de l'étude des eaux souterraines, des essais en matrice synthétique ont montré que ces colloïdes s'agrègent rapidement (< 60 min) pour former des flocs d'un diamètre de l'ordre d'un micron (Li et al., 2019) mais cela dépend de la composition de l'eau (Li et al., 2025; Li & Hausladen, 2025), ces derniers ne seront donc pas considérés dans la phase soluble. Bien que la présence de Mn(III) dans la phase dissoute a été prouvée dans de nombreux environnements, la faible concentration en matière organique dissoute caractéristiques des eaux souterraines suggère que le Mn dissous est majoritairement présent sous forme Mn(II).

Bien que la présence de Mn dans les eaux naturelles puisse être influencée par les activités anthropiques telles que les rejets industriels, l'agriculture et l'exploitation minière par exemple (WHO, 2021), sa présence est surtout reliée à la dissolution progressive des minéraux de la roche du sous-sol. Alors que dans le cas des minéraux contenant du Mn(II) un équilibre de précipitation/solubilisation régit la possible dissolution, les minéraux contenant du Mn à des états d'oxydation plus élevé nécessitent soit une eau réductrice (faible concentration en oxygène dissous

(DO)) soit la présence de ligands permettant la complexation du Mn(III) ou Mn(IV) en milieu aqueux. Bien que l'état d'oxydation moyen du Mn dans la croûte terrestre soit d'environ 2.8 ± 0.1, ce dernier augmente progressivement (depuis un milliard d'année) pour s'équilibrer (avec un délai de 66 ± 1 millions d'années) avec la pression partielle de l'oxygène atmosphérique (Hummer et al., 2022). Cela mène à une augmentation de la proportion de minéraux à base de Mn(IV), tels que la birnessite et la vernadite (Vodyanitskii, 2009), surtout dans les couches les moins profondes. La dissolution du Mn présent dans les minéraux en contact avec des eaux est donc directement reliée à un faible potentiel d'oxydoréduction (ORP) donc à des conditions anaérobies. C'est le cas de la plupart des eaux souterraines et des eaux de surface stratifiées. Cette thèse s'intéressera uniquement au cas des eaux souterraines.

2.1.4 Enjeux liés à la présence de Mn dans l'eau potable

Historiquement, la présence de Mn dans l'eau potable est connue, comme pour celle du fer, pour entrainer des problèmes esthétiques. En effet, dans un réseau d'aqueduc, une partie du Mn(II) présent dans l'eau distribuée s'oxyde pour former des oxydes de Mn (Sly et al., 1990; Hill & Lemieux, 2022). La réaction d'oxydation du Mn(II) par l'oxygène ou le chlore est cinétiquement limitée (à pH < 8) en absence de catalyse, cependant la présence de MnOx déjà déposée dans le réseau agit comme catalyseur (Kessick & Morgan, 1975; Davies & Morgan, 1989; Knocke et al., 1990) en plus de l'action des bactéries oxydant le Mn (Cerrato, Falkinham, et al., 2010). Ces MnOx sont des précipités noirs connus pour causer des problèmes esthétiques : une coloration de l'eau, des tâches sur le linge, un goût métallique à l'eau, etc. (Sain et al., 2014; Hill & Lemieux, 2022). Ces précipités noirs se déposent aussi dans le réseau, diminuant ainsi le diamètre effectif des conduite du réseau d'aqueduc, accumulant dans leur matrice d'autres contaminants (comme le strontium et l'arsenic) (Gerke et al., 2016). Ces dépôts sont parfois remobilisés lors des périodes de pointes de consommation (incendie, remplissage des piscines, arrosage automatique en période nocturne…), entrainant des plaintes des citoyens et donc une perte de la confiance de ces derniers dans l'eau potable. Afin de limiter cette accumulation et les problèmes esthétiques reliés à l'accumulation de ces dépôts dans le réseau d'aqueduc, certaines municipalités appliquent régulièrement des méthodes de nettoyage du réseau comme le rinçage unidirectionnel. De plus, la présence de Mn soluble complique le contrôle d'autres métaux ; la concentration de Mn a par exemple été corrélée à une augmentation de la concentration en plomb (cette dernière a doublé lorsque la concentration en Mn soluble a augmenté de 4 à 215 µg/L) (Trueman et al., 2019).

Étant donné que l'ingestion de Mn par l'eau potable (aux concentrations communément présentent dans l'eau) est très inférieure à celle provenant de l'alimentation, les risques liés à la présence de Mn dans l'eau potable n'ont été mis en évidence que récemment malgré une première étude réalisée en 1989 (Kondakis et al., 1989). Une étude réalisée sur 362 enfants (6 à 13 ans) dans le sud du Québec a montré qu'il existe une relation directe entre une baisse du quotient intellectuel (QI) et la concentration du Mn présent dans l'eau consommée (Bouchard et al., 2011). La baisse de QI chez les enfants est accompagnée d'une mémoire, d'une attention et de fonctions motrices plus faibles (Oulhote et al., 2014). Cette étude a été complétée par un suivi sur ces mêmes enfants 4 ans et demi plus tard (adolescence) qui a montré que la baisse de QI observée chez les enfants restait présente chez les adolescentes mais pas chez les adolescents (Dion et al., 2018). Ces résultats ont par la suite été couplés avec une autre étude réalisée au Nouveau Brunswick (Bouchard et al., 2018) afin de déterminer les concentrations de référence entrainant une baisse de QI (1%, 2% et 5%) pour les filles (78, 95 et 192 µg/L) et pour les garçons (185, 375 et 935 µg/L) (Kullar et al., 2019). Le Mn présent dans l'eau potable peut aussi se retrouver aérosolisé par des humidificateurs ultrasonique (Yao et al., 2021) par exemple, pouvant alors causer des problèmes plus importants et à des concentrations plus faibles que ceux décrits précédemment. En effet, il est connu depuis très longtemps que l'exposition à du Mn présent dans l'air cause des problèmes neurologiques, même à de très faibles concentrations ($PM_{3.5}$ = 0.05 µg/m^3, selon une analyse de risque basée sur le milieu travail et non sur le milieu de vie) (Lucchini et al., 1999).

2.1.5 Réglementation et recommandation sur la concentration de Mn dans l'eau potable

La mise en évidence de ces effets neurologiques chez les enfants a entrainé la révision des recommandations sur la concentration maximale admise de Mn dans l'eau potable de plusieurs organismes. Au Canada, avant 2019, il n'existait qu'un objectif esthétique de 50 µg/L qui a été modifié à 20 µg/L avec une concentration maximale admissible de 120 µg/L (Santé Canada, 2019). Cette valeur maximale a été ajoutée dans le RQEP en juin 2024 tandis que les guides de conception ont été mis à jour en 2020 afin de modifier l'objectif esthétique des nouveaux traitements de 50 à 20 µg/L (MELCCFP, 2020). L'Institut National de Santé Publique du Québec (INSPQ) a quant à lui proposé une concentration maximale admissible de 60 µg/L en 2017 (INSPQ, 2017) comme celle établie en France en 2016 (ANSES, 2016). Dans la même période, l'Organisation Mondiale

pour la Santé (OMS) a fait évoluer ses recommandations avec la mise en place d'une valeur indicative provisoire basée sur la santé de 80 µg/L remplaçant l'ancienne recommandation qui était fixée à 400 µg/L (WHO, 2021). Bien que le Mn fait partie de la liste des contaminants candidats depuis 2016, l'Agence de Protection de l'Environnement des États-Unis (US EPA) n'a pas fait évoluer ses recommandations sur la valeur-guide sanitaire (VGS) pour le Mn dans l'eau potable qui demeure fixée à 300 µg/L depuis 2004 avec une recommandation esthétique, non restrictive, à 50 µg/L (US EPA, 2004). Certains états américains ont par ailleurs mis en place leur propre réglementation sur le Mn dans l'eau potable, comme le Minnesota avec une valeur guide de 100 µg/L. Le Tableau 2.2 présente un résumé des principales réglementations et recommandations liées au Mn dans l'eau potable. Ces recommandations illustrent une reconnaissance croissante des risques liés au Mn, mais aussi une grande variabilité des recommandations proposées. Ces contraintes sanitaires et réglementaires renforcent la nécessité de procédés robustes, capables de s'adapter à la variabilité des eaux souterraines, ce qui pose directement la question de la maîtrise des mécanismes d'enlèvement du Mn.

Tableau 2.2 : Principales réglementations et recommandations reliées à la présence de Mn dans l'eau potable

Durée d'exposition	Population visée	Valeur-guide sanitaire (VGS)	Risques sanitaires	Référence
1 jour	Enfants (10kg) et adultes	1 mg/L	Dépend de l'apport nutritionnel. Peut causer maladie neurologique.	(US EPA, 2004)
10 jours	Enfants (10kg) et adultes	1 mg/L		
	Nourrissons (jusqu'à 6 mois)	0.3 mg/L	Effets sur le système neurologique	
1 à 30 jours	Nourrissons (jusqu'à 12 mois)	0.1 mg/L		(Minnesota Department of Health, 2018)
Chronique	Nourrissons	0.06 mg/L		(INSPQ, 2017)
	Enfants (>1 an) + adultes	0.3 mg/L	Dépend de l'apport nutritionnel. Peut causer maladie neurologique, cirrhose	(US EPA, 2004)
	Toute la population	0.06 mg/L		(ANSES, 2016)
Non précisé	Toute la population	0.05 mg/L	Non précisé	(Conseil de l'Union Européenne, 1998)
	Enfant (5 kg) + toute la population	0.08 mg/L	Basée sur les effets neurologiques rapportés sur les enfants	(WHO, 2021)
	Enfant (7.5 kg) + toute la population	0.12 mg/L	Basée sur les effets neurologiques rapportés sur les enfants	(Santé Canada, 2019; Gouvernement du Québec, 2024)

Note : Une recommandation esthétique de 0.02 mg/L est proposée par Santé Canada, le RQEP au Québec, et par l'OMS.

2.1.6 Procédés de contrôle du Mn dans l'eau potable

La présence de Mn dans des systèmes d'eau potable a d'abord été rapportée dans la littérature en remarquant la présence de boues noires (1880) ou la présence de minéraux incrustée dans les tuyaux d'un asile (1888). Cependant, la première mesure analytique de la présence de Mn dans un système d'eau date de 1896, une technique qui a gagné en intérêt seulement après les

problématiques subies par la ville de Breslau (Allemagne) en 1906 qui guide finalement encore les méthodes de traitement utilisées aujourd'hui avec l'apparition de deux méthodes de traitement : le traitement biochimique (qui a inspiré la biofiltration actuelle) et le procédé inorganique (qui a inspiré la filtration catalytique actuelle). En effet, à la suite d'une crue d'une rivière qui a inondé les plaines au-dessus des puits alimentant la municipalité de Breslau, les concentrations en fer et en manganèse ont rapidement atteint des valeurs de 440 mg/L et 228 mg/L, respectivement. Étant donné qu'il n'existait pas encore de littérature sur le traitement du Mn à cette époque, les discussions sur l'utilisation d'un procédé biologique (à l'aide des bactéries du genre *Crenothrix* et *Leptothrix*) ou d'un procédé chimique ont pris plusieurs années. Pendant ce temps, la situation de la municipalité de Breslau s'est finalement résolue toute seule avec le temps.

Une première usine de traitement de l'eau fonctionnant par biofiltration fût construite et mise en opération en 1913 dans la ville de Dresden (Allemagne), dont l'eau brute passait sur du marbre concassé pour neutraliser le dioxyde de carbone (CO_2) et dans un lit filtrant contenant des bactéries filamenteuses. Sur les trois filtres fonctionnant en parallèle, les concentrations observées à l'effluent étaient de 0.25, 0.35 et 0.65 mg Mn/L ; les deux premiers filtres étaient alors considérés comme fonctionnant suffisamment ce qui est très loin des performances attendues aujourd'hui. En 1919, deux traités sur les bactéries oxydant le fer (FeOB) dont l'un postulant que les bactéries influencent les taux d'oxydation du Fe et du Mn en libérant des substances (enzymes) affectant l'oxydation de ces composés introduisent le concept de catalyse organique. Le rôle et la variété de ces enzymes seront discutés plus tard dans cette revue de la littérature.

L'effet catalyseur du dioxyde de manganèse (MnO_2) fût proposé en 1915 par Corson qui décrivit la déposition observée dans les tuyaux d'eau potable comme une première étape de déposition du Mn par une réaction avec l'oxygène dissous. Il suggérait que la déposition se réalise par la suite à l'aide d'une catalyse des dépôts déjà présents. Pour compléter l'effet de catalyse, il a aussi été noté que l'aération, la pré-chloration et l'ajout d'alcalinité amélioraient l'efficacité du procédé. Ces idées furent appliquées dans les procédés de la ville de Dresden en complétant l'enlèvement biologique à l'aide un lit de pyrolusite (β-MnO_2) de faible diamètre ainsi qu'en dosant de l'alcalinité. Ces filtres sous-pression sont décrit comme fonctionnant de manière efficace avec un rétrolavage tous les six mois.

En 1921, un nouveau système de distribution d'eau souterraine fût installé dans la municipalité de Brainerd (Minnesota), mais ce dernier se retrouva colmaté en moins de 2 ans. Les études menées pour expliquer ce colmatage couplé aux travaux antérieurs en Europe ont mené à la réalisation d'un premier essai pilote de 12 mois qui a été mené avec succès et qui proposait que les bactéries allaient former une première couche de MnOx qui participeront par la suite à l'enlèvement inorganique du Mn présent dans l'eau.

Cette revue historique, produite à partir de la revue de la littérature effectuée par Zapffe (1933), permet de mieux comprendre les étapes qui ont été utilisées pour le développement des procédés de traitement de l'eau utilisés actuellement et qui sont des dérivés des procédés historiques, comme cela sera décrit par la suite.

Les procédés permettant l'enlèvement du Mn dépendent de l'état (dissous ou particulaire) du Mn dans la source d'eau, une revue réalisée par Tobiason et al. (2016) couvre de manière complète et exhaustive les différentes méthodes de traitement ; ce paragraphe est donc seulement une courte présentation des différents traitements. Dans le cas où le Mn serait sous forme particulaire, les procédés de séparation liquide/solide (coagulation-floculation et décantation, filtration) sont suffisants pour réaliser le contrôle du Mn particulaire dans l'eau potable. Cependant, comme le Mn dans l'eau souterraine est principalement sous forme dissoute, le plus souvent d'autres procédés doivent être mis en place.

Lorsque présent sous forme dissoute (majoritairement Mn(II)), le Mn peut être retiré à l'aide de résines échangeuses d'ions (résines cationiques), ce procédé est surtout adapté pour les petits systèmes, mais il mène à l'enlèvement de la plupart des cations multivalents présents dans l'eau et nécessitera donc la mise en place d'une méthode de reminéralisation de l'eau avant consommation. Les autres méthodes d'enlèvement du Mn dissous sont reliées à son oxydation en MnOx à l'aide d'un oxydant ; les oxydes formés sont retenus au travers d'un filtre. L'oxydation du Mn(II) en oxyde de Mn par le chlore étant cinétiquement limitée, cette dernière est catalysée par du sable vert (nom provenant de la glauconite utilisée initialement pour le contrôle du Mn), qui correspond à du sable recouvert par des MnOx qui adsorbent le Mn(II) puis catalysent son oxydation par le chlore en MnO_2. Ce procédé, fonctionnant au chlore et/ou au permanganate de potassium, dépendant d'oxydants chimiques pour contrôler le Mn est peu réactif fasse à une variation de la concentration en Fe et en Mn à l'eau brute (démarrage d'un nouveau puits etc) pouvant mener à un surdosage

(eau rose, hausse des sous-produits de désinfection) ou à un sous-dosage (enlèvement partiel du Mn seulement). Ce procédé est donc peu fonctionnel dans des cas où il y a des fortes variations sur des courtes périodes de temps sur la demande en eau (sans réserve) ou sans personnel de contrôle (systèmes résidentiels) (Di Battista et al., 2024).

L'oxydation du Mn(II) peut aussi avoir lieu grâce à l'oxygène, injecté à l'aide d'air avant une étape de filtration. Tout comme pour le chlore, cette étape est cinétiquement limitée aux pH habituels de l'eau souterraine et nécessite une catalyse pour accélérer la réaction. Cette catalyse est connue pour avoir lieu biologiquement et/ou par certains dépôts de MnOx. Ce procédé repose sur le développement d'un biofilm bactérien et d'un recouvrement du média par un type spécifique de MnOx qui participent au fonctionnement de la biofiltration. La suite de cette revue de la littérature s'intéressera dans un premier temps à décrire le fonctionnement général de la biofiltration, puis abordera le rôle des microorganismes puis du média dans l'enlèvement du Mn.

En Amérique du Nord, le contrôle du Fe et du Mn se fait le plus souvent par oxydation catalytique à l'aide de chlore alors que la biofiltration est plus répandue en Europe, surtout l'Europe du Nord, moins encline à ajouter du chlore lors du traitement des eaux souterraines pas contaminées (microbiologiquement). Le premier traitement du Fe et du Mn par biofiltration au Québec a été installée à Waterloo en 2001.

2.2 Principes généraux de la biofiltration

Cette partie vise à décrire le fonctionnent du procédé de biofiltration d'un point de vue d'ingénierie et à identifier les limites des pratiques actuelles.

2.2.1 Le fonctionnement d'un biofiltre pour l'enlèvement du Mn

La biofiltration consiste en une première étape d'aération suivi du passage de l'eau souterraine au travers d'un filtre contenant un média filtrant qui va participer à retirer les contaminants présents dans l'eau. Les biofiltres sont alimentés par le haut (« downflow ») alors que les lavages sont effectués dans le sens inverse de l'écoulement (rétro-lavages) en fonction de la perte de charge, des performances d'enlèvement ou de la durée du cycle. Par opposition à la filtration lente biologique des eaux de surface (enlèvement de la couleur, de la matière organique etc.), qualifiée de filtration lente en raison du faible taux de filtration (v_f = 0.1 à 0.4 m/h), la biofiltration de l'eau souterraine (enlèvement de contaminants inorganiques) est qualifiée de biofiltration rapide, avec des taux de

filtration les plus souvent compris entre 5 et 10.5 m/h (en Europe du Nord) qui correspondent aux taux de filtration utilisés pour la filtration rapide des eaux de surface (5 m/h pour un filtre monocouche et 10 m/h pour un bicouche). La filtration biologique peut être réalisée dans des filtres gravitaires ou sous pression. Au Québec, le Guide de conception des installations de production d'eau potable (MELCCFP, 2025) autorise l'utilisation de la biofiltration entre 15 et 50 m/h correspondant aussi à ce qui a été validé par le Bureau de Normalisation du Québec pour la fiche de développement de technologie accordée à Véolia (BNQ, 2023). Au Québec, le média filtrant utilisé dans le biofiltre correspond à du sable (d_{10} = 0.95 mm), dans certains cas (concentration en Fe élevée), il est possible d'ajouter une étape de préfiltration dans un biofiltre ayant un média filtrant plus grossier (sable, d_{10} = 1.35mm). La littérature scientifique a aussi fait état d'autres types de filtres pour la biofiltration des eaux souterraines en particulier avec l'étude de filtres bicouche permettant de mieux répartir l'encrassement du média et donc diminuer la perte de charge sans nécessité l'utilisation de deux unités de filtration (Corbera-Rubio et al., 2023; Boersma et al., 2025) ou l'utilisation de matériaux pouvant piéger des bactéries (Therdkiattikul et al., 2023).

Pour l'enlèvement du Mn, le média filtrant va (i) supporter le développement et la croissance d'un biofilm bactérien, (ii) retenir les particules présentes dans l'eau, (iii) adsorber sur sa surface une partie du Mn présent dans l'eau, (iv) servir de support au développement d'une couche de MnOx pouvant adsorber du Mn(II) et catalyser son oxydation en MnOx. Deux mécanismes de régénération des capacités d'adsorption du média vont se mettre en place : un premier directement lié au biofilm bactérien qui correspond à l'oxydation biocatalyque du Mn(II)sorbé en Mn(III)/Mn(IV) qui formera ainsi des MnOx solide qui seront retenus dans le filtre sous forme de fines particules ou qui vont recouvrir le média du filtre en développant alors la surface réactive de ce dernier; ce mécanisme sera abordé en détails dans la partie 3 de cette revue de la littérature. Le second mécanisme qui se met en place correspond à l'oxydation autocatalytique du Mn(II)sorbé en Mn(III)/Mn(IV) par l'oxygène dissout catalysée par les MnOx préalablement formés (enlèvement en phase hétérogène) : il s'agit alors d'auto-régénération du média (Bruins, Petrusevski, et al., 2015a; Dangeti et al., 2020). Ce dernier mécanisme sera discuté dans la partie 4 de cette revue de la littérature.

L'enlèvement du Mn(II) par biofiltration est, comme tous les procédés de traitement de l'eau, influencé par les caractéristiques physico-chimiques de l'eau (température, pH, potentiel d'oxydoréduction...). La température va influencer la cinétique d'enlèvement du Mn mais aussi

influencer les équilibres thermodynamiques reliées à l'oxydation du Mn(II) et la stabilité des MnOx que le pH et l'ORP et régissent mais donc la présence de microorganisme peut modifier (Manceau et al., 2004; Toner et al., 2005). L'étape d'oxygénation de l'eau souterraine participe à l'augmentation de l'ORP tout en pouvant aussi augmenter le pH en participant au dégazage du CO_2 présent dans l'eau souterraine. L'augmentation de l'ORP s'accompagne de l'oxydation des composés qui sont sous formes réduites dont l'ORP du couple oxydant/réducteur est plus faible que celle nécessaire pour l'oxydation du Mn(II) en MnOx, une échelle des principaux composés présents sous formes réduits est présentée sur la Figure 2.2. La présence de ces composés va donc interférer avec l'enlèvement du Mn(II) dans le biofiltre et augmenter la quantité minimale d'oxygène nécessaire (stœchiométrique) pour réaliser l'enlèvement des contaminants, selon les ratios présentés dans le Tableau 2.3.

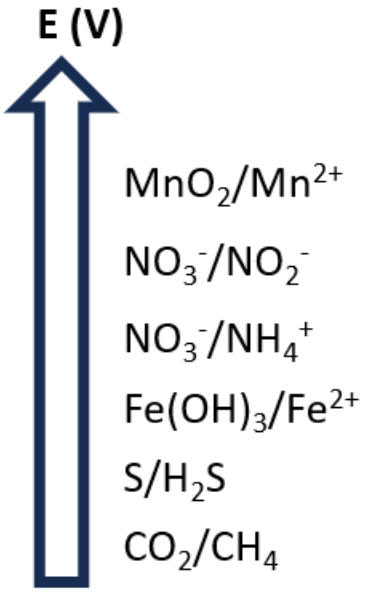


Figure 2.2 : Échelle des potentiels d'oxydoréduction des principaux contaminants influençant la biofiltration du Mn dans l'eau souterraine

Tableau 2.3 : Évaluation des concentrations des contaminants impactant l'enlèvement du Mn et quantité stœchiométrique d'oxygène nécessaire pour les oxydes.

Contaminants	Quantité stœchiométrique d'oxygène nécessaire	Concentration médiane (min – max) dans les eaux souterraines du Québec (mg/L)[1]
CH_4[2]	4.0 mg O_2/mg CH_4	0.4 (0.05 – 39, n = 27)
H_2S[2]	1.9 mg O_2/mg H_2S	0.03 (0.02 – 3.52, n = 18)
Fe dissous	0.14 mg O_2/mg Fe	0.105 (0.002 – 127, n =114)
NH_4^+	4.6 mg O_2/mg NH_3-N	0.135 (0.03 – 38, n = 46)
Mn dissous	0.29 mg O_2/mg Mn	0.041 (0.0002 – 4685, n = 124)[3]

[1] Les données proviennent du réseau de suivi des eaux souterraines du Québec (MELCCFP, 2023), dans le cas du NH_4^+, l'unité est en mg NH_3-N/L.

[2] Ces contaminants peuvent être retirés simplement à l'aide d'une étape d'aération appropriée et donc ne pas entrainer une demande en oxygène

[3] La concentration maximale rapportée (Saint-Pamphile) est trop haute pour être représentative des concentrations attendues au Québec surtout que la valeur mesurée en 2010 sur le même puits était de 3.2 mg/L

La présence de certains des composés réduits va nécessiter leurs enlèvements préalables avant de pouvoir réaliser l'enlèvement du Mn(II), il est alors possible de parler d'enlèvement séquentiel. Dans un premier temps, l'oxygénation d'une eau souterraine (anoxique ou faiblement concentrée en oxygène dissous) va entrainer le dégazage du dioxyde de carbone, du méthane et des sulfures vers l'atmosphère (si le dégazage est possible, c'est-à-dire dans le cas des filtres gravitaires en surface libre et les filtres sous pression ayant un purgeur d'air fonctionnel, i.e. non encrassé). Le dégazage de ces gaz dissous a principalement lieu dans la colonne d'eau au-dessus du média filtrant dans le biofiltre. Ensuite, le Fe(II) présent va pouvoir être retiré selon trois mécanismes (Tekerlekopoulou et al., 2013) : (i) oxydation en phase homogène ayant lieu avec l'oxygène dissous et formant (dans les pH de fonctionnement) des hydroxydes de fer ($Fe(OH)_3$) qui seront retenus en surface et dans le filtre sous la forme de flocs orangés (de Vet et al., 2009; van Beek et al., 2015; Breda et al., 2016), (ii) oxydation en phase hétérogène qui correspond à l'adsorption du Fe(II) sur les sites d'adsorption du média et son oxydation subséquente par l'oxygène pour former une couche

d'oxyhydroxydes de fer recouvrant le média et (iii) un enlèvement biologique qui correspond à la concentration de Fe(II) dans la matrice extracellulaire des bactéries (à l'aide de substances polymériques extracellulaires (EPS) tels que les sidérophores, par exemple) puis en catalysant l'oxydation de ce dernier par l'oxygène à l'aide d'enzymes ou en modifiant localement les conditions redox (pH et ORP) local facilitant son oxydation (Emerson et al., 2010; Emerson & De Vet, 2015; Jianzhi Huang et al., 2021). L'enlèvement du Fe(II) débute dans la colonne d'eau (uniquement oxydation homogène) et dans la partie supérieure du média (dépendamment de la concentration de fer à retirer). Il a été montré que l'enlèvement du Fe(II) est nécessaire avant la réalisation de l'enlèvement de l'azote ammoniacal et du Mn(II) qui ont lieu simultanément dans les couches plus profondes du média (van Beek et al., 2012; Tekerlekopoulou et al., 2013; Corbera-Rubio et al., 2023; Kruisdijk et al., 2026). L'azote ammoniacal est retiré principalement par nitrification biologique à l'aide d'une population de bactéries nitrifiantes présentes dans le biofilm (de Vet et al., 2011). Tandis que le Mn(II) comme le fer peut être retiré par (i) oxydation en phase homogène (négligeable si pH < 8.6 (Stumm & Morgan, 1996)), (ii) oxydation en phase hétérogène grâce à l'effet catalyseur des MnOx et (iii) par catalyse biologique ; les mécanismes d'enlèvement du Mn seront discutés en détails dans les prochaines sections de cette revue de la littérature. Ainsi, le biofiltre fonctionne comme un réacteur stratifié, dans lequel les réactions d'oxydation et de biotransformation se distribuent le long de la hauteur du média en fonction de la demande en oxygène, de la cinétique des réactions et de la maturité du biofilm.

Alors que thermodynamiquement, l'oxydation des composés devrait se réaliser de manière séquentielle dans l'ordre d'augmentation de l'ORP, il a été démontré qu'une partie de l'enlèvement du Mn(II) pouvait se réaliser en même temps ou avant que celui de l'azote ammoniacal ne soit complété malgré l'ordre croissant des ORP (Corbera-Rubio et al., 2023; Kruisdijk et al., 2026), mais que l'enlèvement du Fe devait toujours être réalisé avant (Corbera-Rubio et al., 2023). Il est possible de relier cela au fait que le Mn(II) subit dans un premier temps une étape d'adsorption avant d'être oxydé et que le biofilm tout comme les oxydes de Mn sont connus pour modifier leur micro-environnement redox (Manceau et al., 2004; Toner et al., 2005). Ces remarques sont corroborées par des observations réalisées sur différents biofiltres dans lesquels les MnOx répertoriés dans le recouvrement ne correspondaient pas à ceux prédits thermodynamiquement (Earle et al., 2021). Le recouvrement en MnOx majoritairement retrouvé dans les biofiltres correspond à de la birnessite (δ-MnO_2) formé biologiquement et/ou de manière abiotique en

fonction de l'âge du biofiltre (Bruins, Petrusevski, et al., 2015a). Ces observations montrent que le fonctionnement réel des biofiltres s'écarte des prédictions purement thermodynamiques, rendant difficile l'utilisation de critères simples de dimensionnement basés uniquement sur des considérations physico-chimiques (pH, ORP et stœchiométrie).

Pour maintenir des performances optimales et éviter la formation de chemins préférentiels, un lavage des unités de biofiltration est réalisé. Cette étape permet d'évacuer une partie des contaminants (en particulier les flocs) s'étant accumulés à l'intérieur du média lors du cycles de filtration et entrainant une augmentation de la perte de charge (Haukelidsaeter et al., 2024; Boersma et al., 2025). En particulier, la réalisation d'un bilan de masse lors du démarrage d'un biofiltre a montré que le Mn s'accumulait sur le média et que le lavage des filtres avait une efficacité de proche de 0% pour l'évacuer dans les eaux de rétro-lavages alors que plus de 80% du fer était évacué dans les eaux de lavage du biofiltre (Breda et al., 2016). Cela permet de valider que la perte de charge est principalement causée par la formation de flocs de Fe à la surface et dans la partie supérieure du média. Bien sûr, les flocs de Fe retirés lors du lavage ne sont pas seulement reliés à un enlèvement homogène du Fe mais sont aussi reliés aux autres types d'enlèvements comme le montre la présence de bactéries oxydant le Fe (FeOB) dans les eaux de lavage (Haukelidsaeter et al., 2024; Boersma et al., 2025). Cependant, lors du lavage, les différentes couches de média homogène vont être brassées les unes avec les autres entrainant une homogénéisation des couches de média présent et modifiant la stratification d'enlèvement (surtout biologique) du média et du biofilm (Ramsay et al., 2020; Haukelidsaeter et al., 2024; Boersma et al., 2025). Cela peut entrainer dans le cas des filtres réalisant dans le même média l'enlèvement du Fe(II) et du Mn(II) une diminution d'efficacité du biofiltre en mélangeant les biofilms spécialisés dans l'enlèvement du Fe(II) et ceux spécialisés dans l'enlèvement de l'azote ammoniacal et du Mn(II) étant donné que la présence de Fe(II) ralentit l'enlèvement de ces contaminants (Kruisdijk et al., 2024). Cette stratification spatiale et temporelle constitue un point clé pour interpréter les performances, comprendre la variabilité observée sur le terrain et définir des critères de dimensionnement adaptés.

2.2.2 La temporalité de fonctionnement d'un biofiltre

Le fonctionnement général de l'enlèvement du Mn par biofiltration repose sur la présence d'un biofilm et le développement d'une couche réactive de MnOx recouvrant le média filtrant. Leur développement nécessite une période de démarrage puis une période de maturation. La Figure 2.3

présente les différentes périodes de fonctionnement d'un biofiltre pour l'enlèvement du Mn. L'étape de démarrage, qui se caractérise par un enlèvement partiel du Mn, participe au développement d'un biofilm adapté à la source d'eau et la formation d'un recouvrement partiel et biologique du média. Cette période, peut durer de quelques semaines à plus d'un an et est une étape critique dans la mise en fonctionnement d'un biofiltre et dépend directement de l'eau brute (Tekerlekopoulou et al., 2013; Bruins, Petrusevski, et al., 2015b). Les différentes méthodes permettant d'accélérer le démarrage d'un biofiltre ont été très largement étudiés et la partie suivante de cette section y est dédiée.

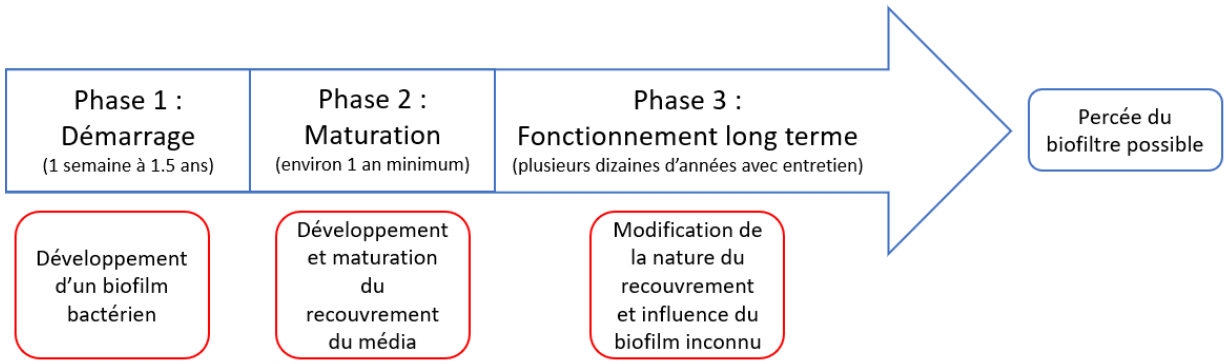


Figure 2.3 : Temporalité liée au fonctionnement d'un biofiltre pour l'abattement du Mn de son démarrage à la percée possible

L'étape de maturation, qu'il est possible de décrire par l'évolution du recouvrement de MnOx majoritairement biologique vers un recouvrement majoritairement abiotique (déterminé par analyse de résonance paramagnétique électronique (EPR)) qui se traduit par une diminution (relative) de l'enlèvement du Mn de manière biologique et une augmentation de l'enlèvement physico-chimique du Mn causé par une augmentation de la surface de recouvrement du média par des MnOx augmentant ainsi la quantité de sites réactifs permettant un enlèvement abiotique. Cette étape de maturation est d'une durée approximative d'un an (Bruins, Petrusevski, et al., 2015a).

Il a été remarqué que la réactivité du média était modifiée avec le temps de fonctionnement d'un biofiltre, en particulier avec une augmentation de la capacité d'adsorption entre un média de 3 ans et un média de 15 ans (Sahabi et al., 2009). Mais aussi une perte de 20 à 40% des performances d'enlèvement du Mn après 11 ans d'opérations d'un biofiltre a été rapportée (Haukelidsaeter et al., 2023), indiquant que le fonctionnement à long terme d'un biofiltre doit être compris afin de prévoir comment ce dernier va évoluer lors de son utilisation à long terme. En particulier, la biofiltration

est décrite comme un procédé biologique (Mouchet, 1992), cependant des études récentes suggèrent que l'enlèvement du Mn(II) dans un biofiltre mature est principalement abiotique (Breda, Søborg, et al., 2019; Yang et al., 2020). Cela est confirmé par une corrélation négative entre la concentration en Mn à l'affluent et le nombre de copies des gènes codant pour les enzymes reliées à l'oxydation du Mn (MoxA et MopA) (Keithley et al., 2023) et l'absence de détection de l'expression de protéines reliées à l'oxydation du Mn (Corbera-Rubio et al., 2023). Cependant, il n'existe que peu d'informations sur le fonctionnement global d'un biofiltre après plusieurs années de filtration permettant de comprendre comment le biofiltre va fonctionner et évoluer pendant la majorité de son utilisation.

La suite de cette revue de la littérature présentera les différentes méthodes de démarrage d'un biofiltre et abordera les méthodes de dimensionnement utilisées actuellement puis discutera des connaissances sur la microbiologie du Mn appliquée à un biofiltre puis sur l'évolution du recouvrement des MnOx permettant ainsi de mettre en évidence comment ces connaissances permettent de mieux comprendre comment fonctionne un biofiltre.

2.2.3 Le démarrage d'un biofiltre

La période de démarrage d'un biofiltre (pour l'enlèvement du Fe, de l'azote ammoniacal et du Mn) a été, dans la littérature, découpée en cinq périodes (présentée sur la Figure 2.4) consécutives dont la dernière correspond au début de l'abattement du Mn, qu'il est possible d'accélérer en ajoutant des oxydes de Mn dans le média filtrant (Ramsay et al., 2018; Haukelidsaeter et al., 2025). Cette dernière conclusion est soutenue par l'étude de l'influence de différents média filtrants sur la durée de la période de démarrage : l'utilisation d'un quartz recouvert de MnOx (provenant d'un biofiltre en activité) ou de MnOx permet d'obtenir un enlèvement du Mn dès le démarrage tandis que pour d'autres média sans MnOx, la durée de démarrage a été comprise entre 50 et 70 jours (Breda et al., 2017). En plus de la présence de MnOx sur le média, le type de média peut affecter la période de démarrage du biofiltre. Alors qu'il n'y a pas d'influence entre du quartz, du carbonate de calcium ou des anneaux de polystyrène (Breda et al., 2017) ou entre de la silice, de la pierre ponce et de l'anthracite (Araya-Obando et al., 2021) ; il a été rapporté que l'utilisation de charbon actif en grain (CAG) permet d'accélérer le démarrage par rapport à du sable ou de l'anthracite. Cela a été attribué à la capacité au CAG d'adsorber du Mn dès le départ du filtre qui va par la suite favoriser le développement de l'enlèvement biologique et physico-chimique (Arora et al., 2025).

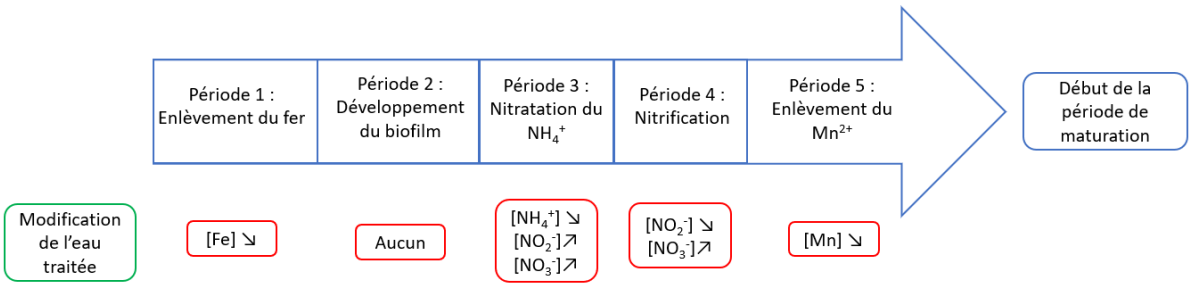


Figure 2.4 : Temporalité liée au démarrage d'un biofiltre avec mise en évidence des modifications à l'eau traitée

Autre que la présence de MnOx dans le média, le type de média (pour une même eau souterraine) influence peu la durée du démarrage, comme cela l'a aussi été observé en comparant de la silice, de la pierre ponce et de l'anthracite pour des eaux tropicales (Araya-Obando et al., 2021).

La réduction du temps de démarrage d'un biofiltre peut se faire par l'inoculation de matériels provenant d'un ou plusieurs biofiltres en activité : à l'aide des boues de rétro-lavages ou par l'utilisation de média filtrants comme indiqué précédemment. Une comparaison de ces différentes méthodes est présentée dans le Tableau 2.4. Les filtres R1 et R4 sont considérés comme des témoins car aucun des deux n'est inoculé avec du matériel provenant de biofiltres réalisant l'abattement du Mn. Cependant, il ressort particulièrement que l'inoculation par l'utilisation de média filtrant mature est la méthode permettant de réduire au maximum le temps de démarrage du biofiltre. Cette conclusion est à mettre en relation avec le type d'abattement qui se développe dans un biofiltre lors de son démarrage. En effet, si on considère un filtre sans inoculation, la première étape correspond à la colonisation du biofiltre (en particulier le haut du filtre) par des bactéries provenant directement de l'eau brute (Albers et al., 2014; Breda et al., 2017; Breda, Søborg, et al., 2019; Araya-Obando et al., 2021). Après la mise en place d'un enlèvement du Fe et de l'azote ammoniacal, ces bactéries vont démarrer l'oxydation du Mn afin de former des MnOx (Bruins, Petrusevski, et al., 2015b; Ramsay et al., 2018; Araya-Obando et al., 2021). Lorsque ce solide est présent dans le filtre, un enlèvement physico-chimique va se mettre en place et compléter l'abattement biologique provenant du biofilm. Lorsque le biofiltre est inoculé à l'aide de média mature, les MnOx sont alors introduits dès le démarrage du biofiltre et participe directement au contrôle du Mn et il en résulte une augmentation du recouvrement du média par du Mn. Il devient alors possible de définir la période de démarrage du biofiltre comme étant le temps nécessaire à

l'apparition d'un recouvrement réactif du média par des MnOx afin de compléter l'abattement biologique par de l'abattement physico-chimique. Cette dernière considération permet d'expliquer le démarrage plus rapide d'un biofiltre lorsque ce dernier est inoculé par du média mature plutôt qu'avec des eaux de lavages car ces dernières apportent des MnOx mais sous forme de fines particules qui seront enlevées lors des rétro-lavages en consommant une partie du Mn donc en limitant le recouvrement du média filtrant (Breda et al., 2016). Cependant, ce type d'inoculation dépend de la présence d'un biofiltre fonctionnel et pouvant fournir du média colonisé ou au moins des eaux de lavage à une nouvelle installation ; et ce n'est pas toujours le cas, surtout dans des régions reculées. Il est aussi possible de réaliser l'inoculation d'un biofiltre à l'aide d'une souche pure de MnOB cultivable afin d'accélérer le démarrage du biofiltre, si les autorités réglementaires le permettent. L'inoculation à l'aide (i) de souches pures isolées (*Aeromonas* et *Stenotrophomonas*) provenant directement de l'eau souterraine étudiée (Calderón-Tovar et al., 2020) ou (ii) de bactéries connues pour réaliser l'oxydation du Mn (*Pseudomonas putida*) ont été testés et le démarrage a pris moins de 48h avec un abattement complet dans les 16 premiers centimètres (McKee et al., 2016). Cette méthode reste cependant, plus sensible à un surlavage ou à une déstabilisation des souches de bactéries pas forcément adaptées aux conditions de fonctionnement du biofiltre sur du long terme et ayant une plus faible résilience par rapport à un biofilm complet. Une autorisation pourrait également être requise selon les juridictions locales.

Tableau 2.4 : Présentation des différentes méthodes d'inoculation étudiées.

Méthode d'inoculation	Temps de démarrage nécessaire	Enlèvement de manganèse obtenu	Diamètre de la colonne (cm)	Épaisseur du milieu filtrant (cm)	Référence
R1 : Sans inoculation	41 jours	83%	30	100	(Breda, Søborg, et al., 2019)
R2 : Média filtrant mature (20%)	25 jours	83%	30	100	(Breda, Søborg, et al., 2019)
R3 : Média filtrant mature (30%)	Enlèvement constant	95.4%	Inconnu	120	(Li et al., 2013)
R4 : Boues nitrifiantes de rétro-lavages	>51 jours	0% au 51ème jour	10	35	(Cai et al., 2015)
R5 : Boues nitrifiantes et Fe/Mn oxydantes de rétro-lavages	38 jours	94%	10	35	(Cai et al., 2015)
R6 : Boues nitrifiantes puis Fe/Mn oxydantes de rétro-lavages	30 jours	94%	10	35	(Cai et al., 2015)

La modification des conditions initiales de l'eau brute a aussi été testée dans le but de réduire la durée de la période de démarrage. L'augmentation de la température ou de la concentration en substrat n'a pas montré une accélération de l'abattement du Mn mais seulement de l'azote ammoniacal; la durée nécessaire pour réaliser l'abattement du Mn n'a pas été modifiée indiquant la faible importance de ces paramètres lors du démarrage du biofiltre (Etcheberry et al., 2021). L'ajout de la soude (NaOH) ou du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) permettant de simuler un stress oxydatif chez les bactéries vont retarder le développement du microbiome adapté aux conditions du biofiltre, et ne modifie pas quantitativement le recouvrement du média par des MnOx, mais augmente la part d'oxydation en phase homogène c'est-à-dire sans intervention du média ni du biofilm (McCormick et al., 2021).

Le démarrage d'un biofiltre peut être accéléré par l'ajout de média mature ou au moins recouvert d'oxydes de Mn lorsque cela est possible, sinon l'utilisation de boues de rétro-lavages reste une solution viable bien que moins efficace. L'utilisation de CAG a la place du sable traditionnel permet aussi de faciliter le démarrage du biofiltre (McCormick et al., 2021). Les modifications de

l'eau brute n'ont pour l'instant pas montré d'effets prometteurs pour l'accélération de la période de démarrage.

Pour suivre le démarrage d'un biofiltre pour l'enlèvement du Mn, il est bien sûr nécessaire de suivre la concentration du Mn (et des contaminants associés), mais il a aussi été suggéré que la présence de birnessite soit un indicateur que le biofiltre a effectivement démarré (Dangeti et al., 2020), bien que cela reste complexe à mettre en place expérimentalement. En effet, la birnessite est un solide faiblement cristallisé ayant que peu ou pas de signal détectable par diffraction des rayons X (XRD) traditionnels, et dont la phase est modifiée par l'analyse par spectroscopie Raman (Post et al., 2021) laissant seulement des méthodes utilisant un synchrotron (diffraction des rayons X à l'aide d'un rayonnement synchrotron (SR-XRD), Spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X (XANES) et Structure fine étendue d'absorption des rayons X (EXAFS)) pour valider sa présence (Ducret et al., 2025). Le suivi de l'adénosine triphosphate (ATP), plus simple, a aussi été proposé comme méthode de suivi du démarrage du biofiltre (Arora et al., 2025), qui lui peut être réalisé directement sur le terrain.

2.2.4 Critères de dimensionnement de la biofiltration

Il n'existe actuellement aucun consensus sur des critères permettant de réaliser le dimensionnement d'une unité de biofiltration. Cependant, les biofiltres installés au Québec (validés par la BNQ) sont basés sur les travaux réalisés en France par M. Pierre Mouchet et publiés en 1992 qui ont ensuite été intégrés dans le Memento de l'eau de Degrémont (Mouchet, 1992; Degrémont, 2016). Mouchet a étudié la conversion de procédés originairement physico-chimiques vers une filtration biologique utilisant deux filtres en série (le premier à haute vitesse – jusqu'à 40 m/h, réalisant l'enlèvement du fer, et le deuxième à vitesse plus faible ou similaire – jusqu'à 35 m/h, pour l'enlèvement du Mn). Un récapitulatif comparatif des critères utilisés au Québec et ceux proposés par Mouchet (1992) est présenté dans le Tableau 2.5. Bien que ces travaux d'ingénieries ont été réalisés avec l'hypothèse principale qu'il s'agit de filtration biologique, ils proposent des charges surfaciques maximales par cycle comme critères de dimensionnement sans discussion sur la hauteur de média nécessaire, une approche contradictoire avec un procédé biologique dont le dimensionnement est normalement basé sur un temps de contact minimum (relié à la température) pour réaliser la cinétique de réaction. Ces travaux et les critères de dimensionnement associés reposent sur des

expériences opérationnelles, mais n'intègrent pas explicitement les mécanismes d'enlèvement des contaminants comme base formalisée pour le dimensionnement du procédé.

Cette approche empirique se retrouve également dans une étude statistique réalisée sur plus de 100 procédés de biofiltration en Europe du Nord qui a été utilisée pour déterminer les facteurs influençant (positivement ou négativement) l'enlèvement du Mn par biofiltration (Bruins et al., 2014). Un résumé des paramètres rapportés comme influençant la biofiltration est proposée dans le Tableau 2.5. Les principaux critères reliés à un enlèvement du Mn selon Bruins et al. (2014) sont :

- Enlèvement de l'azote ammoniacal (NH_4^+) > 85% ;
- Charge surfacique en fer par cycle < 2.7 kg Fe/m^2 ;
- pH à l'eau filtrée > 7.1 ;
- Taux de filtration < 10.5 m/h ;
- Temps de contact en fût vide > 11.5 min ;
- Concentration en oxygène dissous à l'eau filtrée > 1 mg/L

De manière intéressante, cette étude a aussi comparé les résultats obtenus entre des biofiltres à gravité par rapport à des biofiltres sous pression (fonctionnant de 2 à 18 m/h). Les auteurs ont remarqué qu'aucun des biofiltres sous pression ne permettait d'atteindre un niveau d'enlèvement du Mn suffisant (probablement causé par des problématiques de faibles dégazages). Cette étude reste cependant limitée car elle ne considère pas des facteurs importants comme la température par exemple qui influence fortement les cinétiques de réaction comme celle de la nitrification (Andersson et al., 2001) qui est soulevée comme nécessaire à au moins 85% dans cette étude. En plus de cela, cette étude considère uniquement le pourcentage d'abattement du Mn sans prendre en compte la concentration initiale, ni celle à l'effluent qui sont pourtant des paramètres importants pour décrire si un procédé fonctionne ou pas. En effet, un abattement de 80% du Mn est considéré comme suffisant mais entrainerait une concentration à l'effluent de 0.2 mg/L si la concentration à l'affluent était de 1 mg/L.

Depuis les essais réalisés par Mouchet (1992), il a été possible de recenser une seule étude publiée étudiant la biofiltration du Mn à haute vitesse. Cette étude a conclu qu'une augmentation de la vitesse de filtration diminuait la constante cinétique apparente du Mn de 5.1 h^{-1} à 2.9 h^{-1} lors d'une augmentation de la vitesse de filtration de 11 à 24 m/h selon l'équation 2.1 (Štembal et al., 2005).

En extrapolant ces données à 50 m/h, il est possible de supposer qu'un biofiltre de 2m alimenté par de l'eau souterraine contenant du Fe et de l'azote ammoniacal (tel qu'étudié par Štembal et al. (2005)) et une concentration en Mn de 0.57 mg/L permettrait d'obtenir une concentration en sortie de 0.02 mg/L, respectant ainsi l'objectif de traitement fixé au Québec, mais cela n'a jamais été prouvé dans la littérature.

$$\ln\left(\frac{C_{Mn}}{C_{Mn,0}}\right) = -\left(\frac{30.2}{{v_f}^{0.74}}\right)H \tag{2.1}$$

Avec H la hauteur du média en m et v_f le taux de filtration en m/h ; les concentrations sont exprimées en mg/L.

Les mécanismes globaux décrivant l'enlèvement des contaminants (oxydation homogène, hétérogène, catalyse biologique) ont été pris partiellement en considération lors du développement des modèles couplant des équilibres géochimiques implémentés sous PHREEQC (Parkhurst & Appelo, 2021) à des équations de transport réactif. Ces approches reposent sur une représentation du système comme une succession d'un réacteur parfaitement mélangé pour la colonne d'eau sus-jacente, suivie d'un milieu poreux modélisé à l'aide des équations d'advection–dispersion–réaction dans le média filtrant. Dans ce cadre, Vries et al. (2017) ont proposé un modèle visant à prédire l'efficacité d'enlèvement du fer et du manganèse dans des filtres rapides à sable, en intégrant des cinétiques d'oxydation homogène et hétérogène ajustées sur des données expérimentales. Bien que ce modèle permette de reproduire correctement les profils de concentration observés dans les gammes de vitesses étudiées (4.4 à 18.2 m/h), ce dernier décrit l'enlèvement du Mn(II) dans le filtre à l'aide de multiples paramètres dépendant spécifiquement du site. En particulier, il est possible de relever un facteur 100 entre les constantes cinétiques d'enlèvement hétérogène du Mn dans le sable entre le procédé de l'usine de De Punt ($k_{het,Mn} = 2.4*10^{-4}(mol.L)^{-1}sec^{-1}$, $v_f = 4.4$ m/h, âge : 23 mois) et l'usine de Holten ($k_{het,Mn} = 2.4*10^{-6}(mol.L)^{-1}sec^{-1}$, $v_f = 18.2$ m/h, âge : 6 mois). Alors qu'un facteur est utilisé pour prendre en compte l'âge du média et le type d'oxydes formés (masse de MnOx formé, par modélisation géochimique), aucun facteur n'est utilisé pour prendre en compte l'effet du transfert de masse qui pourtant est un facteur important du dimensionnement (Mouchet, 1992; Bruins et al., 2014).

Un modèle développé plus récemment et prenant en compte cette fois ci la nitrification, a été validée sur des données provenant de six biofiltres (3 monocouches et 3 bicouches) fonctionnant à

des vitesses allant de 4.8 à 10 m/h (Kruisdijk et al., 2024). Dans ce modèle, l'oxydation homogène du Mn(II) n'a pas été prise en compte (car négligeable à un pH < 8.6 (Stumm & Morgan, 1996)), alors que l'oxydation hétérogène utilise la pression partielle en oxygène et un paramètre de concentration en Mn adsorbé ([Mn(II) ads]) qui est un paramètre d'ajustement du modèle. Comme pour le modèle précédent, aucun facteur n'est utilisé pour prendre en compte l'impact du transfert de masse sur la cinétique alors que Štembal et al. (2005) a démontré son influence dans les constantes cinétiques calculées expérimentalement. Cette influence a été prise en compte dans les modèles dans d'autres termes d'ajustement empêchant la compréhension de l'impact de ce facteur important sur les performances des unités de biofiltration. Ces observations suggèrent que l'influence du transfert de masse (directement relié à la vitesse de filtration) est intégrée de manière implicite dans les paramètres d'ajustement des modèles existants, limitant leur capacité prédictive hors des conditions de calibration et empêchant une compréhension mécanistique de son rôle dans l'enlèvement du manganèse.

Ces constats illustrent que les critères actuellement utilisés pour le dimensionnement de la biofiltration du manganèse reposent majoritairement sur des indicateurs empiriques, contradictoire les uns avec les autres, sans lien explicite avec la cinétique d'enlèvement du Mn ni avec son évolution dans le temps et la profondeur du média. Ces limites soulignent que le dimensionnement de la biofiltration ne peut être dissocié d'une compréhension générale des mécanismes reliés à l'enlèvement du manganèse.

Tableau 2.5 : Comparaison des recommandations rapportées dans la littérature sur les différents facteurs influençant l'enlèvement du Mn(II) par biofiltration

Facteur	**Valeurs rapportées dans la littérature**	**Effet rapporté sur l'enlèvement du Mn(II)**	**Couplages probables entre paramètres**	**Limites et contradictions identifiées**
Concentration en oxygène dissous	2 à 11 mg/L[2] ; > 1 mg/L[3]	Positive[3]	Autres contaminants à oxyder	Il a été montré qu'une concentration en oxygène dissous de l'ordre de 0.5 mg/L pouvait être suffisante même en présence d'azote ammoniacal (Kruisdijk et al., 2026)
pH	7 à 8[2] ; > 7.1[3]	Positive[3]	Bicarbonate, calcium, gaz dissous présent	Des tests pilotes ont été fait à des pH < 7 et ont montré de bons résultats en absence d'autres contaminants que le Mn (Burger et al., 2008; Ducret & Barbeau, 2024a) À pH > 8.6 un enlèvement en phase homogène du Mn serait possible (Stumm & Morgan, 1996)
Concentration en azote ammoniacal	< 2 mg N/L[1,2,3] (Gouzinis et al., 1998)	Négative	Production de NO_2^- ; Prolifération d'un biofilm nitrifiant	Les bactéries nitrifiantes sont rapportées comme pouvant réaliser l'oxydation du Mn(II) mais à faible gain d'énergie (Vandenabeele et al., 1995) ; Baisse locale du pH lors de la nitrification(Stumm & Morgan, 1996); Production de ligands organiques pouvant stabiliser Mn(II) et limiter son adsorption (Vandenabeele et al., 1995)
Concentration en phosphate	N.D.	Négative	N.D.	Il est supposé que la présence de phosphate va diminuer l'adsorption du Mn(II) sur le média en formant un complexe avec ce dernier[3] (Jones, Oldham, et al., 2019)
Enlèvement de l'azote ammoniacal	> 85%[3]	Positive	Concentration en azote ammoniacal à l'influent ; Production de NO_2^- ; Prolifération d'un biofilm nitrifiant	

Tableau 2.5 (suite)

Facteur	**Valeurs rapportées dans la littérature**	**Effet rapporté sur l'enlèvement du Mn(II)**	**Couplages probables entre paramètres**	**Limites et contradictions identifiées**
Charge volumique ou surfacique en fer pendant un cycle	1 à 5 kg/m^2/cycle[1] ; 2 à 4 kg/m^3/cycle[2] ; < 2.7 kg/m^2/cycle[3]	Influence négative sur le procédé[3]	Concentration en Fe(II) à l'influent ; Durée de cycle	Paramètre directement relié à la durée du cycle ; Selon ce critère, il est possible de traiter une très grande charge en contaminant à haute vitesse sur une courte durée de cycle ; Paramètre supposant adsorption et régénération complète lors des lavages
Charge volumique ou surfacique en manganèse pendant un cycle	1 à 5 kg/m^2/cycle[1] ; 1 à 3 kg/m^3/cycle[2]	N.D.	Concentration en Mn(II) à l'influent ; Durée de cycle	
Taux de filtration	< 50 m/h[1,2] ; < 10.5 m/h[3] ; Entre 15 et 50 m/h (MELCCFP, 2025)	Augmente la capacité de rétention en Fe du média[1] ; Influence négative sur le procédé[3]	TCFV ; Hauteur de média	
Temps de contact en fût vide (TCFV)	> 11.5 min[3]	Influence positive sur le procédé[3]	Taux de filtration ; Hauteur de média	Aucun EBTC < 5min rapporté dans l'étude[3]
Hauteur de média	1.2 à 2 m^2 ; 2m (mais 0.9m suffise si tous les autres critères de Bruins et al., 2014 sont respectés)[3]		TCFV ; Taux de filtration	
Type de filtration	Gravitaire ou sous pression[2] Gravitaire uniquement[3]	Filtre sous pression rapporté comme n'atteignant pas les performances attendues[3]	Quantité de gaz dissous présent dans l'eau pH	Problème de dégazage du CO_2 suggéré dans les filtres sous pression[3]

[1](Mouchet, 1992); [2](BNQ, 2023) ; [3](Bruins et al., 2014); N.D. : non déterminé

2.3 Interactions entre biofilm et manganèse

Ce chapitre vise à identifier les limites actuelles de la compréhension du rôle des microorganismes dans la biofiltration du manganèse. Dans le contexte de la biofiltration du manganèse, ces fonctions biologiques ne peuvent toutefois être mobilisées directement comme critères de conception, ce qui justifie une analyse centrée sur les mécanismes plutôt que sur les communautés microbiennes spécifiques. Dans un premier temps, le rôle du Mn dans le métabolisme bactérien sera discuté avant d'aborder les différents mécanismes d'utilisation du Mn(II) par les bactéries. Pour finir, une discussion sur les limites de la compréhension du rôle microbiologique dans les biofiltres sera effectuée.

Les premières bactéries oxydant le Mn ont été mises en évidence en 1836 ; alors que ces bactéries utilisant du Mn étaient toujours reliées à la présence de Fe, la littérature y référait comme un seul groupe ayant une affinité particulière pour le Fe et pour le Mn : les bactéries ferrugineuses (Zapffe, 1933). De nos jours, les bactéries utilisant le Mn sont catégorisées soit comme étant des bactéries oxydant le Mn (MnOB) et/ou des bactéries réduisant le Mn (MnRB) en fonction des réactions que ces dernières catalysent.

2.3.1 Rôles du Mn dans le métabolisme

L'oxydation biologique du Mn était présente dans le monde du vivant avant même l'apparition de l'oxygène gazeux sur Terre : des analyses de carottes sédimentaires présentes en Afrique du Sud ont montré que les oxydes de Mn ne provenaient pas d'une réaction avec l'oxygène, nécessitant donc la présence d'un autre oxydant fort pour réaliser cette oxydation (Johnson Jena et al., 2013). L'oxydation et le stockage du Mn(II) sont d'une importance capitale pour de multiples fonctions vitales que cela soit chez les bactéries, les archées ou les eucaryotes (même pour les cellules humaines) (Sharma et al., 2017). La population d'un biofiltre étant composée d'environ 92% de bactéries et de seulement 8% d'archées (Dangeti et al., 2020), seules les considérations bactériennes seront abordées dans la suite de cette revue de la littérature. La Figure 2.5 présente un résumé des différentes fonctions reliées à l'oxydation du Mn(II) abordées dans ce paragraphe, toutes les références utilisées pour réaliser cette figure sont citées dans le texte.

La fonction la plus connue de l'oxydation du Mn(II) correspond à un rôle protecteur. En effet, cette dernière entraîne la formation d'un nodule de MnOx dans lequel les cellules se retrouvent

incrustées (Yu & Leadbetter, 2020). Ce solide, va permettre de protéger la cellule contre le stress oxydatif, en particulier contre les espèces réactives de l'oxygène (ROS), comme pour le H_2O_2 dont la décomposition est catalysée par le MnO_2, donc par les nodules de MnOx (Kanungo et al., 1981; Páez et al., 2011; Banh et al., 2013). En plus de cela, le Mn soluble (Mn(II) et Mn(III)) présent dans l'environnement cellulaire peut s'adsorber sur la surface cellulaire (par interactions avec des peptidoglycanes) (Abu Hasan et al., 2012; Abu Hasan et al., 2016) et réagir avec des ROS, en particulier avec l'ion superoxyde (O_2^-). Il s'agit d'un mécanisme supplémentaire de protection contre le stress oxydatif (Learman et al., 2013; Chaput et al., 2019).

Le Mn peut aussi être transporté à l'intérieur de la cellule impliquant des transporteurs du type ABC, MntH et MntX (Banh et al., 2013), type P ATPase, transporteurs de métaux lourds pour la détoxification des protéines, pompe d'efflux de métaux lourds et exportateurs de Mn (Bai et al., 2022). L'oxydation du Mn(II) peut être nécessaire à ce transport, selon différents mécanismes comme chez *Celeribacter manganoxidans* pour qui le transport semble se faire à partir de Mn(III) et non de Mn(II) dont la première oxydation (passage de Mn(II) à Mn(III)) à lieu à la surface cellulaire (Wang et al., 2020). Cela a pu aussi être documenté chez *Pseudomonas putida* GB-1 et MnB-1 pour lesquelles l'oxydation du Mn(II) en MnOx augmente la concentration intracellulaire de Mn (Banh et al., 2013). L'oxydation du Mn(II) peut être couplée au transport de ce dernier par la synthèse d'énergie comme de l'ATP ou un gradient de proton permettant la mise en place d'un transport actif de Mn (Yu & Leadbetter, 2020; Bai et al., 2022). Les transporteurs impliqués sont identifiés (ABC, MntH, MntX…), mais leur couplage exact à l'oxydation Mn(II)/Mn(III) et aux flux cellulaires reste incomplet.

Le Mn intracellulaire se retrouve que dans peu de molécules à haut poids moléculaire (e.g. chez *Pseudomonas putida* GB-1 et MnB1, seulement 10% du Mn intracellulaire se retrouve dans des protéines de poids moléculaires supérieur à 3 kDa). Il est donc principalement lié à de petites molécules (phosphates, peptides, nucléotides, acides organiques) ou présent à l'état libre (Banh et al., 2013), et permet d'améliorer la résistance des cellules (bactéries, archées et eucaryotes) aux rayons ionisants (Sharma et al., 2017; Soldatova et al., 2021).

Pour compléter ce rôle de protection, le Mn est aussi un cofacteur de certaines enzymes, dont la Mn-Fe-SOD (manganèse fer super oxyde dismutase) impliquée dans la défense des organismes des dommages oxydatifs (Wintjens et al., 2004; Bai et al., 2022), l'oxalate décarboxylase (*Bacillus*

subtilis) permettant la formation de formate et de CO_2 en consommant de l'oxalate (Mäkelä et al., 2010; Zhu et al., 2016), la manganèse peroxydase (*Bacillus velezensis*) permettant la dégradation de la tétracycline (Al-Dhabi et al., 2021). Le Mn est aussi nécessaire pour la régulation de la transcription dans des procédés métaboliques (Therdkiattikul et al., 2020). L'oxydation du Mn est aussi un procédé permettant la formation d'ATP pour des organismes chemolithoautotrophes comme c'est le cas pour *Cupriavidus* sp-HY129 (Bai et al., 2022) et *Candidatus manganitrophus noduliformans* du genre *Nitrospirae* (Yu & Leadbetter, 2020) même si thermodynamiquement, ces réactions produisent moins d'énergie que la nitrification (Vandenabeele et al., 1995). Il est aussi nécessaire de prendre en compte que la bio-oxydation du Mn(II) peut être un mécanisme symbiotique pour la mise en place d'une coopération mutuelle avec des bactéries respirant par réduction du Mn(IV) comme c'est le cas de *Shewanella oneidensis* (Lin et al., 2012) ou dans le cas de deux espèces du genre *Sulfurimonas* (Henkel et al., 2021).

En effet, la réduction biologique des MnOx a été associée à la méthode de respiration anaérobique de certains organismes (*Shewanella* par exemple) utilisant le MnOx comme accepteur d'électrons (DiChristina et al., 2002). La réduction biologique des MnOx est aussi directement reliée à l'oxydation de multiples composés, augmentant la biodisponibilité de ces éléments, que cela soit la matière organique, le méthane, l'azote ammoniacal, le fer, les sulfures etc. (Wang et al., 2022; Wunder et al., 2024), c'est-à-dire la plupart des composés présentés comme devant être retirés avant l'oxydation du Mn(II).

Les fonctions biologiques reliées à l'oxydation du Mn(II) et à la réduction des MnOx sont variées et impliquent une grande diversité de microorganismes ; cependant, la prévalence et le type des microorganismes impliqués ne sont pas discutés dans cette revue de la littérature, car la composition taxonomique des communautés microbiennes varie fortement d'un site à l'autre et ne constitue pas, en soi, un critère pertinent pour comprendre le fonctionnement d'un biofiltre.

Cette revue se concentre sur les mécanismes menant à la formation de MnOx (directement responsables de l'abattement net du Mn dissous). Les mécanismes de réduction, bien que potentiellement importants pour la stabilité et la remobilisation, ne sont pas détaillés ici. Une revue récente traite des mécanismes de la réduction biologiques des MnOx (Wang et al., 2022).

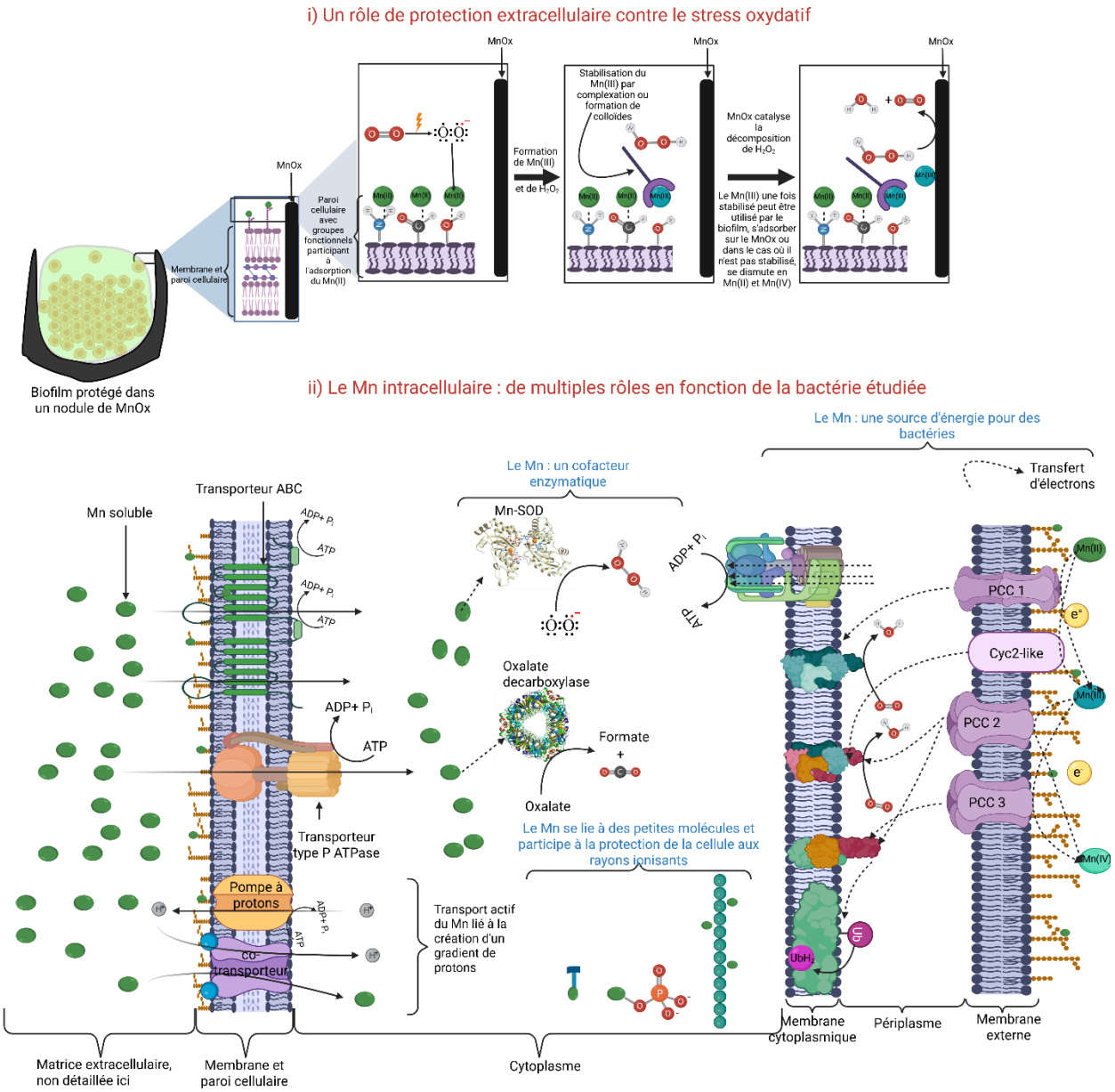


Figure 2.5 : Schéma conceptuel des principales fonctions biologiques reliées à l'oxydation biologique du Mn(II) en MnOx.

2.3.2 Description générale des mécanismes biologiques permettant l'abattement du Mn(II) présent dans les eaux

Des différents rôles du Mn présentés dans le paragraphe précédent, il est possible de déceler 3 grands types de mécanismes (pouvant être couplés entre eux) :

i. Adsorption du Mn dans la matrice extra-cellulaire (composée de la paroi cellulaire et des composés polymériques extracellulaire)
ii. L'oxydation du Mn(II)
iii. Absorption intracellulaire du Mn

Chez *Actinobacter* sp. Al-6, l'adsorption extracellulaire a été quantifiée par échange ionique avec des ions cuivre (Cu^{2+}) et correspond à 23% de l'abattement du Mn tandis que l'absorption intracellulaire ne compte que pour 5% et l'oxydation totale du Mn compte pour 64%, dont 60% est effectuée par des composés extracellulaire (enzymes extracellulaire et/ou adsorption dans la matrice extracellulaire puis oxydation par d'autres oxydants présents dans le milieu tel que O_2^-) (An et al., 2021). Tandis que pour *Streptomyces violarus* SBP1 (l'étude ne différencie pas les mécanismes intracellulaire des mécanismes extracellulaire), 80% de l'abattement du Mn se fait par oxydation et 20% par les mécanismes d'adsorption et d'absorption (Therdkiattikul et al., 2020). Donc l'enlèvement du Mn est principalement dû aux mécanismes d'oxydation extracellulaire mais l'adsorption extracellulaire du Mn reste non négligeable et son impact sur l'oxydation et l'absorption reste peu documenté. La suite de la revue de la littérature se concentrera sur les mécanismes extracellulaires.

L'abattement du Mn par bio-oxydation extracellulaire semble se produire par catalyse enzymatique en particulier avec les multicopper oxidases (MCOs et dérivées) possédant une activité semblable aux laccases (dont une partie peut être détectée par l'absorbance à 610 nm car la plupart de ces dernières développent une couleur bleue) (Das et al., 2020). Cependant, l'oxydation peut aussi avoir lieu à l'aide d'enzymes produisant des ROS comme la NAD(P)H oxydase (Chaput et al., 2019). Les ROS réagiront par la suite avec le Mn(II) pour former du Mn(III) (Nico et al., 2002; Wang et al., 2018) qui sera complexé par des sidérophores (Duckworth et al., 2009; Butler & Homann, 2011; Harrington et al., 2012; Wright et al., 2018; Sharma et al., 2021) ou formera des colloïdes avec la matière organique naturelle (Li et al., 2019). Les colloïdes pourront être retenus dans le biofiltre tandis que le Mn complexé devra être enlevé par d'autres mécanismes se développant dans le biofiltre (bio-oxydation ou oxydation catalytique abiotique par exemple).

Pour l'adsorption extracellulaire, le Mn soluble est adsorbé sur la surface cellulaire (peptidoglycanes, sphingolipides) (Abu Hasan et al., 2012; Abu Hasan et al., 2016; Bai et al., 2022), sur des polysaccharides excrétés par la cellule (Calderón-Tovar et al., 2020), en formant des

complexes avec des ligands organiques pouvant en former avec le Mn(II) et le Mn(III) comme le pyrophosphate et le citrate (Learman et al., 2013) ou d'autres sidérophores produits par les bactéries (Duckworth et al., 2009; Butler & Homann, 2011; Harrington et al., 2012; Wright et al., 2018; Sharma et al., 2021). L'adsorption extracellulaire du Mn a été modélisée thermodynamiquement chez *Pseudomonas putida* et les constantes de stabilité du complexe mettant en jeu le Mn(II) sont plus élevées en présence d'EPS que sans (Vázquez-Ortega & Fein, 2017).

Le Tableau 2.6 synthétise les principaux mécanismes microbiologiques répertoriés qui influencent l'enlèvement du Mn(II) et les conséquences possibles sur le fonctionnement des biofiltres. Les rôles de ces différentes molécules sont détaillés dans la partie suivante.

Tableau 2.6 : Synthèse des principaux mécanismes biologiques susceptibles d'influencer l'enlèvement du Mn(II) dans un biofiltre

Mécanisme microbiologique	Processus impliqué	Rôle dans l'enlèvement du Mn	Échelle d'action	Limites / incertitudes	Implications pour la biofiltration
Adsorption sur EPS / paroi cellulaire	Complexation Mn(II)/Mn(III)	Concentration locale du Mn	Matrice extracellulaire	Dépend fortement de la composition des EPS	Favorise la nucléation des MnOx
Production de ROS	Oxydation indirecte Mn(II) vers Mn(III)	Accélération de l'oxydation	Cellulaire / extracellulaire	Contrôle mal connu	Sensible au stress oxydatif
MCO (laccase-like)	Oxydation enzymatique Mn(II)	Formation directe de MnOx	Extracellulaire	Inhibition par métaux (Zn, Cu)	Explique pertes de performance
Stabilisation Mn(III) par ligands	Complexation	Étape intermédiaire clé	Matrice extracellulaire du biofilm	Peut freiner Mn(IV)	Couplage Fe–Mn critique
Transport intracellulaire	Accumulation Mn	Protection / métabolisme	Cellulaire	Rôle quantitatif faible	Secondaire pour l'abattement
Réduction biologique MnOx	Respiration anaérobie	Remobilisation potentielle	Matrice extracellulaire	Pas documenté en biofiltration	Impact possible long terme

2.3.3 Adsorption du Mn par les structures biologiques

L'adsorption sur la surface cellulaire :

L'étude des fonctions présentes à la surface de la cellule (par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourrer (FTIR)) a montré que les groupements -C=O, -OH, $-NH_2$, -C-O sont impliqués dans l'adsorption du Mn (Abu Hasan et al., 2012), et par la suite, un précipité de Mn se forme sur la surface cellulaire (Abu Hasan et al., 2016), traduisant alors que l'adsorption sur la surface cellulaire permet au Mn(II) d'être biodisponible pour une bio-oxydation future (Therdkiattikul et al., 2020).

L'adsorption sur les polysaccharides :

La quantification des polysaccharides a été effectuée à l'aide de la mesure de l'absorbance à 490 nm après extraction et incubation dans un mélange de phénol et d'acide sulfurique (limite de détection de 3,35 mg glucose/L). Pour sept souches de bactéries oxydant le Mn, la quantité de polysaccharides se situe entre 0,004 et 0,139 mg D-glucose /g de solides totaux. Cette dernière n'est pas reliée directement à la quantité de Mn(II) enlevée, mais est directement corrélée à la capacité des bactéries à former un biofilm (Calderón-Tovar et al., 2020). Les polysaccharides, jouent donc un rôle important dans le biofiltre car ces derniers vont aider à la mise en place du biofilm bactérien et à son maintien. Dans la littérature, il est supposé que la nucléation des MnOx se fait au niveau des polysaccharides de la matrice extracellulaire de certaines bactéries du genre *Leptothrix* (Saratovsky et al., 2006). Cependant, le rôle de ces derniers dans l'adsorption du Mn(II) ou du Mn(III) reste encore indéterminé. Pour le comprendre, il serait intéressant d'étudier leurs modifications après adsorption du Mn afin de déterminer si les polysaccharides modifient la biodisponibilité du Mn.

La complexation par des ligands organiques :

Le Mn(II) et le Mn(III) peuvent être complexés par des ligands organiques en particulier les ligands carboxylates comme le citrate ou par des pyrophosphates. La présence de ce type de ligand va favoriser l'oxydation du Mn(II) en stabilisant le Mn(III) (Learman et al., 2013; Therdkiattikul et al., 2020). La complexation à l'aide de ligands organiques a été discutée précédemment. Cependant, il est intéressant de remarquer qu'en présence de Mn(II), des espèces du genre *Pseudomonas* vont accumuler des ligands (citrate, pyrophosphate ou d'autres sidérophores) afin de

favoriser la stabilisation de Mn(III) dans leur environnement (Wright et al., 2018). L'oxydation du Mn(III) en Mn(IV) est une étape demandant moins d'énergie que celle de l'oxydation du Mn(II) en Mn(III), comme cela est décrit pour des espèces du genre *Bacillus*. La synthèse de ligands stabilisant le Mn(III) (qui peut être formé par la présence de ROS et donc diminue l'énergie que le biofilm doit fournir pour transformer le Mn(II) en Mn(IV)) peut se traduire alors par une augmentation de la biodisponibilité du Mn pour les bactéries, en particulier si le Mn passe la barrière cellulaire sous la forme de Mn(III) hautement réactive, comme cela l'est suggéré pour une espèce du genre *Celeribacter* (Wang et al., 2020).

Cette synthèse de ligands organiques par *Pseudomonas* est d'autant plus intéressante lorsque les sidérophores (DFOB par exemple) sont étudiés. En effet, les sidérophores sont, normalement, des petites molécules, ayant une très haute affinité avec le fer (en particulier le Fe(III)), sécrétées par des microorganismes permettant l'accumulation de ce dernier (Vijayaraghavan & Yun, 2008). Des études ont été menées pour mesurer l'affinité de différentes sidérophores pour le Fe et le Mn et ces dernières ont montré qu'une partie des sidérophores possèdent une plus grande affinité pour le Mn(III) que pour le Fe(III) comme les trihydroxamates, DFOB, DFOE, PVD. Contrairement aux ligands organiques cités dans le paragraphe précédent (citrate, pyrophosphate), les complexes Mn(II) sidérophores sont peu stable (Duckworth et al., 2009). Ces sidérophores ayant une plus haute affinité avec le Mn(III) qu'avec le Fe(III) sont directement produits par des espèces du genre de *Pseudomonas* et cette plus haute affinité s'explique par la présence de fonction carboxylate et la capacité à former une coordination octaèdrale (Harrington et al., 2012). En complément, le Mn(III) lié à des sidérophores (comme le DFOB) est beaucoup moins réactif que du Mn(III) stabilisé par du citrate ou du pyrophosphate (Wright et al., 2018). Il est intéressant de mettre en relation cette production de sidérophore avec l'augmentation du fer intracellulaire lors de l'augmentation du Mn intracellulaire, dont l'interprétation semble correspondre à un signal de manque de Fe pour le maintien du métabolisme (Banh et al., 2013). Cependant, avec les différentes observations ci-dessus, le signal de manque de Fe pourrait être un mécanisme pour entrainer la synthèse de sidérophores pour pallier ce manque. Il serait donc intéressant de comprendre les relations biologiques entre le Fe et le Mn afin de comprendre comment la biodisponibilité de ces derniers va influencer leur abattement.

Ces différentes observations indiquent que les EPS jouent un rôle fondamental dans la bio-oxydation du Mn, en particulier en modifiant la biodisponibilité de ce dernier (présence de ligands).

Cette modification de biodisponibilité pourrait être reliée aux différents rôles attribués à l'oxydation du Mn : les sidérophores peuvent participer au transport intracellulaire du Mn(III), le citrate et le pyrophosphate peuvent stabiliser le Mn(III) pour accéder à de la matière organique récalcitrante (Butterfield & Tebo, 2017) par exemple.

La relation entre mécanismes d'adsorption et fonctions du Mn devient donc importante afin de comprendre les mécanismes pouvant être mis en place pour favoriser une activité oxydante des bactéries pour former les oxydes de Mn souhaités.

2.3.4 Bioxoydation du Mn(II) par catalyse enzymatique

Une multitude de MCOs avec un fonctionnement similaire :

La biocatalyse de l'oxydation du Mn(II)/Mn(III) est effectuée par une famille d'enzymes connue comme étant des *multicopper oxidase*. Il en existe une grande diversité, que cela soit au sein des différents genre des bactéries mais aussi au sein d'un même genre, en particulier pour le genre *Pseudomonas* pour lequel il est possible de trouver des MCOs non identifiées, la MCO cumA (*Pseudomonas putida* MnB1, *Pseudomonas fluorescens*…) et MnxG (*Pseudomonas putida* 14164, *Pseudomonas asiatica*) (Bai et al., 2022). Globalement, il est possible de décrire l'enzyme catalysant l'oxydation du Mn comme possédant quatre sites accepteurs d'électrons (quatre atomes de Cu^{2+}) sauf pour MnxG possédant cinq sites accepteurs d'électrons. Pour toutes les sortes d'enzymes, le site contenant l'atome de Cu^{2+} possède des histidines, ces sites sont donc similaires, en particulier d'un point de vue énergétique (Tao, Simonov, et al., 2018; Tao, Stich, et al., 2018; Tang et al., 2019).

Par ailleurs, une étude de différentes espèces du genre *Pseudomonas* a montré que la présence de MCOs ne donne pas obligatoirement la possibilité à la bactérie d'oxyder le Mn (Francis & Tebo, 2001). Cette observation montre que la présence de MCOs seule n'est pas un indicateur de la bio-oxydation du Mn(II). Pour l'enzyme MnxG, des analyses ont montré la nécessité de la présence d'un hexamère $MnxE_3F_3$ pour que cette dernière puisse oxyder le Mn(II) (Tao, Stich, et al., 2018), le mécanisme de fonctionnement de ce complexe protéique est décrit dans le paragraphe suivant, vu qu'il s'agit de la MCO la plus étudiée. Il reste possible de supposer que le fonctionnement des autres MCOs soient similaires à celui décrit ci-dessous.

Mnx : un complexe protéique faisant partie des MCOs chez des espèces du genre *Bacillus*

Dans de multiples espèces marines de *Bacillus* (PL-12, SG-1 et MB-7), un complexe protéique réalisant l'oxydation du Mn(II) a été isolé. Ce dernier fait partie des MCOs et nécessite la présence d'oxygène pour réaliser l'oxydation du $Mn(II)_{aq}$ en MnO_2 tandis que l'azide inhibe cette dernière (Soldatova et al., 2012) ce qui confirme le rôle d'une oxydase cuivre-dépendante. Cette activité oxydante est présente uniquement lors de la dormance de *Bacillus* donc lorsque les bactéries sont sous formes de spores. Elle est localisée dans l'exosporium, en particulier dans la couche hydrophobe externe, lorsque les spores rencontrent du Mn(II), ces dernières forment une couche protectrice de MnO_2.

Le gène *mnxG* code pour ce complexe protéique contenant une unité principale MnxG ayant un poids moléculaire de 138kDa (Butterfield et al., 2013) et un hexamère composé de trois sous unités MnxE et de trois sous unités MnxF avec un poids moléculaire approximatif de 12kDa pour chacune des sous unités (Butterfield et al., 2013; Butterfield et al., 2015; Tao et al., 2017). L'activité d'oxydation du Mn(II) est directement liée à l'activité de la sous unité MnxG contenant cinq centres de Cu^{2+} pouvant accueillir des électrons tandis que les sous unités MnxE et MnxF sont co-exprimées et l'hexamère formé contient trois centres Cu^{2+} et possède une affinité particulière pour se lier à des hèmes permettant de stocker du dioxygène (grâce à la porphyrine contenant un atome de Fe(II)) (Augère & Peycru, 2014; Butterfield et al., 2015; Peycru, 2017; Tao et al., 2017). Les différents centres accepteurs d'électrons Cu^{2+} ont été étudiés à l'aide d'analyses EPR et les différentes résonnances paramagnétiques ont permis de différencier ces derniers en fonction de leurs potentiels réducteurs (Tao et al., 2017). Les études cinétiques de ce complexe ont montré que la présence de quatre atomes de Cu^{2+} sont nécessaires pour l'oxydation du Mn(II) en Mn(IV), en consommant du dioxygène (O_2) avec une cinétique coopérative sigmoïdale probablement causée par un changement conformationnel (Butterfield & Tebo, 2017).

Plus globalement, ces différentes observations ont permis d'élucider une partie du mécanisme d'oxydation de Mn(II) par le complexe protéique $MnxE_3F_3G$. Thermodynamiquement, l'oxydation du Mn(II) par le dioxygène est réalisée par deux transferts d'électrons dont l'étape limitante correspond au passage de O_2 à O_2^-, i.e. le passage de Mn(II) à Mn(III) (Luther, 2010). Cette considération thermodynamique est aussi applicable à la catalyse enzymatique effectuée par ce

complexe. En effet, l'utilisation de pyrophosphate entraine une réduction de la vitesse de formation de MnO_2 en particulier en stabilisant le Mn(III) sous la forme d'un complexe (Soldatova, Tao, et al., 2017), ce suivi, effectué par mesure de l'absorbance, montre bien que le Mn(III) est un intermédiaire lors de l'oxydation du Mn(II) en Mn(IV). La réaction entre le Mn(III) et le complexe MnOx suit une cinétique de second ordre par la formation d'un lien hydroxyde dans le dimère de Mn (Tao, Stich, et al., 2018). L'oxydation du Mn(II) nécessite la présence de trois atomes de Mn(II) dont deux vont être situés dans un dimère et vont former le futur MnO_2 tandis que le dernier atome va être monomérique et est lié à un atome d'azote et deux atomes d'oxygène. Ce dernier servira de passerelle électronique entre le complexe dimérique et les quatre atomes de Cu^{2+} qui sont régénérés par l'oxygène (Tao et al., 2015). Plus précisément, il est possible de considérer le mécanisme de formation du MnO_2 comme étant composé d'une étape d'activation et d'une étape de formation de MnO_2. L'étape d'activation correspond à la déprotonation (pKa ~ 8.6) d'une molécule d'eau liée à un Mn(II) entrainant un changement conformationnel et permettant l'addition d'un nouvel atome de Mn(II) (Soldatova, Romano, et al., 2017; Tao, Simonov, et al., 2018), ce changement conformationnel est en accord avec la cinétique sigmoïdale observée préalablement. Par la suite, l'étape de formation du MnO_2 correspond à la déprotonation des fonctions hydroxydes liées aux atomes de Mn(III) tout en transférant les électrons aux centres Cu^{2+}. Le mécanisme décrit ci-dessus est évidement simplifié afin de mettre en avant les éléments les plus importants pour la nucléation du MnO_2 de manière biologique par le complexe protéique MnxG montrant ainsi l'importance des fonctions hydroxydes dans cette dernière.

Le complexe MnxG a une plus haute affinité pour le Mn(II) que pour les autres métaux divalents (Butterfield & Tebo, 2017). En plus de cela, il a été remarqué que les métaux de transition de la première ligne du tableau périodique inhibent de manière non compétitive l'oxydation biologique du Mn(II) selon l'ordre de Irving-Williams (Co(II)<Ni(II)<Cu(II)>Zn(II)) (Soldatova et al., 2021). Cette inhibition par le Zn(II) empêche le changement conformationnel induit par l'étape d'activation permettant d'établir une liaison entre deux atomes de Mn(II) par une fonction hydroxyde. Pour un consortium microbien adapté à l'abattement du Mn contenant en particulier des bactéries du genre *Sphingomonas* et *Bacillus*, au moins 24% de diminution d'abattement du Mn a été observée en présence de zinc (Zn) (pour une concentration de 65 mg/L) (Wan et al., 2020). Cette dernière observation explique ainsi la difficulté d'installer une unité de biofiltration lorsque la concentration en Zn dépasse 0,5 mg/L (Degrémont, 2016).

Une étude a été menée sur une espèce de *Bacillus* en eau douce pour le traitement de l'eau. Des analyses FTIR réalisées sur *Bacillus sp*. lors de cette étude ont montré une présence de fonction alcool avant et après l'oxydation du Mn mais aussi l'apparition de fonctions amides et la disparation des fonctions aldéhydes et de groupement méthane lors de l'oxydation du Mn(II), ces différentes observations restent compatibles avec le mécanisme d'oxydation proposé pour *Bacillus* en eau marine (Abu Hasan et al., 2012). L'étude de l'adsorption du Mn(II) par *Bacillus sp*. correspond le plus avec un isotherme de Langmuir (q_{max}=43.5 mg Mn(II)/g et K_d=0.0114 L/mg Mn(II)) et une cinétique de pseudo second ordre (k_2=1.08 mg Mn(II)/g biomasse.h) (Abu Hasan et al., 2012). Cependant, cette étude a été menée pour des concentrations allant de 25 à 300 mg/L pour l'isotherme et 100 mg/L pour la cinétique, donc pour des conditions qui ne sont pas semblables à des conditions naturelles, il serait probable que des différences soient observées dans les conditions de traitement, en particulier pour l'isotherme pour lequel un modèle de Freundlich est souvent préféré pour des faibles concentrations.

Dans un biofiltre, l'enjeu n'est pas d'identifier les bactéries présentes, mais quelles fonctions sont actives et à quelle vitesse elles génèrent un recouvrement MnOx réactif. La section suivante discute donc les limites actuelles pour relier ces fonctions aux performances et à la conception.

2.3.5 Limite de la compréhension du rôle microbiologique dans les systèmes de biofiltration

Comme discuté précédemment, il est possible de séparer le fonctionnement d'un biofiltre en trois périodes distinctes : le démarrage, la maturation et le fonctionnement long terme. Le rôle microbiologique va être différent en fonction de chacune de ces périodes.

L'étape de démarrage va être la plus dépendante microbiologiquement car c'est durant cette dernière qu'un biofilm va coloniser le biofiltre et démarrer l'enlèvement des différents contaminants et en particulier réaliser l'enlèvement biologique du Mn(II) (Bruins, Petrusevski, et al., 2015a). Cependant, la plupart des études publiées sur le démarrage d'un biofiltre s'intéresse à (i) la taxonomie des bactéries faisant partie du biofilm et (ii) des méthodes permettant d'accélérer le démarrage de ces derniers. Bien qu'intéressante, l'étude de la taxonomie bactérienne, lorsque couplée entre plusieurs biofiltres montre que la taxonomie est très variable de sites en sites (Cholet et al., 2025). L'étude des méthodes d'accélération du démarrage des biofiltre a permis de proposer des méthodes de démarrage rapide comme cela l'a été démontrées dans la section précédente et

apporte une solution au problème d'ingénierie le plus important du démarrage des biofiltres. Cependant, aucune étude n'a essayé de comprendre quels sont les processus biologiques (parmi les multiples décrits dans cette section) qui sont nécessaires pour la mise en place du revêtement réactif qui permet l'enlèvement à long terme du Mn(II).

Mettre en évidence quel(s) processus biologique(s) permette(nt) de créer un revêtement de MnOx réactifs permettrait de comprendre quels sont les fonctions biologiques à stimuler pour améliorer à long terme les performances et proposerait un cadre pour agir en cas de défaillance d'un biofiltre.

Les mécanismes d'enlèvement du Mn(II) décrits dans cette section sont souvent similaires à ceux servant pour l'enlèvement du Fe(II), comme la complexation par des sidérophores, l'adsorption à la surface cellulaire ou le transport vers l'intérieur de la cellule. Cela indique que la présence de fer risque de modifier le fonctionnement biologique du biofilm et influencer les réactions entre le biofilm et le Mn(II) pouvant mener à des différences d'enlèvement. Il est donc important de comprendre comment la présence de Fe(II) va influencer le fonctionnement du biofilm et donc l'enlèvement biologique du Mn(II) afin de comprendre comment il est nécessaire d'intégrer la présence de Fe(II) dans le dimensionnement des procédés de biofiltration.

La coprésence de MnOB et de MnRB dans un réseau de distribution d'eau potable chlorée a été mise en évidence par Cerrato, Falkinham, et al. (2010). La présence de MnRB dans une unité de biofiltration pourrait entrainer des enjeux de relargage de Mn lors du fonctionnement de l'unité, lors du développement d'un microenvironnement ayant une faible concentration en oxygène par exemple. Il devient donc nécessaire de confirmer ou d'invalider la présence de MnRB dans les biofiltres afin d'évaluer les possibilités de relargage relié à l'activité microbiologique.

Si l'activité microbiologique est le moteur indispensable à l'initiation du procédé, la pérennité et la performance du traitement à long terme reposent sur la formation d'une phase solide réactive. L'accumulation progressive transforme ainsi la nature même du lit filtrant, faisant évoluer le système d'un contrôle purement biotique vers un régime dominé par l'autocatalyse hétérogène. La section suivante s'attarde donc à caractériser la nature de ces oxydes et à analyser leur dynamique évolutive au sein du biofiltre.

2.4 L'enlèvement du Mn(II) par la formation d'un recouvrement de MnOx sur le média filtrant

Cette section vise à analyser le rôle du recouvrement d'oxydes de manganèse formés sur le média filtrant dans les mécanismes d'enlèvement du Mn(II) par biofiltration. La diversité structurale des MnOx et leur évolution au cours du temps rendent toutefois difficiles l'établissement de liens directs entre leur nature minéralogique et les performances du procédé. Cette section adopte donc une approche centrée sur les relations structure–fonction des oxydes de Mn et discute de leur évolution au cours de la biofiltration à long terme.

2.4.1 Impact de la structure des oxydes de Mn sur l'abattement du Mn(II)

Dans l'environnement, il existe plus d'une trentaine d'oxydes de Mn différents, dont la structure dépend de multiples paramètres, en particulier, les conditions biogéochimiques de formation, mais aussi de leur lente évolution au cours du temps (Post, 1999; Spiro et al., 2009).

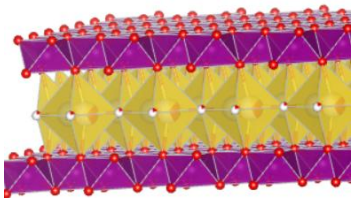
Il est possible de classifier les MnOx selon 3 types de structures différentes (Vodyanitskii, 2009):

- Structure en couches ou pseudo-couches (birnessite et feitknechtite)
- Structure en tunnels (pyrolusite et todorokite)
- Structure intermédiaire (hausmannite et manganite)

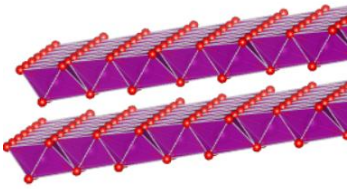
Une représentation schématique des différentes structures est présentée à la Figure 2.6. Ces structures sont présentées de manière détaillée dans deux revues de littérature (Post, 1999; Tebo et al., 2004).

Dans la suite de la thèse, la terminologie δ-MnO_2 est utilisé pour représenter la structure minéralogique d'une birnessite faiblement cristallisée afin de garder une consistance avec les autres travaux réalisés dans le domaine du traitement de l'eau. Cependant, la terminologie δ-MnO_2 ne représente pas l'état géochimique du solide, en particulier l'état d'oxydation moyen du Mn. Des travaux dans d'autres disciplines que le traitement de l'eau pourrait utiliser des terminologies différentes.

Structure en couches

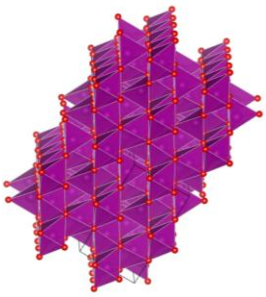


Birnessite (δ-MnO_2)

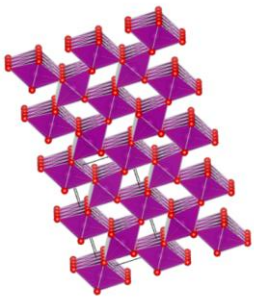


Feitknechtite (β-MnOOH)

Structure d'oxydes intermédiaires

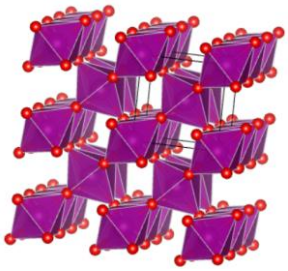


Hausmannite (Mn_3O_4)

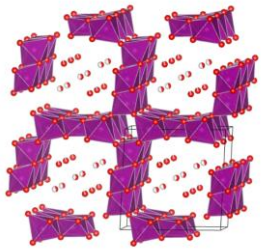


Manganite (MnOOH)

Structure en tunnels



Pyrolusite (β-MnO_2)



Todorokite (MnO_2)

Figure 2.6 : Représentation schématique des structures cristallines des principaux oxydes de Mn discutés dans cette thèse. Les polyèdres représentent les octaèdres MnO_6.

Les variations de la taille des tunnels, qui sont particulièrement visibles entre les minéraux de pyrolusite et todorokite (Figure 2.6) résultent principalement de différences dans l'organisation des chaînes d'octaèdres MnO_6 constituant la structure cristalline. La présence de Mn(III) dans la structure, associée à des lacunes sur les sites Mn(IV), peut toutefois entraîner des distorsions structurales et un déficit de charge. Ce déficit est compensé par l'intercalation de cations dans les tunnels ou entre les couches du minéral (Gescher & Kappler, 2013). De plus, la présence de lacunes

à la place de certains atomes de Mn(IV) (parfois jusqu'à 35% des sites) va aussi entrainer ce déficit de charge qui sera compensé par l'intercalation de cations (Spiro et al., 2009). Ces derniers vont participer à la stabilité de la phase solide, mais surtout aux propriétés d'adsorption caractérisant les oxydes de Mn : les cations intercalants sont échangeables plus ou moins facilement en fonction de la charge et du rayon ionique. De plus, des analyses EXAFS ont permis de montrer que le Mn(III) est situé au-dessus ou en-dessous de ces sites vacants (Spiro et al., 2009), permettant l'intercalation de cations de plus grands diamètres (augmentation de la distance inter-atomes) et de plus forte charge comme le calcium (Ca^{2+}) (Webb et al., 2005). Dans des conditions marines, l'oxyde de Mn formé initialement (avec 35% de vide) évolue vers un nouvel oxyde ne contenant de 20% de vide sur les sites de Mn(IV) mais dont 20% du Mn(IV) a été transformé en Mn(III) avec une compensation des charges effectuée par le Ca^{2+} (Spiro et al., 2009). En complément, une étude effectuée sur la stabilité et l'évolution des oxydes de Mn dans du NaCl et du $CaCl_2$ a montré que l'oxyde initial est d'origine biotique et stabilisé à l'aide de Na^+ mais évolue vers une forme plus stable dont les cations intercalés dans la structure sont des ions calcium. La présence des ions calcium participe à la formation d'un oxyde ayant une symétrie orthogonale facilitant la stabilité de ce solide au cours du temps. La formation de l'oxyde initiale est donc d'origine biotique mais semble évoluer de manière abiotique (Webb et al., 2005; Bargar et al., 2009). Ces changements structurels peuvent ensuite modifier les capacités d'adsorption mais aussi de régénération du média. Il est donc important de déterminer si ces changements ont lieu lors du fonctionnement long terme d'un biofiltre.

De multiples études sur la réactivité des oxydes de Mn ont montré que cette dernière est due aux protons de groupements -OH (étude effectuée par FTIR) (Gao et al., 2015; Johnson et al., 2015; Allard et al., 2017; Cheng et al., 2019; Jinyu Huang et al., 2021). Les protons présents dans la structure octaédrique en tunnels du MnO_2 ont été localisés, par diffraction des neutrons avec substitution des protons par des deutériums (^2H), proche des sites vacants de Mn(IV) (protons 'Reutschi') ou proche des sites contenant du Mn(III) (protons 'Coleman') (Pitteloud et al., 2008). De plus, l'étude de l'activité catalytique de l'oxydation de l'acétate d'éthyle par de la cryptomélane ($K(Mn^{4+},Mn^{3+})_8O_{16}$)) est augmentée lors de l'ajout de Mn_3O_4 (mélange de Mn(II) et de Mn(III)) (Santos et al., 2009). Tous ces différents éléments permettent de mettre en évidence l'importance des sites vacants et du Mn(III) dans la réactivité des oxydes de Mn. Cependant, il est nécessaire de comprendre que la présence de Mn(III) peut aussi entrainer une perte des performances d'une partie

de la surface de l'oxyde par la neutralisation du Mn(III) par des ligands organiques (Soldatova et al., 2019). La capacité d'adsorption du Mn(II) est directement relié à l'état d'oxydation moyen du Mn dans l'oxydes, avec une augmentation de la capacité lorsque l'AOS augmente (Shi et al., 2025). Cette augmentation de la capacité d'adsorption est recherchée et utilisée lors de la filtration catalytique à l'aide de sable vert dont les phases prédominantes sont toutes à l'état d'oxydation +IV (pyrolusite, ramsdellite, hollandite) (Outram et al., 2016). Tandis que la capacité d'oxydation semble être directement liée à la facilité d'accès aux ions Mn(II) adsorbés sur le solide, elle sera cependant plus élevée pour une structure en couche avec de nombreux sites vacants et la présence combinée de Mn(III) et de Mn(IV) (e.g. birnessite) (Shi et al., 2025). La compréhension des facteurs influençant la structure des oxydes de Mn ainsi que l'évolution de cette dernière au cours du temps permettrait d'améliorer la filière de traitement du Mn par biofiltration sur le long terme.

L'étude des capacités d'adsorption du Mn(II) de différents MnOx, en particulier naturels, a été décrite à l'aide d'isothermes (Freundlich et Langmuir) et de cinétiques de pseudo-premier ou deuxième ordre (Sahabi et al., 2009; Kan et al., 2013; Hallajiqomi & Eisazadeh, 2017; Jiang et al., 2023). Ainsi, bien que l'adsorption du Mn(II) sur les oxydes de manganèse soit fréquemment utilisée pour caractériser les performances des médias filtrants, elle ne permet pas à elle seule de décrire la capacité réelle d'un biofiltre à fonctionner de manière stable et durable. Cette distinction entre adsorption, oxydation et régénération constitue un élément clé pour comprendre les limites des approches actuelles de dimensionnement.

2.4.2 Évolution des MnOx au cours de la biofiltration

Les oxydes de Mn ont été largement étudiés dans le but d'élucider le cycle biogéochimique du Mn. L'étude de l'origine (biotique ou abiotique) par analyse EPR a été proposée dans le but d'essayer de prouver l'existence passée de vie sur Mars (Kim et al., 2011). L'étude des oxydes se développant dans un biofiltre a montré que le recouvrement en MnOx du média était principalement de la birnessite d'origine biotique lors du démarrage du biofiltre pour devenir de la birnessite abiotique au bout de plusieurs années de fonctionnement. Le développement de birnessite a d'ailleurs été proposé comme un indicateur du démarrage d'un biofiltre (Bruins, Petrusevski, et al., 2015b, 2015a; Bruins, Petrusevski, Slokar, Kruithof, et al., 2015; Dangeti et al., 2020).

Il a été montré que lors du fonctionnement d'un biofiltre, le Mn s'accumulait dans le biofiltre et n'était que peu évacué lors du lavage (Breda et al., 2016). La quantité de Mn dans le recouvrement

du média est donc variable au cours du fonctionnement d'un biofiltre et est une variable caractérisant directement le recouvrement. Cependant, les oxydes de Mn, en particulier le MnO_2, sont très peu solubles dans les acides utilisés pour la digestion des solides (Lide, 1975; United States Environmental Protection Agency (USEPA), 1996). Cette étape nécessaire pour la quantification précise des métaux dans un solide est réalisée à l'aide de différents protocoles (dépendamment des laboratoires) sans que ces derniers aient prouvé leur efficacité pour digérer de manière quantitative les MnOx entrainant des limitations dans la possibilité de comparaison des différentes études.

La prédiction des oxydes de Mn pouvant se développer dans les biofiltres (en fonction du pH et du potentiel d'oxydoréduction) à l'aide du modèle PHREEQC prédit la présence principale de pyrolusite et de bixbyite alors que la birnessite ne compterait que pour 4% des oxydes alors qu'il s'agit pourtant de la phase prédominante dans un biofiltre (Earle et al., 2021). La birnessite, n'étant pas thermodynamiquement favorisée et stable dans les conditions pH/ORP des biofiltres, n'est alors qu'une phase intermédiaire avant la formation d'une structure plus stable (e.g. structure en tunnel de MnO_2 comme la pyrolusite β-MnO_2), ce que prédit le logiciel PHREEQC. Cependant, ces considérations sont dépendantes d'une hypothèse principale : l'oxydation du Mn(II) se fait en phase homogène (en phase liquide) ou sur du Mn(II) adsorbé sur la phase solide qui va catalyser la réaction entre le dioxygène dissout et le $Mn(II)_{sorbé}$ (Post, 1999; Stumm & Morgan, 2012; Bruins, Petrusevski, Slokar, Kruithof, et al., 2015). Or, cette hypothèse n'est pas forcément valide dans le cas d'un biofiltre ce qui pourrait expliquer la persistance de la birnessite au cours du temps. En effet, la birnessite qui se forme initialement est d'origine bactérienne (comme les bio-oxydes de Mn terrestres) (Bargar et al., 2005; Bargar et al., 2009) et sa présence va faciliter l'oxydation de différents composés. Cette oxydation ne se fait pas, tel que décrit par PHREEQC, par réaction entre le composé adsorbé et le dioxygène dissout mais utilise plutôt des électrons provenant de la phase minérale (Shi et al., 2025). La phase minérale pourra être régénérée par le dioxygène dissout, mais il ne s'agit pas d'une étape nécessaire (Zhao et al., 2018), comme le prouve l'enlèvement du Mn(II) à très faible concentration d'oxygène dissous (0.5 mg/L) (Kruisdijk et al., 2026). L'utilisation d'électrons provenant de la phase minérale et du dioxygène peut expliquer la présence de birnessite à la place d'oxydes plus stable à plus haut degré d'oxydation comme les MnO_2. Cela suggère que la performance à long terme d'un biofiltre dépend moins de la capacité initiale d'adsorption du

média que de sa capacité à maintenir, au cours du temps, un recouvrement de MnOx réactif et auto-régénérable, capable d'assurer à la fois l'adsorption et l'oxydation du Mn(II).

Dans la littérature, l'évolution au cours du temps du recouvrement du média par des MnOx n'a jamais été investiguée. Cependant, dans le cadre de la biofiltration, il devient alors important de maintenir la présence d'oxydes pouvant s'auto régénérer, tels que la birnessite. Pour cela, il est important d'être capable de différencier la capacité d'adsorption du Mn(II) sur le média de la capacité du média à oxyder ce dernier qui est directement relié à sa capacité à se régénérer et donc à fonctionner sur du long terme. Cette dernière a été prouvé par des caractérisation géochimique (XRD, XPS etc) mais n'a pas pu être quantifié.

En conclusion, cette revue de la littérature met en lumière un paradoxe majeur : alors que la biofiltration du manganèse est une technologie centenaire, son application à haute vitesse repose sur des fondements empiriques fragiles et des hypothèses biologiques souvent mis en défaut par la complexité des phases biogéniques produites, comme la birnessite. L'analyse des mécanismes microbiologiques (Section 3) et minéralogiques (Section 4) suggère que la performance du procédé ne dépend pas d'un simple abattement biologique direct, mais d'une synergie complexe entre un biofilm spécialisé et un recouvrement de MnOx capable de s'auto-régénérer. Le chapitre suivant (Chapitre 3) synthétise ces manques sous forme de lacunes de recherche afin de définir les objectifs ainsi que la démarche méthodologique que cette thèse mettra de l'avant pour y répondre.

CHAPITRE 3 OBJECTIFS, HYPOTHÈSES ET MÉTHODOLOGIE DE RECHERCHE

3.1 Lacunes présentes dans la littérature antérieure

La revue de la littérature a mis en exergue des contradictions fondamentales au sein des critères de dimensionnement actuels, particulièrement concernant l'influence de la nitrification complète et les limites de vitesse de filtration. Alors que les modèles prédictifs développés jusqu'à présent n'ont pas explicité l'effet de la vitesse de filtration sur la cinétique d'enlèvement du Mn(II), le contexte réglementaire québécois autorise des taux de filtration atteignant 50 m/h sans appui documentaire scientifique robuste bien que ces valeurs soient historiquement soutenues par des retours d'expérience opérationnels issus de l'ingénierie industrielle. Ce verrou technologique est d'autant plus critique que le resserrement des objectifs de traitement à 0,02 mg Mn/L impose une maîtrise parfaite des conditions opératoires, rendant impérative la validation des performances de la biofiltration à très haute vitesse.

Si le démarrage des biofiltres a fait l'objet de nombreuses études en raison d'une logistique plus simple à mettre en place à l'échelle pilote, le fonctionnement à long terme demeure largement sous-documenté. La littérature s'accorde sur l'existence de changements structuraux profonds au sein du média au fil des ans, mais les mécanismes menant à une éventuelle perte de performance du recouvrement réactif après plusieurs décennies d'opération restent à explorer. Cette lacune s'étend à la compréhension du rôle du Fe, qui, bien qu'intégré dans les critères de dimensionnement (typiquement sous la forme d'une charge maximale par cycle), n'a pas été formellement lié à une interférence mécanistique. En complément, l'incertitude quant à la présence et au rôle de bactéries réduisant le manganèse, déjà identifiées dans les réseaux de distribution chlorés, constitue un risque de relargage non évalué au sein même des unités de biofiltration.

L'efficacité à long terme du procédé repose sur la capacité du média filtrant à assurer une adsorption continue du Mn couplée à une régénération des sites par oxydation autocatalytique. Or, les approches méthodologiques actuelles échouent à différencier quantitativement la capacité d'adsorption du média de sa capacité à oxyder ce dernier pour se régénérer. De plus, l'étude des médias est freinée par une lacune analytique majeure : l'absence de méthode de digestion standardisée capable de quantifier l'intégralité des oxydes de manganèse accumulés. Les protocoles

actuels, souvent dérivés de l'analyse de sédiments n'ont jamais été validés pour la mesure de Mn sur des médias filtrants ayant des phases très stable. Cette limite analytique rend difficile la comparaison de résultats de performance provenant d'études variées.

3.2 Objectifs et hypothèses de recherche

L'objectif principal de cette thèse est de réviser les critères et méthodes de dimensionnement des biofiltres pour le traitement des eaux souterraines contaminées par du manganèse afin d'augmenter la robustesse de cette filière de traitement des eaux souterraines au Québec.

Plus précisément, cela consiste à :

- Comprendre les mécanismes principaux permettant le contrôle du Mn,
- Expliciter les interférences de la présence de fer sur le fonctionnement du biofiltre,
- Proposer une méthode permettant de comparer les performances de différents médias pour l'enlèvement du Mn
- Développer des consignes de conception adaptées aux réalités des installations devant traiter des eaux souterraines faiblement concentrées en Fe et en Mn.

Ces sous-objectifs permettent d'aborder les questions qui ci-dessous qui furent régulièrement soulevées par les différents acteurs du secteur de l'eau potable municipale (maires, gestionnaires et opérateurs d'usines, citoyens, média et ingénieurs concepteurs) et permettent de questionner les croyances populaires sur ce procédé.

- Est-ce que l'enlèvement du Mn dans le biofiltre est réalisé principalement de manière biologique ?
- Est-il nécessaire de séparer spatialement et temporellement l'enlèvement du Fe et du Mn dans un biofiltre ?
- Comment fait le biofiltre pour fonctionner de manière continue pendant plusieurs décennies sans régénérations ?
- Est-il réellement viable d'installer des biofiltres fonctionnant à très hautes vitesses (comme prévu dans le guide de conception) alors que cela est déconseillé en Europe du Nord ?
- Est-il possible de prévoir les performances du procédé dans le cadre d'une hausse des concentrations de Fe/Mn dans l'eau brute ?

Les hypothèses suivantes ont été étudiées afin de répondre aux différents sous-objectifs présentés précédemment :

Hypothèse 1 : Les protocoles de digestion acide conventionnels ne permettent pas une dissolution d'au moins 90% de toutes les phases minérales du manganèse les plus stables accumulées sur le média filtrant.

Cette hypothèse sera validée si l'utilisation d'un protocole de digestion à fort pouvoir réducteur permet une meilleure performance que le protocole standard de la USEPA.

Originalité : *Cette hypothèse introduit une évaluation quantitative de la performance des méthodes de digestion (employées sans validation dans la littérature) en utilisant des oxydes de manganèse standards de différents états d'oxydation, ce qui n'avait jamais été comparé systématiquement dans la littérature.*

Hypothèse 2 : L'enlèvement du manganèse dans un biofiltre mature est contrôlé par un régime stationnaire où la catalyse hétérogène abiotique sur les MnOx prédomine largement sur l'oxydation biologique directe.

Cette hypothèse sera validée si la cinétique d'enlèvement du Mn(II) par le biofilm isolé est inférieure à 20% de la capacité totale du biofiltre.

Originalité : *Cette hypothèse repose sur une quantification expérimentale directe de la contribution biologique à l'oxydation du Mn(II) par extraction du biofilm et inhibition métabolique, permettant de distinguer clairement les mécanismes biotiques et abiotiques en biofiltration mature.*

Hypothèse 3 : La co-présence de Fe et de Mn entraîne une passivation partielle des sites réactifs de MnOx par recouvrement structural des oxydes de fer, modifiant la dynamique d'enlèvement du manganèse à long terme.

Cette hypothèse sera confirmée si une comparaison structurale entre les médias alimentés avec ou sans Fe démontre une association d'un recouvrement en FeOx associé à la phase majoritaire de Mn.

Originalité : *Cette hypothèse propose une interprétation mécanistique basée sur une caractérisation structurale fine (EXAFS, microscopie, analyses minéralogiques) pour relier l'architecture minérale Fe–Mn au fonctionnement du biofiltre.*

Hypothèse 4 : Considérer le mécanisme de régénération des sites d'adsorption est nécessaire pour décrire correctement la cinétique d'adsorption.

Cette hypothèse sera démontrée si un modèle cinétique d'adsorption intégrant explicitement une constante de régénération des sites d'adsorption permet une amélioration des critères d'ajustement statistique entre les données expérimentales et les prédictions du modèle.

Originalité : *Cette hypothèse conduit au développement d'un modèle cinétique intégrant explicitement le couplage adsorption–oxydation autocatalytique, offrant une description mécanistique plus cohérente que les modèles pseudo-ordre classiquement utilisés et permet de comparer les performances de différents médias.*

Hypothèse 5 : À haute vitesse de filtration, le procédé d'enlèvement du Mn(II) devient limité par la cinétique intrinsèque de réaction plutôt que par le transfert de masse externe.

Cette hypothèse sera validée si l'augmentation de la vitesse de filtration entraine une augmentation de la constante cinétique apparente d'enlèvement du Mn.

Originalité : *Cette hypothèse introduit une analyse expérimentale de la transition entre limitation par transfert de masse et limitation cinétique en biofiltration rapide, remettant en question les critères de conception fondés uniquement sur le temps de contact et des vitesses de filtration faible.*

L'ensemble de ces hypothèses propose une démarche intégrée reliant caractérisation analytique, compréhension mécanistique et modélisation des processus à leur application en conception de systèmes de biofiltration, contribuant ainsi à améliorer les pratiques de dimensionnement des biofiltres traitant le manganèse en présence ou en absence de Fe.

3.3 Stratégie et méthodologie de recherche

3.3.1 Synthèse des approches méthodologiques

Les approches méthodologiques générales utilisées pour valider ou invalider les hypothèses de recherche décrites ci-dessus sont présentées dans le Tableau 3.1. Les prochaines sous-sections visent à présenter les similarités des approches expérimentales réalisées dans les différents chapitres de cette thèse. Étant donné que les approches expérimentales sont très différentes d'une

hypothèse à l'autre, ces dernières sont uniquement détaillées dans les chapitres (articles) associés (4 à 8). En particulier, la méthodologique utilisée dans le chapitre 4, qui vise à développer une méthode de digestion permettant de quantifier les MnOx sur des échantillons solides en comparant les différentes méthodes utilisées dans la littérature, n'est pas développée dans cette section

Tableau 3.1 : Approches expérimentales utilisées pour valider (ou invalider) les hypothèses de recherche.

	Hypothèses	**Échelle d'étude**	**Approches expérimentales**	**Résultats attendus**	**Article associé**
1	Protocole de digestion à fort pouvoir réducteur	Laboratoire	Comparaison des différents protocoles utilisés dans la littérature sur des oxydes standards et des échantillons environnementaux	Développement d'un protocole de digestion quantitatif des oxydes de Mn environnementaux reproductibles	1
2	Enlèvement du Mn(II) par un biofiltre mature est majoritairement abiotique	Biofiltre à pleine échelle (usine, Waterloo) Laboratoire	Carottage d'un biofiltre Caractérisation biochimique, microbiologique et de réactivité du biofilm extrait Caractérisation géochimique du média filtrant	Apport réactif dans l'enlèvement du Mn du biofilm faible Évolution du média vers une phase thermodynamiquement plus stable	2
3	Influence de la présence de Fe sur le fonctionnement d'un biofiltre pour l'enlèvement du Mn	Biofiltre à pleine échelle (usine, Waterloo et Sainte-Marthe-Sur-Le-Lac) Laboratoire		Biofilm différent et plus actif que celui en absence de Mn Média partiellement recouvert d'oxyhydroxydes de fer	3
4	Développement d'un modèle cinétique permettant de découpler les performances d'adsorption de celles d'oxydation	Pilote à petite échelle Laboratoire Modélisation	Essais d'adsorption en mini-colonne Modélisation cinétique	Modèle permettant de distinguer la capacité d'adsorption et la capacité de régénération du média en fonction des conditions expérimentales	4
5	Biofiltre limité par le transfert de masse à faible vitesse	Pilotes (Sainte-Marthe-Sur-Le-Lac)	Essais pilotes à différentes vitesses (10, 25 et 50 m/h) Différentes configurations (filtres en série, monocouche, bicouche)	Amélioration de la cinétique d'enlèvement à haute vitesse de filtration Atteinte d'une limitation cinétique en fonction du temps de contact à haute vitesse (hauteur du média)	5

3.3.2 Présentation générale des eaux étudiées

Une partie des études présentée dans cette thèse ont été réalisées directement dans des municipalités (chapitres 5, 6 et 8) alors que le chapitre 7 a été réalisé à partir d'eau synthétique. Le Tableau 3.2 présente les principales caractéristiques physico-chimiques des différentes eaux étudiées et dans quel(s) chapitre(s) ces dernières furent utilisées.

Tableau 3.2 : Résumé des caractéristiques moyennes des eaux utilisées lors des essais expérimentaux présentés dans les chapitres 5 à 8

Type d'eau	**Eau souterraine – Municipalité de Waterloo**		**Eau souterraine – Municipalité de Sainte-Marthe-Sur-Le-Lac**		**Eau synthétique**
Chapitre concerné	5	6	6	8	7
Turbidité (UTN)	0.23	0.37	1.21	0.09 à 4.24	N.D.
pH	7.72	7.4	7.5	7.12 à 7.53	6 à 9
Température (°C)	13.5	13.5	9.7	9.5 à 18.7	4 et 20°C
Oxygène dissous (mg/L)	8.9	3.6	7.0	1.82 à 9.5	> 9 mg/L
ORP (mV)	323	291	254	10 à 477	N.D.
Conductivité (µS/cm)	612	655	742	562 à 816	N.D.
Total Mn (mg/L)	0.39	0.85	0.5	0.21 à 0.96	0 à 1.5
Total Fe (mg/L)	< 0.03	0.11	0.31	0.03 à 0.33	0
Azote ammoniacal (mg N/L)	N.D.	N.D.	N.D.	0.05 à 0.1	0
COD (mg/L)	1.24	1.30	2.885	N.D.	N.D.
CODB (mg/L)	0.13	0.095	0.09	N.D.	N.D.
ATP (pg/mL)	2.56	3.02	72.16	N.D.	N.D.

N.D. : Non déterminé

3.3.3 Méthodologie de l'étude du fonctionnement des biofiltres à pleine échelle

Pour comprendre le fonctionnement d'un biofiltre pour l'enlèvement du Mn et l'impact de la présence de Fe sur ce dernier, 3 filtres à pleines échelles ont été étudiés (prélèvements liquides et prélèvements solides). Les trois filtres étudiés sont présentés dans le Tableau 3.3. En particulier, deux des filtres (Fe-biofiltre et Mn-biofiltre) sont dans la même municipalité et ont été démarrés en même temps alors que le Fe-Mn-biofiltre lui a été démarré plus récemment. Les différences entre le Fe-Mn-biofiltre et le Mn-biofiltre qui étaient aussi présentes dans le Fe-biofiltre pouvaient ainsi être directement attribuées à la présence de Fe et pas à l'âge (ou à d'autres variables générales de qualité de l'eau).

L'investigation du fonctionnement des biofiltres a été effectuée à l'aide de l'application d'une caractérisation biogéochimique d'échantillons solides de média filtrant prélevés à différentes profondeurs des biofiltres. Un résumé des méthodes utilisées et des leurs utilités est présenté dans le Tableau 3.4. Ces différentes méthodes ont permis de développer les premières bases d'un cycle biogéochimique du Mn dans un procédé d'ingénierie de filtration d'eau souterraine.

Tableau 3.3 : Caractéristiques des différents filtres carottés pour valider (ou invalider) les hypothèses 2 et 3

Nom du filtre	**Mn-biofiltre**	**Fe-biofiltre**	**Mn-Fe-biofiltre**
Municipalité	Waterloo	Waterloo	Sainte-Marthe-Sur-Le-Lac
Type de biofiltre	Mangazur™	Ferazur™	Mangazur™
Média	Biolite® SM (d_{10} = 0.95mm)	Biolite® SF (d_{10} = 1.35mm)	Biolite® SM (d_{10} = 0.95mm)
Hauteur de média initiale (m)	1.5	1.5	1.5
Intégration du procédé dans l'usine	Fonctionnement débit stable avec un prétraitement pour l'enlèvement du Fe	Fonctionnement débit stable réalise le prétraitement avant le Mn-biofiltre	Fonctionnement à débit variable, réalise l'enlèvement du Mn et du Fe en même temps

Tableau 3.4 : Récapitulatif des différentes méthodes analytiques utilisées pour étudier les hypothèses 2 et 3

Paramètre	**Méthode**	**Échantillon**
Analyses microbiologiques et biochimiques		
Protéines	Kit MicroBCA™ (Thermofisher®) avec lecture de l'absorbance à 560nm sur un lecteur de microplaque (Tristar2, BertholdTechnologies)	Biofilm extrait par 3 cycles de sonication dans du tampon phosphate
Polysaccharides	Méthode de dosage au phénol avec une courbe de calibration réalisée au d-glucose	Biofilm extrait
Métaux (Mn, Fe, Ca, Mg)	Absorption atomique après digestion acide à l'aide du protocole développée lors de l'hypothèse 1	Biofilm extrait Média filtrant
État d'oxydation moyen du Mn	Méthode au Leucoberbelin Blue I (LBB) avec lecteur de l'absorbance sur un lecteur de microplaque (Tristar2, BertholdTechnologies)	Biofilm extrait
Cellules viables et totales	Cytométrie de flux (BD Accuri™ C6 Plus, BDbiosciences) après coloration avec le LIVE/DEAD BacLight™	Biofilm extrait
Identification microbiologiques	Extraction du biofilm et séquençage de la région V4-V5 du gène 16S rRNA en utilisant le primer 515FB-926R. Données analysées à l'aide du pipeline AmpliconTagger Cultures sélectives des bactéries oxydant et réduisant le Mn (MnOB et MnRB respectivement)	Biofilm extrait
Activité du biofilm		
ATP	Kit LuminUltra™	Biofilm extrait
Activité d'oxydation du Mn(II)	Mesure spécifique de la formation de MnOx à partir de Mn(II) à l'aide d'un suivi colorimétrique à l'aide du LBB (en présence ou en absence d'azide de sodium inhibant l'activité des bactéries gram -).	Biofilm extrait

Tableau 3.4 (suite)

Paramètre	Méthode	Échantillon
Caractérisation géochimique du média		
Origine	Mesure par résonnance paramagnétique électronique	Média
Observation et caractérisation élémentaire de la surface	Observation par microscopie environnementale électronique à balayage (Quattro, Thermofisher®) couplé à un détecteur de spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDS) (Ultim-Max, Oxford Instruments)	Média
Évolution du recouvrement	Observation par microscopie électronique à balayage (FEG-SEM JSM-7600F™, Jeol®) couplé à un détecteur EDS (X-max™, Oxfort Instruments)	Média transversalement coupé puis poli
Minéralogie (longue portée)	Diffraction des rayons X à l'installation européenne de rayonnement synchrotron (ESRF)	Média
Minéralogie (courte portée)	XANES et EXAFS au centre de rayonnement du Canada (CLS)	Média

3.3.4 Étude cinétique de l'enlèvement du Mn(II)

L'analyse des différentes résultats expérimentaux d'enlèvement du Mn(II) a été réalisée en considérant principalement la cinétique d'enlèvement du Mn(II) car ce dernier influence directement le temps de contact nécessaire pour l'enlèvement de ce dernier dans le procédé et est fortement diminué lors d'une augmentation de la vitesse de filtration. Pour chacune des études, des constantes cinétiques d'enlèvement du Mn(II) ont été déterminées en fonction de différentes hypothèses et ne sont pas directement comparables entre elles. Le Tableau 3.5 présente un comparatif des différentes constantes cinétiques déterminées dans cette thèse.

Tableau 3.5 : Comparatif des différentes constantes cinétiques déterminées et étudiées pour tester les hypothèses de recherche

Type d'enlèvement	Paramètre cinétique	Importance du paramètre	Hypothèses et articles associées
Biologique	f (mg Mn/cm^3)	Capacité maximale du biofilm pour réaliser l'oxydation du Mn(II)	2 et 3
	k_{bio} (h^{-1})	Constante de vitesse d'oxydation du Mn(II) en MnOx par le biofilm	2 et 3
Abiotique	$q_{Mn(II),e}$ (mg Mn/g)	Capacité maximale d'adsorption du média	4
	k_{ad} (min^{-1})	Constante de vitesse d'adsorption du Mn(II) sur le média	4
	k_{ox} (min^{-1})	Constante de vitesse d'oxydation du Mn(II) en MnOx par le média	4
Total	$k_{Mn,a}$ (h^{-1})	Constante apparente d'enlèvement du Mn lors de la biofiltration	5

<u>Étude cinétique de l'enlèvement biologique du Mn(II) :</u>

Dans les chapitres 5 et 6, des études cinétiques d'enlèvement biologique du Mn(II) ont été réalisés après extraction de ce dernier du média. Le biofilm extrait était mis en présence de Mn(II) en excès pendant 8h. L'oxydation du Mn(II) en MnOx par le biofilm était suivi à l'aide du LBB qui réagit avec les MnOx pour former du Mn(II) et du LBB^+ coloré. La Figure 3.1 schématise la méthodologie expérimentale. Brièvement, la cinétique complète du biofilm a été étudiée en ajoutant à différents temps du leucoberbelin blue (LBB) dans un puits contenant le biofilm extrait et du $MnSO_4$. Alors que l'activité de la matrice extracellulaire sans MnOx a été déterminée en inhibant préalablement la chaine respiratoire des bactéries gram – à l'aide d'azide de sodium (NaN_3) puis la réalisation d'un suivi de la formation de MnOx en présence de LBB. Une description plus détaillée de cette étude cinétique est présentée dans les chapitres 5 et 6.

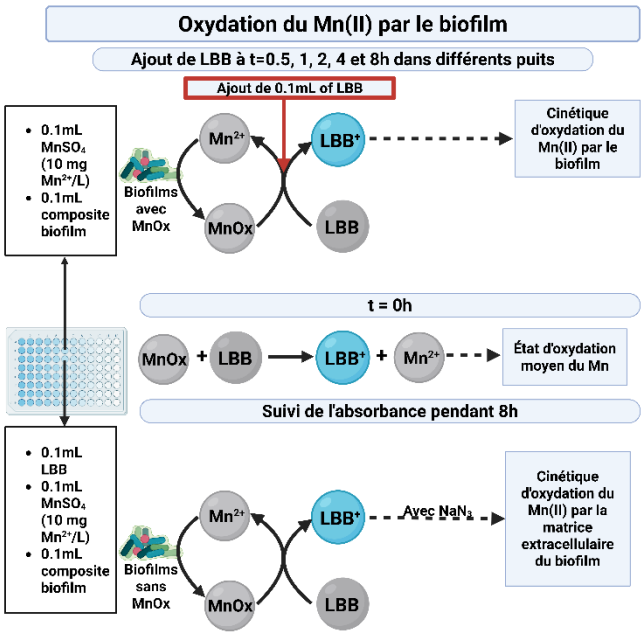


Figure 3.1 : Schéma de la détermination expérimentale de la cinétique d'oxydation du Mn(II) par le biofilm

<u>Étude cinétique de l'enlèvement abiotique du Mn(II) :</u>

L'enlèvement abiotique du Mn a été étudié lors de test d'adsorption réalisé en mini-colonne afin de développer un modèle cinétique. Ces tests ont été réalisés sur de l'eau synthétique dont les caractéristiques sont présentées dans le Tableau 3.2. Le chapitre 7 présente en détail la méthodologie utilisée pour déterminer les constantes cinétiques associées à l'enlèvement abiotique du Mn.

<u>Étude cinétique de l'enlèvement du Mn(II) en pilote de biofiltration :</u>

Pour comparer différentes configurations de biofiltration et l'impact des vitesses de filtration sur l'enlèvement du Mn, une étude de cinétique apparente de l'enlèvement du Mn en fonction du temps de contact en fût vide a été réalisé en considérant une réaction de type ordre 1, mais ayant une constante cinétique impactée par les différents mécanismes pouvant limiter l'enlèvement du Mn tel que le transfert de masse. Le chapitre 8 présente en détails la méthodologie utilisée pour cette étude cinétique.

CHAPITRE 4 ARTICLE 1 – A REVISED DIGESTION METHOD TO CHARACTERIZE MANGANESE CONTENT IN SOLIDS

Cet article a été soumis (26 mars 2024) et publié (22 avril 2024) dans *MethodsX*.

Cet article compare différentes méthodes de digestion utilisées dans la littérature pour pré-traiter des échantillons solides avant la quantification des métaux sur quatre oxydes de Mn standard afin de développer une méthode permettant de réaliser la digestion quantitative des oxydes de Mn. Cette méthode démontre l'applicabilité d'une méthode de digestion utilisant seulement un seul acide pour la solubilisation quantitative des MnOx présent dans un solide. La comparaison des différentes méthodes a montré qu'une partie des méthodes de digestion utilisée dans la littérature ne permettait pas de dissoudre quantitativement le MnO_2 et donc ne permettait pas de quantifier la quantité de Mn dans un revêtement. Cette méthode a été utilisée pour caractériser les médias filtrants étudiés dans les chapitres suivants.

A REVISED DIGESTION METHOD TO CHARACTERIZE MANGANESE CONTENT IN SOLIDS

Jérôme Ducret[1,] and Benoit Barbeau[1]*

[1]Department of Civil, Geological and Mining Engineering, Polytechnique Montreal, 2500 chemin de Polytechnique, H3T 1J4, Montreal, QC, Canada

[*]Corresponding author: jerome.ducret@polymtl.ca

Abstract

Quantifying manganese (Mn) content in solids is critical for understanding its roles in aquatic ecosystems, soils, water treatment plants and distribution systems. No studies have yet used standard Mn oxides to compare the performance of the numerous digestion methods found in the literature. Nine digestion methods (including USEPA 3050B) were compared using four Mn oxides with varying oxidation states. The HCl concentrate (12.4 M) heated to at least at 40 °C provided quantitative digestion of all Mn oxides tested with ≈ 100 % recovery. HCl concentration is important only for MnO_2 digestion, while temperature influences both MnO and MnO_2 recovery. Complete recovery of various Al, Cu and Fe standard oxides using a 12.4 M HCl di- gestion at 95°C. Digestion of environmental samples for Al, Ca, Fe, Mg and Mn content yielded higher metal content using the HCl method (except for Al). HCl 12.4 M digestion provided better performance than other digestion methods found in the scientific literature because of its high reducing capacity.

- Most digestion methods found in the literature do not digest all Mn oxidation states.
- Hydrochloric acid is shown to be essential to dissolve all oxidation state of Mn oxides.

Keywords: Digestion methods; Manganese oxides; Metals content; Filter media; Distribution system

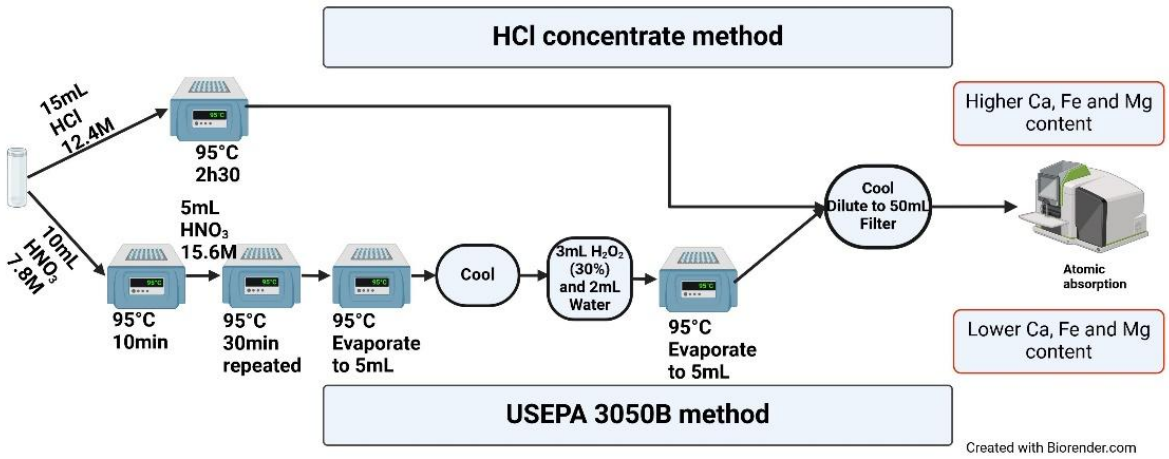


Figure 4.1 : Graphical abstract (Article 1)

Table 4.1 : Specifications table

Subject area	***Environmental science***
More specific subject area	Metal quantification
Name of your method	Concentrated HCl digestion method
Name and reference of original method	*US EPA Method 3050B – Acid digestion of sediments sludges and soil*
Resource availability	Digestion system (HotBlock® SC100 for example) HCl concentrate (ACS grade)

4.1 Background

Research on manganese (Mn) fate in water (Mn biogeochemistry in marine environment (Hansel, 2017), impact of Mn in the distribution networks (Gerke et al., 2016; Locsin et al., 2022), Mn removal in water treatment (Bruins, Petrusevski, Slokar, Kruithof, et al., 2015; Breda, Søborg, et al., 2019; Dangeti et al., 2020) etc.) commonly requires a quantitative assessment of Mn content in solid deposits. To study manganese oxide accumulation in water systems, it is important to adopt a method that can quantitatively digest Mn with different natural oxidation states (e.g., Mn(+II), Mn(+III) and Mn(+IV)) given that each of them has been identified on biofilter media coatings (Bruins, Petrusevski, Slokar, Kruithof, et al., 2015; Dangeti et al., 2020). This objective is normally

achieved by performing an acid digestion of the solids followed by Mn analysis using either inductively coupled plasma (ICP) or atomic absorption (AA). Although elemental analysis of Mn using AA or ICP is standardized, numerous digestion methods have been proposed to dissolve manganese oxides (MnOx) (the most common ones are listed in Table A.1). No comparison has yet been made on the performance of these various digestion methods, and there is no evidence that they can fully dissolve all types of naturally occurring MnOx deposits, as reported by Cerrato, Hochella, et al. (2010). MnOx deposits are known to be stable in the environment (the thermodynamic equilibrium constants for some common Mn oxides at different average oxidation states (AOS) are presented in Table A.2). For a given AOS, Mn oxides are at least 17 orders of magnitude more stable (by comparing Ksp) than their hydroxides counterpart. Therefore, it is important that any digestion method proposed to characterize MnOx considers the challenge imposed by manganese oxides.

Similarly, it has been shown that the United States Environmental Protection Agency (USEPA) standard digestion protocol was not fully effective in recovering particulate Pb (Cartier et al., 2011; Zewen, 2018). A hypothesis was made that, similar to the challenge of lead oxide digestion, an optimized protocol is required to correctly characterize MnOx content in solid media, in particular for Mn(IV) oxides for which a reducer is needed as reagent. The USEPA 3050B standard solid digestion method uses HNO_3 and H_2O_2 (United States Environmental Protection Agency (USEPA), 1996). However, HNO_3 is an oxidant in which MnO_2 is not soluble (Lide, 1975), while MnO_2 is known to catalyze H_2O_2 decomposition in water (Kanungo et al., 1981).

The aim of this study is to compare various digestion protocols to identify the most suitable technique to quantify Mn content in solids with mixed Mn oxidation states. Furthermore, the optimal method was compared to USEPA method 3050B for the characterization of reference solids as well as deposits collected from drinking water treatment plants and water distribution networks given that the optimal method should also be proficient for characterizing other common elements such as Al, Fe, Ca and Mg.

4.2 Method details

The digestion method to determine metal (in particular Mn) content in solids (tested on reference oxides and on environmental water treatment, distribution solids), is presented in the Figure 4.2.

The concentrated HCl method, which was determined to be the optimum method is described below.

Approximately 0.5g of dry solids were weighed out and put into a digestion tube (acid and heat resistant). Then 15 mL of concentrate HCl (12.4M) were added in the tube at room temperature. Digestion of the solids was done for 2.5 h at 95°C under a chemical hood in a HotBlock® digestion system with a ribbed watch glass to limit evaporation. Samples were then cooled to room temperature for approximately 1h and then diluted with Milli-Q water to a volume of 50 mL followed by a 2 µm filtration to remove insoluble materials (in particular silica particles). Metal quantification in the liquid phase was performed by atomic absorption. The detection limit of this method depends on the quantity of solid introduced and the quantification method used; within the framework of this article was to 0.001 mg Mn/g of dry media.

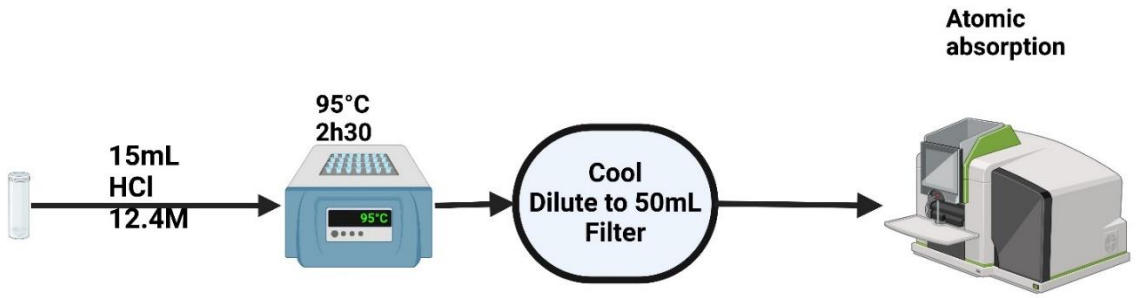


Figure 4.2 : Presentation of the optimized digestion method for manganese oxides.

The recovery accuracy of this method was determined with the digestion of four manganese oxides standards with different average oxidation state and with other metal (Al, Cu and Fe) oxides standards and various environmental samples. The procedure followed for the characterization of the method is presented in Figure 4.3.

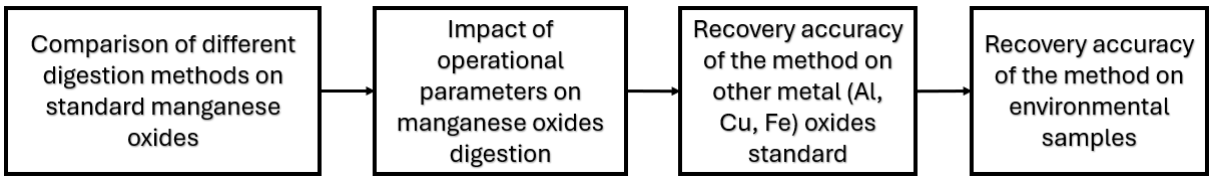


Figure 4.3 : The different steps used in this study to validate the optimal digestion method for manganese oxides.

4.3 Method validation

4.3.1 Reagents and chemicals

Reagents were purchased from Fisher Scientific (HNO_3, Trace Metal Grade, oxalic acid dehydrate, ACS Grade, H_2SO_4, ACS Plus Grade), VWR (HCl 36.5-38%, ACS Grade) and Sigma–Aldrich (H_2O_2, ACS Grade). The digestion methods were tested on four reference manganese oxides (Sigma–Aldrich, USA) confirmed by XRD (spectra are presented on Figure A.1) as pyrolusite (MnO_2, 99% purity), bixbyite (Mn_2O_3, 99% purity), hausmannite (Mn_3O_4, 97% purity) and manganosite (MnO, 99% purity). They were chosen as MnOx representative of different oxidation states expected to be found in water treatment solids.

All dilution and dissolution assays were conducted using ultrapure water from a Milli-Q integral water purification system (Millipore, USA). All plastic ware used was metal-free, and all glassware was soaked overnight in a 10% (by volume) nitric acid solution and then rinsed three times with deionized water and three times with Milli-Q water.

4.3.2 Statistical analysis

Kruskal–Wallis tests, nonparametric analyses of variance (Team, 2023), were conducted in R to compare EPA3050B with the 12.4 M HCl method and optimize the digestion conditions of the HCl method.

4.3.3 Comparison of different digestion methods on standard manganese oxides

In total, nine digestion methods (presented in Table 4.2) were tested for their ability to dissolve the four standard manganese oxides presented above. Duplicate samples of 0.5 g solids were digested in 50-mL metal-free polypropylene cups (UC475, Delta Scientific), which were covered with a disposable watch glass (SC505, Delta Scientific) and heated in a 36-well HotBlock™ (SC100, Environmental Express, Delta Scientific). Negative controls were included in the experimental plan. At the end of the digestion period, the samples were diluted with ultrapure water and then filtered through a 2 µm composite PTFE-polypropylene membrane (Filtermate™, SC0401, Delta Scientific). Filtered samples were immediately analyzed for Mn (with a limit of quantification of 10 µg Mn/L) using flame atomic absorption (PinAAcle™ 900F, PerkinElmer, USA).

The main differences between the various digestion methods relate to (i) the types of acid used (H_2SO_4, HCl, HNO_3, oxalic acid or a mix), (ii) their concentrations, (iii) the duration of the experiment (2 h 30 vs. more than 4 h) and (iv) the number of steps (1 to 4). The most tedious method is the standard method USEPA 3050B which involves four steps. All methods involved incubating the sample at 95°C. Oxalic acid is a dicarboxylic acid that is known for its ability to sequester metals caused by its high reduction capacity.

The performance of nine digestion methods to recover manganese from four types of MnOx (Table 4.3) was assessed. Generally, pyrolusite proved to be the most difficult MnOx to digest, and only two methods (HCl concentrate (12.4 M) and EPA3050B) provided an overall recovery level of above 90% for all types of MnOx.

Table 4.2 : Presentation of the different digestion methods tested.

Methods	Description	Associated references
EPA3050B	Step 1: 10 mL HNO_3 (7.8 M), T=95 °C, 10 min Step 2: 5 mL HNO_3 (15.6 M) + evaporate to 5 mL, T=95 °C, 2h30 min Step 3: 2 mL Ultrapure Water + 3 mL H_2O_2 (30%), Room temperature, 1 h Step 4: Evaporate to 5mL, T=95°C	United States Environmental Protection Agency (USEPA) (1996)
Aqua Regia	5 mL HNO_3 (7.7 M) + 15 mL HCl (12.4 M), t=95 °C, 2h30 min	No references
HCl concentrate (12.4 M)	15 mL HCl (12.4 M), T=95 °C, 2h30 min	Tali (2007) ; Almquist et al. (2014)
HCl (4.1 M) + 2 g/L $C_2H_2O_4$	30 mL HCl (4.1 M) + 2 g/L $C_2H_2O_4$, T=95 °C, 2h30 min	de Vet et al. (2011) ; Breda, Ramsay, et al. (2019)
HCl (6.2 M) + 2 g/L $C_2H_2O_4$	30 mL HCl (6.2 M) + 2 g/L $C_2H_2O_4$, T=95 °C, 2h30 min	No references
HCl (12.4 M) + 2 g/L $C_2H_2O_4$	30 mL HCl (12.4 M) + 2 g/L $C_2H_2O_4$, T=95 °C, 2h30 min	No references
H_2SO_4 (0.5 M) + 45 g/L $C_2H_2O_4$	30 mL H_2SO_4 (0.5 M) + 45 g/L $C_2H_2O_4$, T=95 °C, 2h30 min	Kijima et al. (2001)
H_2SO_4 (17.6 M)	15 mL H_2SO_4 (17.6 M), T=95 °C, 2h30 min	No references
HNO_3 (15.4 M)	Step 1 : 10 mL HNO_3 (7.7 M), T=95 °C, 30 min Step 2 : 5 mL HNO_3 (15,4 M), T=95 °C, 2h30 min	No references

The EPA 3050B method is recommended for the digestion of sediments (United States Environmental Protection Agency (USEPA), 1996). However, this technique requires multiple steps and yields more variability in MnO_2 recovery (±31%). Although the USEPA and concentrated HCl (12.4 M) methods did not provide significantly different results ($p > 0.05$), we selected the use of HCl (12.4 M) as a superior method given its simplicity and its lower variability regarding MnO_2 recovery. In addition, all other MnOx can be effectively dissolved by HCl (Table 4.3) (Lide, 1975).

Table 4.3 : Comparison of manganese recovery (average +/- std deviation) achieved by nine digestion methods for four standard manganese oxides.

Oxide	**Manganosite**	**Hausmannite**	**Bixbyite**	**Pyrolusite**	**Overall recovery**
Formula	MnO	Mn_3O_4	Mn_2O_3	MnO_2	
Oxidation State	+II	+II, +III	+III	+IV	-
Particle size (µm)	250	5.3	6.6	71	-
EPA3050B	99±5%	100±3%	102±3%	99±31%	100±8%
Aqua regia	96±1%	92±1%	65±12%	76±10%	82±4%
HCl (12.4 M)	105±3%	103±5%	105±2%	98±0.4%	102±2%
HCl (4.1 M) + 2 g/L $C_2H_2O_4$	84±15%	97±0.2%	93±1%	12±1%	72±4%
HCl (6.2 M) + 2 g/L $C_2H_2O_4$	93±5%	95±0.4%	92±7%	68±1%	87±2%
HCl (12.4 M) + 2 g/L $C_2H_2O_4$	91±5%	81±15%	92±8%	82±2%	87±4%
H_2SO_4 (0.5 M) + 45 g/L $C_2H_2O_4$	71±16%	59±7%	64±6%	91±9%	72±5%
H_2SO_4 (17.6 M)	2±2%	3±2%	6±0.5%	1±1%	3±1%
HNO_3 (15.4 M)	69±8%	35±10%	31±2%	0±0.02%	34±3%

4.3.4 Method optimization and performance evaluation

Once the use of HCl was identified as the best acid for Mn digestion, the impact of temperature and HCl concentration on Mn recovery was assessed for each standard Mn oxide studied. First, triplicate digestions were performed with HCl 12.4 M at 30, 40, 70 and 95°C. Secondly, standard Mn oxides were digested in triplicate at 95°C with HCl concentrations of 4.1, 6.2 or 12.4 M.

Once the optimal method (HCl 12.4 M at 95°C) was identified, its performance was measured by calculating Mn recovery from samples analyzed in triplicate. Performance was compared to that of the standard method EPA3050B, which was also tested in triplicate.

4.3.5 Optimization of concentrate HCl method for the recovery of Mn from MnOx

The impact of temperature on digestion performance was tested by comparing MnOx recoveries at 30, 40, 70 and 95°C using 12.4 M HCl (Figure 4.4A). The boiling temperature of HCl 12.4 M is approximately 50°C (Saravi et al., 2018). These results show that for temperatures higher than 40°C, all Mn oxides were effectively digested, which implies that it is not necessary to exceed boiling when using 12.4 M HCl. Further digestions were performed at 95 °C to help dissolve other metal oxides.

Mn recovery was observed to be dependent on HCl concentration ($p < 0.05$, Figure 4.4B). To maximize the recovery of MnO_2, it is recommended to use HCl without dilution (i.e., HCl 12.4 M).

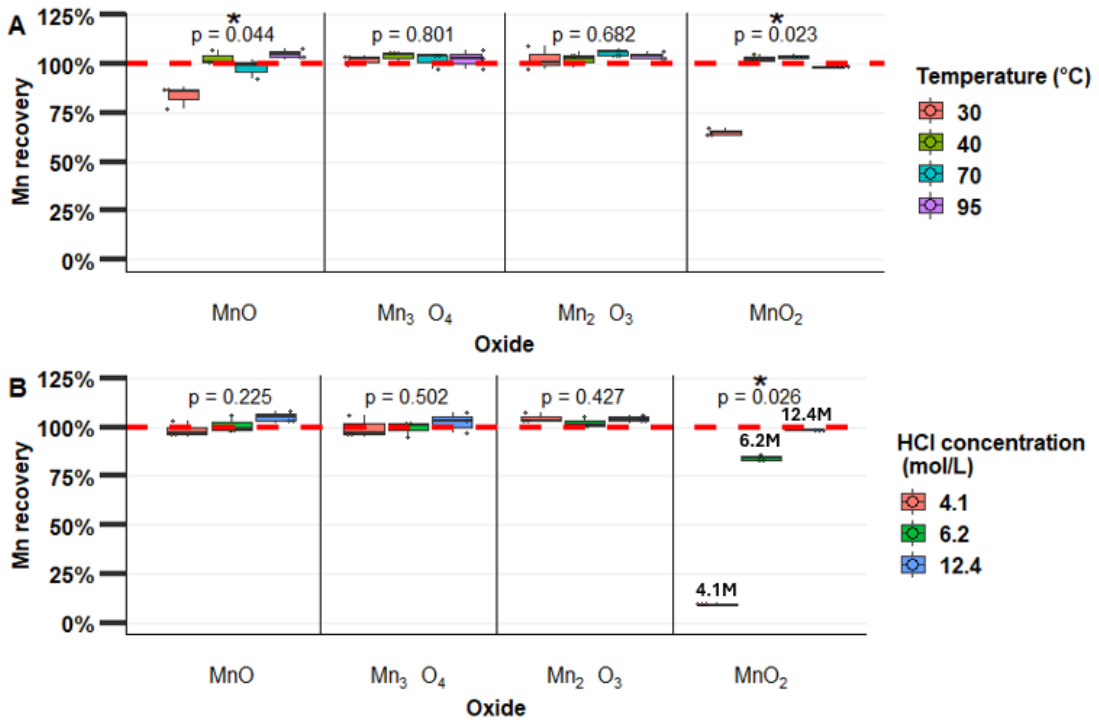


Figure 4.4 : Mn recovery for four Mn standard oxides using the HCl digestion method depending on (A) digestion temperature (using 12.4 M HCl) and (B) HCl concentration (at 95°C).

4.3.6 Impact of particle size on digestion performance

A sample of pyrolusite (Manganox™, Magnus, Canada) was sifted to obtain three size fractions of different diameters (d) with a uniformity coefficient of < 1.65: (i) 0.35 mm ≤ d ≤ 0.50 mm, (ii) 0.50 mm ≤ d ≤ 0.71 mm, and (iii) 0.71 mm ≤ d ≤ 0.85 mm. The different fractions were digested in triplicate with the HCl concentrate method.

The digestion of different pyrolusite size fractions showed that particle sizes did not significantly ($p > 0.05$) impact digestion performance by the HCl concentrate (12.4 M) method (data not shown).

4.3.7 Recovery and accuracy of the method on other metal (Al, Cu and Fe) oxides standard

The optimized digestion method was tested to digest other metal oxides (purchased from Sigma–Aldrich, USA) that have been commonly found in drinking water systems, such as Fe_3O_4 (95% purity) (Hu et al., 2018), CuO (98% purity) (Lytle & Nadagouda, 2010), Cu_2O (97% purity) (Lytle & Nadagouda, 2010) and $Al(OH)_3$ (reagent grade) (Kvech & Edwards, 2001). Fe, Al and Cu oxide standards were digested, filtered and immediately analyzed (with a limit of quantification of 20 µg Fe/L, 50 µg Cu/L and 1 mg Al/L) using flame atomic absorption (PinAAcle™ 900F, PerkinElmer, USA).

Table 4.4 presents the recovery of the digestion of the four standard oxides tested. For each standard oxide tested, the metal recovery level was 100% for aluminum, copper, and iron. HCl concentrate (12.4 M) method can be used to digest solids to quantitatively determine metals other than Mn.

Table 4.4 : Metal recovery for the digestion of four standard oxides (traditionally present in drinking water systems) with the HCl method.

Oxide	**Metal average oxidation state in solids**	**Metal recovery**
$Al(OH)_3$	3	100±1%
CuO	2	103±3%
Cu_2O	1	100±1%
Fe_3O_4	2.67	100±2%

4.3.8 Recovery accuracy of the method on environmental samples

Manganese content was tested on four virgin materials commonly used in water filtration (anthracite, activated carbon, sand and Filtralite™) as a negative control of the HCl method. Negative controls were found to present Mn content below the detection limit (< 0.001 mg Mn/g of dry media).

To validate the applicability of the HCl method for characterizing natural samples, filter media were recovered from full-scale water treatment plants before and after backwashing. Metal content (Mn, Fe, Ca, Mg and Al) was quantified using the optimized HCl and EPA3050B methods. All assays were conducted in triplicate. The first filter media sample was collected on the anthracite surface of a dual media (anthracite greensand) supplemented with continuous chlorine and potassium permanganate regeneration for Mn removal from groundwater. The second medium originates from a groundwater system equipped with catalytic pyrolusite filters with intermittent chlorine regeneration. The third sample was collected from the top layer (anthracite) of a dual media granular filter (sand/anthracite) supplemented with coagulated-settled-chlorinated surface water operating as a catalytic filter to remove 0.1-0.2 mg Mn/L present in the feed water during the summer. The last media originates from a maturing sand biofilter supplemented with Mn- and Fe-contaminated groundwater for six months. For each metal, the relative bias between the HCl and EPA3050B methods was calculated using Equation 4.1.

$$Bias\ (\%) = \frac{HCl\ metal\ content - EPA3050B\ metal\ content}{HCl\ metal\ content} \times 100 \quad (4.1)$$

Unidirectional flushing is a common maintenance activity in distribution systems. Fire hydrants are opened in a manner that promotes high velocity, which scours the area inside the pipes. Ten samples were collected during unidirectional flushing on a Canadian utility supplemented with groundwater exhibiting iron and manganese contamination and a total hardness of 200 mg $CaCO_3$/L.

The solid content of each sample was harvested by filtration using a 2 µm filter (RAWG04700, MF-Millipore™) and then dried at 60 °C (the filter does not support heating at temperatures greater than 75°C) for 48 h. As these filters are made from nitrocellulose membrane, they are fully dissolved in concentrated nitric acid or hydrochloric acid. Each sample was then digested in

duplicate with the optimized HCl and EPA3050B methods. For each metal, the bias between both methods was calculated using Equation 4.1.

Figure 4.5 presents the mineral (Al, Ca, Fe, Mg, and Mn) content bias observed between the HCl and EPA3050B methods for the digestion of filter media (A) and for solids harvested from unidirectional flushing waters (B). Both methods provided statistically equivalent ($p > 0.05$) aluminum content. For the Mn content, filter media digested by the HCl method recovered 17±19% more Mn than EPA3050B ($p > 0.05$), while for solids from unidirectional flushing, the Mn contents were equivalent. The difference observed might be explained by the Mn oxidation state in the solids (+4 or closer of 4 for filter media and less for solids from unidirectional flushing). Calcium, iron, and magnesium levels were statistically higher ($p < 0.05$) when using the HCl method than when using the EPA3050B method. The HCl method therefore provided more recovery than the EPA3050B method for the environmental samples investigated. EPA3050B has been tested on natural samples for some minerals (Ag, As, Ba, etc.) (United States Environmental Protection Agency (USEPA), 1996), but none of the minerals tested in the current study were used to validate the efficacy of the USEPA3050B method. This probably explains why the low recovery of Ca, for example, has not been highlighted in the scientific literature.

Given its performance and simplicity, we recommend using concentrated HCl digestion to characterize environmental MnOx samples, especially if the samples are expected to include solids with high average Mn oxidation states (e.g., pyrolusite).

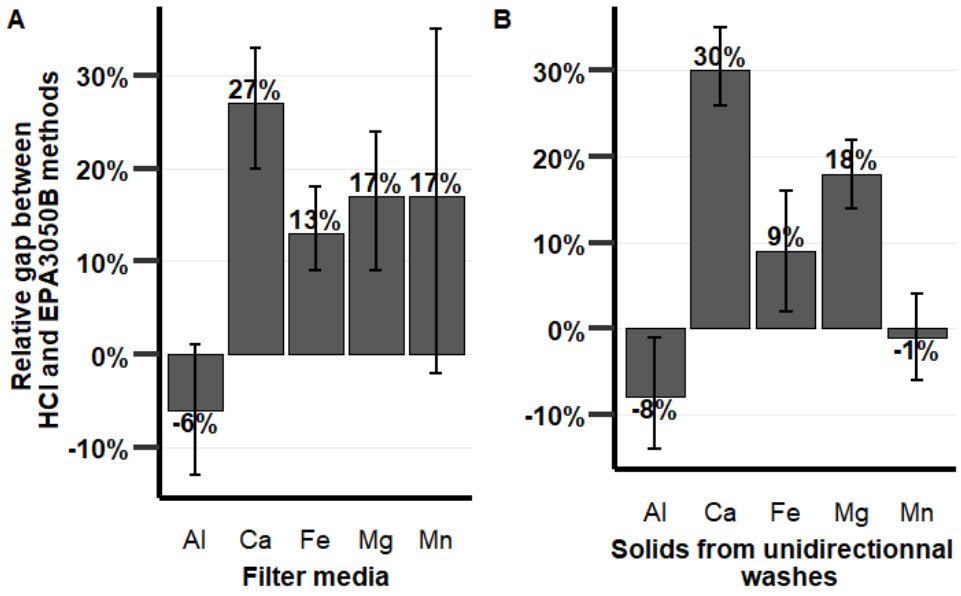


Figure 4.5 : Metals (Al, Ca, Fe, Mg, and Mn) content comparison using the two digestion methods of media coatings from four different filters. The error bars represent the standard deviation calculated for each triplicate sample.

4.4 Limitations

For ICP-MS analysis, it is important to be careful about chloride related polyatomic interferences (e.g. arsenic and vanadium) (Amaral et al., 2015) or interferences caused by high levels of total dissolved solids caused by the used of concentrate HCl (Houk, 1986).

Acknowledgements

This study has been supported by the Natural Science and Engineering Council of Canada (NSERC) through its Discovery Grant program (RGPIN2020-0649). The authors thank Jérôme Leroy for the atomic absorption analysis which were performed in the Analytical Geochemistry Laboratory of Polytechnique Montreal (Canada).

Authorship contribution statement

Jérôme Ducret: Conceptualization, Methodology, Software, Formal analysis, Investigation, Writing –original draft, Visualization. **Benoit Barbeau:** Conceptualization, Methodology, Formal analysis, Resources, Writing –review & editing, Supervision, Project administration, Funding acquisition.

Funding

This study has been supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) through its Discovery Grant program (RGPIN2020-0649). Part of the research described in this paper was performed at the Canadian Light Source (CLS).

Data availability

Data will be made available on request.

Ethics statements

None.

Declaratio of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper

Supplementary materials

Supplementary material associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.mex.2024.102731 (Annexe A).

CHAPITRE 5 ARTICLE 2 – ROLE OF BIOFILM DURING GROUNDWATER BIOFILTRATION OF MANGANESE

Cet article a été soumis (8 août 2025) et accepté (18 octobre 2025) dans *Scientific Reports.*

Cet article étudie les mécanismes de contrôle du Mn dans un biofiltre d'une municipalité traitant une eau souterraine contenant du Mn depuis plus de vingt ans. Il a posé les premières bases pour le développement d'un cycle biogéochimique du Mn, en identifiant la birnessite comme recouvrement principal du média, mais qui évolue vers une phase thermodynamiquement plus stable au cours du temps. L'activité biologique présente dans le biofiltre est très faible et l'apport biologique dans l'oxydation du Mn(II) représente un maximum de 4% de l'enlèvement général. La co-existence de bactéries réduisant et oxydant le Mn a été mise en évidence dans le biofiltre laissant supposer des interactions complexes dans les procédés de transformation et régénération de la couche de MnOx.

ROLE OF BIOFILM DURING GROUNDWATER BIOFILTRATION OF MANGANESE

Jérôme Ducret[1,], Alain Manceau[2,3], Christian Lacroix[4], David Ménard[4], Catherine Dejoie[2] and Benoit Barbeau[1]*

[1]Department of Civil, Geological and Mining Engineering, Polytechnique Montreal, 2500 chemin de Polytechnique, H3T 1J4, Montreal, QC, Canada

[2]European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), 38043 Grenoble, France

[3]ENS de Lyon, CNRS, Laboratoire de Chimie, 69342 Lyon, France

[4]Department of Engineering Physics, Polytechnique Montreal, 2900 Edouard Montpetit, Montreal, Quebec H3T 1J4, Canada

[*]Corresponding author: jerome.ducret@polymtl.ca

Abstract

Manganese (Mn) contamination in groundwater poses significant challenges for drinking water treatment. This study explores the mechanisms of Mn removal in a long-term oxygenated groundwater biofilter. The filter media coating primarily consists of abiotic disordered birnessite (δ-MnO2) with a microglobular structure and an average oxidation state of approximately 3.45. This material plays a key role in the effective adsorption and oxidation of Mn(II) dissolved in groundwater. The results indicate that Mn removal is predominantly abiotic, with biofilm activity contributing to less than 10% of Mn(II) oxidation. Biological colonization is minimal, as evidenced by the low microbial activity and protein-to-polysaccharide ratio. However, Mn-oxidizing and Mn-reducing bacteria were identified under aerobic conditions, suggesting that they play facultative or complementary roles in Mn cycling. The unexpected coexistence of the two types of bacteria highlights the need for further investigation into their role in δ-MnO2 transformation and regeneration. The study provides foundational insights into the dynamics of Mn(II) removal in biofilters and proposes an initial framework for understanding the Mn(II) biogeochemical cycle within such common engineered systems.

Keywords: Water treatment, Manganese removal, Biological filtration, Manganese oxides, Manganese bacteria.

5.1 Introduction

Manganese (Mn) is a contaminant commonly found in anaerobic groundwater, where it is mostly present as a reduced and dissolved cation (Mn(II)). Lowering Mn concentration in drinking water is a common drinking water treatment objective as elevated Mn concentrations may lead to aesthetic issues (colored water, metallic taste…) (WHO, 2021) and neurotoxic effects on children (Bouchard et al., 2011; Bouchard et al., 2018).

Biological filtration is a commonly approved method for manganese removal, in which oxygenated groundwater is passed through a filter media such as sand to promote biofilm development. Over time, the filtration media becomes progressively coated with a layer of manganese oxides (MnOx) formed through the biogenic oxidation of Mn(II) (Tebo et al., 2004; Bruins, Petrusevski, et al., 2015a). This oxidation process is partly biotic, facilitated by various microorganisms (Zhou & Fu, 2020; Cai et al., 2023), and occurs predominantly through extracellular mechanisms8. These include direct oxidation catalyzed by proteins or polysaccharides, and indirect mechanisms involving changes in local environmental conditions (Tebo et al., 2004). The process is also partly abiotic, occurring through adsorption onto MnOx surfaces (Dangeti et al., 2020).

Bruins et al. showed that MnOx (later identified as birnessite (Dangeti et al., 2020)) is initially biogenic and gradually evolves toward abiotic precipitation/formation in less than 18 months. Mn removal efficiency by the media progresses over time, as demonstrated by the superior performance of a 15-year-old media compared to a 3-year-old media collected from biofilters (Sahabi et al., 2009). Moreover, it was reported that Mn removal was reduced by 20–40% after eleven years of operation of a full-scale filter (Haukelidsaeter et al., 2023).

Although most often described as a biological process (Mouchet, 1992), recent studies showed that Mn(II) removal is mainly abiotic (Breda, Søborg, et al., 2019; Yang et al., 2020). In fact, Yang et al. (2020) tested multiples bacterial inhibition methods on a mature media to conclude that short-term Mn(II) removal was not impacted as long as the inactivation method did not alter the MnOx. The use of microbial inhibitors does not necessarily have an impact on the extracellular matrix already formed, which actively participates in the biological oxidation of Mn(II) (Tebo et al., 2004). Although biological and abiotic Mn(II) oxidation processes are known to be interrelated, maintaining MnOx reactivity over longer time span (Learman et al., 2011), it remains important to

accurately distinguish between biological and abiotic removal mechanisms within a biofilter in order to properly predict its performance.

The biogeochemical cycle of Mn has been extensively studied in marine environments, with the identification of the coexistence of aerobic and anaerobic bacteria that can respectively oxidize Mn (MnOB) (Wang et al., 2022) or reduce Mn (MnRB) (Gounot, 1994) or perform both roles depending on local redox conditions (Wright Mitchell et al., 2016). The co-existence of MnOB and MnRB has been observed in loose deposits from a chlorinated distribution network (Cerrato, Falkinham, et al., 2010) but this co-occurrence remains to be confirmed in aerated groundwater biofilters. Such a dynamic could influence treatment performance under shifts in water quality, as has been observed in riverbank filtration systems (Stenvik et al., 2022). Understanding whether such microbial co-existence occur in biofilters is critical for predicting system stability and optimizing operational strategies under varying water quality conditions.

The chemical Leucoberbelin Blue I (LBB) was shown to reduce MnOx to Mn(II) (Jones, Luther, et al., 2019), a characteristic which has been used with success to quantify the Mn oxidation activity of enzymes (Das et al., 2020). We hypothesize that biological Mn oxidation in a biofilter can be quantified after biofilm extraction by adding LBB in the presence or absence of sodium azide (NaN_3) to discriminate the contributions of the MnOx and the cells present in the biofilm from the extracellular matrix. This is the first study to examine the Mn oxidizing capacity of a biofilm after its extraction from a biofilter media.

This study aims to investigate the role of biofilm on Mn removal by characterizing the biofilter media surface, differentiating the mechanisms of Mn(II) oxidation within the biofilm, and confirming the presence of both MnOB and MnRB in the biofilm.

5.2 Materials and methods

5.2.1 Description of the water treatment plant

The pressure-driven biological filter under investigation has been in operation for over 20 years and feeds a small community in the southern part of Quebec (Canada), with a mean filtration velocity of 12.5 m/h. A description of the installation and the sampling procedure is presented in Text B.1. The influent and effluent characteristics are presented in Table 5.1. As the influent

contains no detectable iron, the sole objective of the treatment process is to remove approximately 0.4 mg/L of manganese, present primarily as Mn(II).

Table 5.1 : Characteristics of the biological filter influent and effluent.

Parameters	**Influent**	**Effluent**
Turbidity (NTU)	0.23	0.29
pH	7.72	7.61
Temperature (°C)	13.5	15.2
Dissolved oxygen (mg/L)	8.9	7.6
ORP (mV)	323	343
Conductivity (µS/cm)	612	595
Dissolved Mn (mg/L)	0.37	<0.01
Total Mn (mg/L)	0.39	<0.01
Dissolved Fe (mg/L)	< 0.03	< 0.03
Total Fe (mg/L)	< 0.03	< 0.03
UVA_{254nm}	0.020	0.022
TOC (mg/L)	1.22	1.30
DOC (mg/L)	1.24	1.19
BDOC (mg/L)	0.13	0.13
ATP (pg/mL)	2.56	1.74

5.2.2 Biofilm characterization

Biofilm can be defined as a microbial community embedded in an extracellular matrix composed of biological products such as extracellular polymeric substances, including MnOx which can be formed by biological oxidation of Mn(II). The biofilm, including its MnOx content, was extracted from the media sample by 3 cycles of 5 min sonication in phosphate buffer according to the method

developed by Amini et al. (2018) which was further optimized for our biofilter media samples (Text B.3).

Biochemical characterization: Proteins were quantified at 560 nm with a micro-plate reader (Tristar2, Berthold Technologies) using the MicroBCA™ protein assay kit (Number 23235, Thermofisher®). Polysaccharides were quantified using the phenol method (DuBois et al., 1956; Masuko et al., 2005; Keithley & Kirisits, 2018). Metals (Mn, Fe, Ca and Mg) in the extracted biofilm solution were quantified by atomic absorption preceded by acid digestion with concentrated HCl (Ducret & Barbeau, 2024b). Mn average oxidation state (AOS) in the extracted biofilm was determined using the LBB method (Jones, Luther, et al., 2019; Kim et al., 2022). More details about the methods used can be found in Text B.4.

Total/viable cells and diversity: Flow cytometry (BD Accuri™ C6 Plus, BDbiosciences) after LIVE/DEAD BacLight™ staining was performed in duplicate on the biofilm extraction water to assess bacterial viability (Boulos et al., 1999). Phenotypic diversity (alpha and beta) were determined from flow cytometry data using the Phenoflow method (Props et al., 2016).

Bacterial identification: MnOB and MnRB were isolated by culture using Mn-oxidation (Stein et al., 2001) and Mn-reducing (Myers & Nealson, 1988) agar media respectively with validation of the oxidation and reduction capacity performed according to the methodology of Cerrato, Falkinham, et al. (2010). Pure strain of *Pseudomonas putida* (MnB1, ATCC) and *Shewanella amazonensis* (SB2B, ATCC) were used as positive control for the MnOB and MnRB medium, respectively.

Extraction of genomic DNA was performed on nine MnOB, five MnRB isolates as well as 4 L of raw and filtered water and biofilm extract from the top of biofilter. Sequencing targeted the V4-V5 region of the 16S rRNA genes using the 515FB-926R primers (Parada et al., 2016) on an Illumina MiSeq Sequencer (McGill Genome Center, Canada). Sequences were processed using the AmpliconTagger pipeline (Tremblay & Yergeau, 2019). More details about the microbial quantification and identification are given in Text B.5.

5.2.3 Biofilm activity

Biofilm activity was quantified using two analytical methods: ATP measurements to assess the general microbial activity and LBB oxidation kinetic to measure biological Mn oxidation activity.

ATP analysis: Intracellular ATP quantification was performed on the biofilm extract using the protocol described in Text B.2, while extracellular ATP was quantified on the filtrate to check the integrity of the biofilm extracted by sonication.

Mn oxidizing activity: LBB reacts specifically with oxidized Mn to form Mn(II), and the number of electrons exchanged is directly proportional to the absorbance of the reactive solution at 630 nm (Jones, Luther, et al., 2019). The following methodology was developed to quantify Mn oxidizing activity of the biofilm extracts.

Total biofilm oxidizing activity: The total Mn(II) oxidation activity of the biofilm (including MnOx) was determined in duplicate by monitoring for 8 h the oxidation of a Mn(II) solution by extracted biofilm (contact times: 0 min, 30 min, 1 h, 2 h, 4 h and 8 h). Absorbance measurements at 630 nm were performed on a solution containing 0.1 mL of the biofilm extract, 0.1 mL of a solution containing 1.5 mM of Mn(II) ($MnSO_4.H_2O$ in phosphate buffer) and 0.1 mL of 0.04% (w/v) LBB spiked at each contact times (in different test wells).

Inhibited microbial oxidizing activity: Samples were spiked with NaN_3 (C_{final} = 0.015M) to reduce the activity of the respiratory chain. Then the LBB solution was spiked in the test wells prior to the 8-h monitoring of absorbances as described above. As LBB rapidly dissolves MnOx, Mn oxidation was assumed to only result from other components of the extracellular matrix. The complete reduction of MnOx by LBB was validated by the absence of changes in the absorbance of controls experiments without $MnSO_4$.

For both types of assays, LBB was measured using the analytical method described in Text B.4. A summary of the differences between the three types of Mn oxidation activities is presented in Table B.1. Influence of the addition of LBB on the biofilm activity is discussed in Text B.4.

5.2.4 Biogenic manganese removal modeling

Kinetic data modeling: The LBB analysis quantifies electrons exchanged to Mn(II). However, to determine the rate of Mn(II) oxidation by the biofilm, it is necessary to select the number of electrons exchanged during Mn(II) oxidation by the biofilm. In this study, we assumed an average oxidation state (AOS) for biogenic MnOx of 3.5 (3.5 implies the exchange of 1.5 electron for each Mn(II) being oxidized) (Equation 5.1).

$$Mn^{+2} + O_2 \xrightarrow[biofilm]{} Mn^{+3.5}O_2 \tag{5.1}$$

Mn(II) oxidation during LBB assays were described by a pseudo-first-order kinetic model according to Equation 5.2. The model parameters f and k were used to compare the samples with total biofilm activity and the residual biofilm activity after inhibition of the respiratory chain (inhibited microbial activity) which corresponds to the residual activity of the extracellular matrix. The parameters k and f respectively describe the oxidation kinetic (in h^{-1}) and the maximum MnOx oxidative capacity (mg Mn oxidized/cm^3 of media).

$$[Mn^{+3.5}O_2] = f \times (1 - e^{-kt}) \tag{5.2}$$

Maximal Mn oxidized by the biofilm in a full-scale biofilter: The maximum amount of Mn(II) that could theoretically be oxidized by the biofilm in our industrial biofilter was estimated using the factor f, determined above for different media thickness, which corresponds to the amount of Mn oxidizable by the biofilm per volume of media. Given that this factor was determined at three media depths, the maximum of Mn(II) oxidized in the whole filter was calculated using a weighted average (Equation 5.3). This value was compared to the total Mn removed by the biofilter assuming continuous biofilter operation at 12.5 m/h with Mn(II) concentration of 0.37 mg/L in the influent.

$$Max\ Mn(II)\ removedby\ biofilm\ (\frac{g\ Mn}{kg\ media}) = \sum_{for\ each\ layer} f * \frac{Volume}{media\ mass} \tag{5.3}$$

In practice, the removal will be limited by the kinetic due to the short contact time available in a biofilter. Assuming a packed bed with negligible dispersion and advection, Equation 5.4 was used to estimate the removal by the biofilm while considering kinetic limitation:

$$\frac{[Mn(II)]}{[Mn(II)]_0} = e^{-kt} \tag{5.4}$$

where k is the pseudo-first order kinetic parameter determined earlier (h^{-1}), and t (in h) is the estimated real contact time assuming a filter bed porosity of 45%.

5.2.5 Characterization of filter media

The metal content (Ca, Fe, Mg and Mn) of the media was determined by atomic absorption spectroscopy using a PinAAcle 900 F spectrometer (PerkinElmer) which was preceded by acid digestion with HCl (Ducret & Barbeau, 2024b). The abiotic vs. biotic origin of the media was

determined by electron paramagnetic resonance (EPR) at a frequency of 9.6 GHz (Lacroix, 2010) according to the reference values proposed by Kim et al. (2011).

The surface of the coating was studied by environmental scanning electron microscopy (ESEM) (Quattro, Thermofisher) coupled to an energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS) detector (Ultim-Max, Oxford Instruments). The depth of the media was studied with a scanning electron microscopy (SEM) (FEG-SEM JSM-7600F™, Jeol®) coupled with an EDS detector (X-max™, Oxfort Instruments) using cut, coated and polished media grains.

The mineralogical nature of MnOx was identified by X-ray diffraction at the European Synchrotron Radiation Facility on beamline ID22 (Fitch et al., 2023). Measurements were performed using standard borosilicate glass capillaries in Debye–Scherrer geometry, Si(111) monochromated beam (E = 35 keV), and a Perkin Elmer XRD1611 detector. The detector geometry was calibrated with the LaB_6 standard. Mn K-edge X-ray absorption spectra were collected at the Canadian Light Source (CLS) synchrotron on beamline IDEAS (08B2-1) as described in Text B.6. Data preprocessing and analysis were performed with Athena (Ravel & Newville, 2005). Mn AOS in the solids were determined using the Combo Method based on Mn(II), Mn(III) and Mn(IV) proportions (Manceau et al., 2012) and a Mn reference database (Manceau et al., 2024).

5.2.6 Statistical analysis

Comparisons between results at different depths were performed using the Kruskal–Wallis test using R (Team, 2023) a p-value < 0.05 was considered as significant.

5.3 Results

5.3.1 Media characterization and confirmation of abiotic MnOx with biogenic-like growth structures

Figure 5.1 illustrates the ESEM imaging of the media structure. The media exhibits remarkable homogeneity, characterized by a repetitive globular microstructure resembling coral or sponge-like formations (with Mn and O as major elements), which are typical of abiotic MnOx (Jiang et al., 2010; Bruins, Petrusevski, et al., 2015a). The presence of overlapping globules, loosely connected to one another, suggests that media growth occurs at specific localized sites. The abiotic origin of the samples from various media depths was confirmed through EPR analysis (Table B.2), which showed a minimum linewidth (ΔH of 1870 Gauss (187mT > 1200 Gauss (120mT)) (Kim et al.,

2011). In Figure 5.1A and B, small particles (indicated by arrows) can be observed directly attached to the globular abiotic MnOx. Under higher magnification (Figure 5.1C and D), a fluffy structure typical of a layered MnOx becomes visible which as been reported as biotic (Jiang et al., 2010; Bruins, Petrusevski, et al., 2015a). Although abiotic MnOx dominates the structure, some oxides at the growth centers appear to have a biological origin based on the fluffy structure.

The chemical composition of the coating, considering Mn, Fe, Ca, and Mg (Table B.2), is over 85% Mn and remains consistent throughout the entire depth of the filter ($p > 0.05$). A cross-section of a media grain (Figure 5.2A) reveals distinct structural features between the surface and the deeper layers of the coating, as well as the presence of interstices, which are further confirmed by SEM imaging (Figure 5.2B). The chemical composition of the surface coating analyzed using EDS (with a penetration depth of 0.8 µm in MnO_2 at 10 keV (Kanaya & Okayama, 1972)) shows a decrease in the relative Mn content as a function of depth in the biofilter (Figure B.6). This indicates notable changes in the chemical composition between the surface of the coating and the bulk of the filter media. Mn(II) adsorption is more pronounced at the top of the biofilter, as indicated by the lower O/Mn ratios of the bulk coating in the upper section compared to the lower section (Figure B.7).

Because the overall chemical composition of the media did not vary much with depth or after backwashing, only two samples at the top of the biofilter, at the beginning (S1) and at the end (S2) of the biofiltration cycle, were analyzed for Mn AOS using XANES spectroscopy and characterized structurally using XRD and EXAFS spectroscopy. The AOS of Mn is 3.45 ± 0.04 in S1 and 3.56 ± 0.04 in S2 with Mn(III) amounts to 30–35% and Mn(II) amounts to 7–10% (Table B.2 and Figure B.8). Mn AOS values are on the low end of those reported previously for a biofiltration pilot system (3.5 and 3.9 (Dangeti et al., 2020)). The XRD patterns of both samples are characteristic of turbostratic birnessite (δ-MnO_2) mixed with quartz (Figure B.9), consistent with previous studies (Manceau et al., 2007; Bruins, Petrusevski, et al., 2015a; Dangeti et al., 2020; Haukelidsaeter et al., 2024). The *d*-spacings of the (100) and (110) reflections are 2.456 Å and 1.419 Å. Their ratio is 1.731, which indicates that the symmetry of the MnOx layer is hexagonal. For both samples, the EXAFS spectra are similar, and their shape is also characteristic of hexagonal phyllomanganate (Figure B.10). Of significance is the shape of the so-called "indicator region" in the 7.5–8.5 $Å^{-1}$ k interval (Manceau et al., 2004; Marcus et al., 2004). When the layer symmetry is hexagonal, the electronic wave is a single antinode and a double antinode when it is orthogonal (Figure B.10A).

Departure of the hexagonal symmetry occurs when the Mn(III) and Mn(IV) cations in the MnO_2 layer are ordered in rows (Figure B.11). Sample spectra shows that the antinode is asymmetric on the left side, which seems to support a small lowering of the layer symmetry. This observation is consistent with the high amount of Mn(III) and Mn(II) cations in the MnOx structure, part of them being probably within the layer. The distortion of the layer structure caused by the Mn(III)/Mn(IV) ordering should be local, because EXAFS is a short-range probe, in contrast to XRD. The emergence of a Mn(III) ordering, together with the low AOS, suggests that the solid gradually transforms into a thermodynamically more stable arrangement over time, such as feitknechtite (Lefkowitz et al., 2013). This indicates that the coating undergoes very long-term changes.

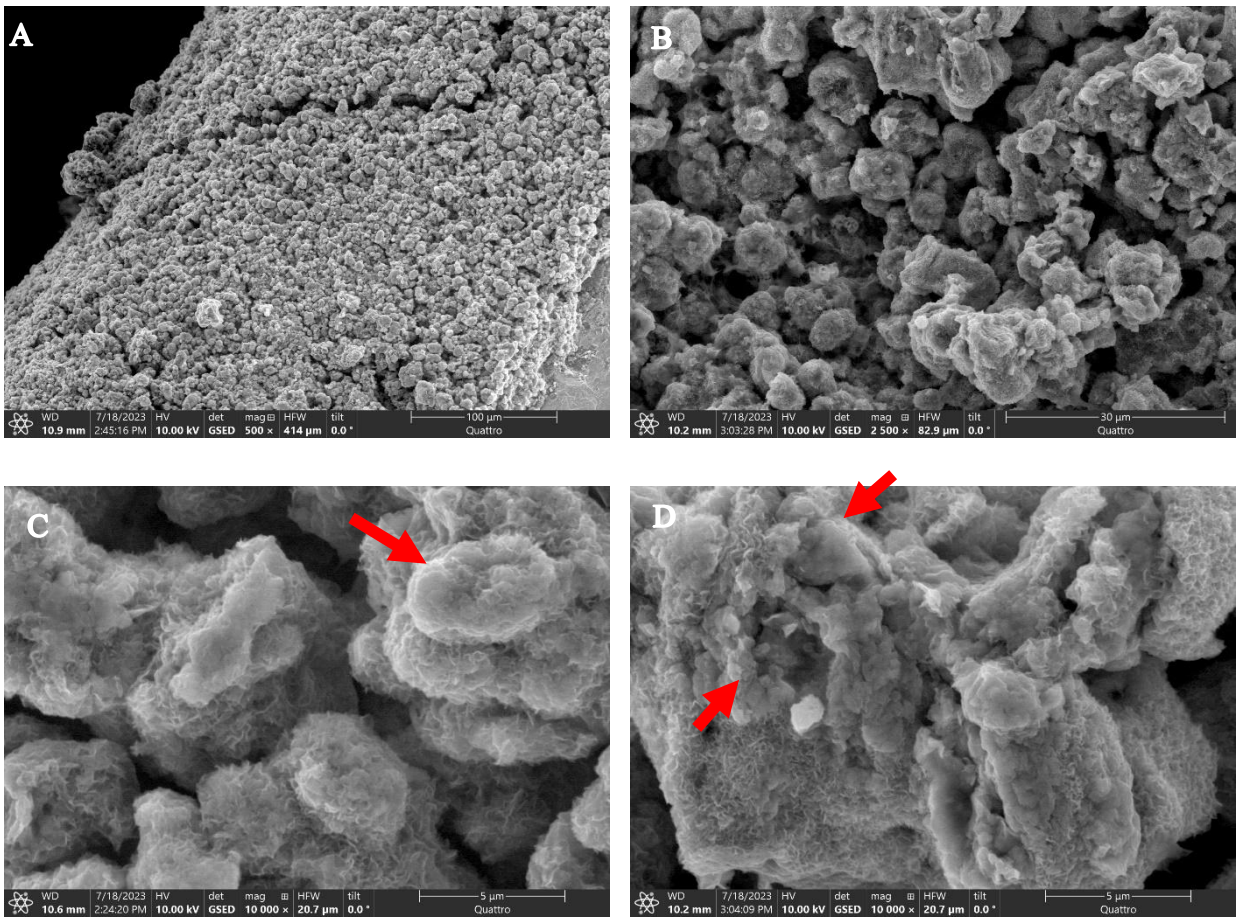


Figure 5.1 : Environmental scanning electron microscopy of media surface at different magnifications (500X for A, 2,500X for B and 10,000X for C and D). Arrows point out suspected biological structures.

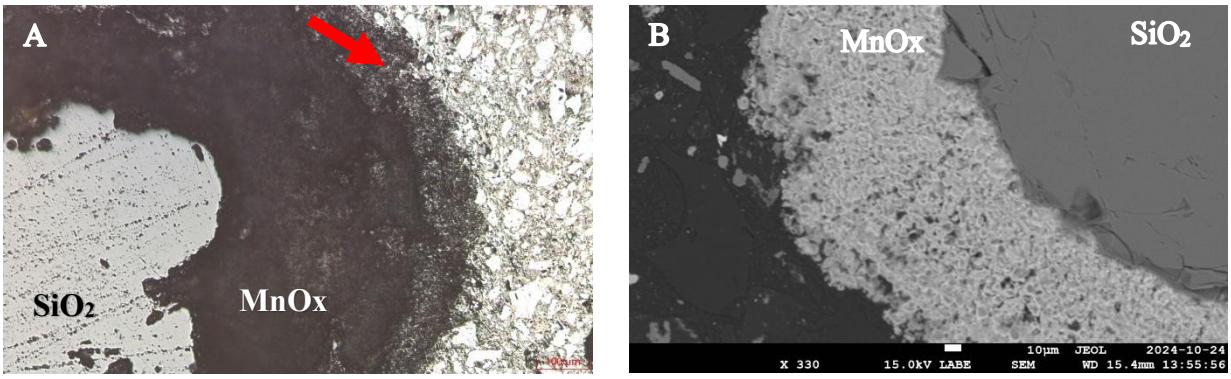


Figure 5.2 : A) Microscopic observation of a cross-section of a filter media grain, with the support media (SiO_2) in light grey, the MnOx coating in black, and the polymer used for the cross-section in white. B) SEM observation of the filter media cross-section, in black the polymer used to make the media cross-section, the light grey area corresponds to the MnOx covering of the media and the dark grey area is the SiO_2 core of the filter media.

5.3.2 Microbial and biochemical characteristics of the extracted biofilm

Table 5.2 presents the biochemical composition of the extracted biofilm at the beginning and at the end of the biofiltration cycle. Unlike the typical biofilm stratification observed in activated carbon biofilters (Wu et al., 2014), the depth-dependent analysis (Table B.3) in this study reveals a weak influence of depth on biofilm composition, with only a significant increase in polysaccharide concentration observed with depth ($p < 0.05$). The biofilm ATP concentration (from 60 to 91 ng/cm^3) was slightly above values reported by Keithley et al. (2023) for samples collected at the top of two Mn biofilters fed with groundwater (~ 35 ng/cm^3) but was significantly lower than the ATP concentration reported by McCormick et al. (2023) (~ 250 ng/cm^3, converted considering a sand density of 2.7) for a Mn biofilter also fed with groundwater. Protein content and the protein-to-polysaccharide ratio in this study were notably low compared to those reported in the literature (Keithley et al., 2023; McCormick et al., 2023). These low protein levels suggest a cohesive biofilm structure that promotes metal retention (Schlafer & Meyer, 2017), as evidenced by the significant Mn content (22–29 mg/cm^3) with an AOS of 3.36 and 3.51 confirming the presence of MnOx in the biofilm matrix.

During the filtration cycle, the overall biological activity (lower concentration of polysaccharides and intracellular ATP) of the biofilm decreases significantly ($p < 0.05$), indicating that backwashing restores the biological activity lost during the filtration cycle.

Figure B.12 shows a comparison of the microbiological diversity present at the top of the biofilter, in the influent and in the effluent. Most bacterial class are less abundant in the top of the filter than in the influent or effluent, except in particular for the Gammaproteobacteria and Alphaproteobacteria which have already been identified as the groups most commonly found in groundwater-fed biofilters (Keithley et al., 2023). This observation suggests that only a fraction of the influent bacteria can proliferate within the biofilm of the biofilter. The most abundant bacterial genus in the media also belong to the Gammaproteobacteria and Alphaproteobacteria classes, and correspond to the *X35OR*, *Sphingopyxis* and *Coxilla* genus.

Multiple MnOB were isolated by culture, as expected considering the aerobic conditions prevailing in the bioreactor, however unexpectedly multiple MnRB colonies were also isolated from most media samples by aerobic culturing. While several bacterial genera were isolated from MnOB cultures (Table B.4), only the *Brevundimonas* genus (found in both MnOB and MnRB cultures, Table B.5), was identified in MnRB cultures, along with the *Bacillus* genus, which includes multiple strains previously reported to oxidize manganese (Cerrato, Falkinham, et al., 2010). These results highlight the presence of facultative Mn reducers in the biofilter, which could cause Mn release under certain conditions, such as a temporary filter shutdown.

Table 5.2 : Biochemical composition of the biofilm in the top of the biofilter at the beginning and at the end of the filtration cycle.

References	**This study**		**Keithley et al. (2023)**
Parameters	**Begin of cycle**	**End of cycle**	**Top of aerated Mn biofilter**
Total cell counts (log(cell/cm^3))	7.17±0.02	6.99±0.06	N.R.
Intact cell counts (log(cell/cm^3))	6.31±0.17	6.19±2.77	N.R.
ATP intracellular (ng/cm^3)	90.9±4.6	60.3±7.6	34-35
ATP extracellular (ng/cm^3)	2.24±1.29	1.43±1.23	N.R.
Proteins (mg BSA/cm^3)	1.72±0.43	1.15±0.51	15.7-15.8
Polysaccharides* (mg D-glucose/cm^3)	3.11±0.20	2.09±0.18	0.39 and 0.66
Ratio proteins to polysaccharides* (mg BSA/ mg D-glucose)	0.55±0.14	0.55±0.25	24 and 41
Biofilm Mn content (mg/cm^3)	34.5±2.5	25.4±2.9	N.R.
Biofilm Fe content (mg/cm^3)	0.47±0.30	0.49±0.42	N.R.
Mn average oxidation state (AOS) in the biofilm	3.36±0.15	3.51±0.10	N.R.

*Results are expressed by mean ± standard deviation. N.R.: Not reported. * As polysaccharides content are depth related ($p < 0.05$), the data presented here correspond to the top of the biofilter*

5.3.3 Limited Mn oxidation by the biofilm extract

Figure 5.3 presents the variation of the extracted biofilm oxidative activity parameters (f and k determined using Equation 5.2) in function of filter depth. The total biofilm oxidative activity kinetic constant (k) for each depth was used to estimate the biological contribution to Mn(II) removal in the industrial biofilter using Equation 5.4. From this calculation, the maximum amount of Mn(II) removed biologically, based on a constant water velocity of 12.5 m/h, is estimated as ≈ 4% of the initial Mn(II) concentration for the biofilter investigated. According to the kinetic study, a minimum contact time of 6 h would be required to remove 99% of the Mn concentration by direct oxidation by the biofilm alone. Mn(II) removal is therefore predominantly abiotic, as confirmed by the study of the elemental composition of the media surface at the top of the filter demonstrating strong adsorption of Mn(II) (Figure B.7). However, once Mn(II) is adsorbed onto the media, it remains available for subsequent oxidation catalyzed by the biofilm or the surface media, independent of water contact time.

The maximum Mn(II) oxidation capacity of the biofilm (factor f) was estimated to be approximately 14.5 g Mn/kg of media in the industrial biofilter at the beginning of the cycle. After two weeks of operation, corresponding to the removal of approximately 0.38g Mn/kg of media, a 36% reduction in the maximum capacity (equivalent to 5.2 g Mn/kg) was observed, with the middle section of the biofilter experiencing a more pronounced loss of 47%. The biofilm's maximum Mn(II) oxidation capacity is sufficient to handle the influent concentration of 0.37 mg Mn(II)/L entering the biofilter. However, under actual operating conditions, the short contact time and competition with other compounds that can also be oxidized by the biofilm prevent the full utilization of this capacity.

The highest Mn oxidation capacity ($f = 48$ mg/cm^3) was observed in the total biofilm extract (MnOx + bacteria), suggesting that the presence of MnOx and bacteria within the biofilm significantly enhances Mn(II) uptake ($p < 0.05$). Yet, an average of 36 ± 12% of Mn oxidation capacity persisted after the addition of NaN_3 and LBB, which corresponds to the oxidation capacity of the extracellular matrix without MnOx. Extracellular polymeric compounds play a non-negligible role in the MnOx oxidation by the biofilm especially in the upper layer of the biofilter. Moreover, the oxidation kinetic constant (k) was significantly higher ($p < 0.05$) in the biofilm sample without MnOx compared to the other pathway. This may indicate that the presence of MnOx introduces an

additional adsorption step, which increases the overall Mn(II) removal capacity but reduces the apparent oxidation rate.

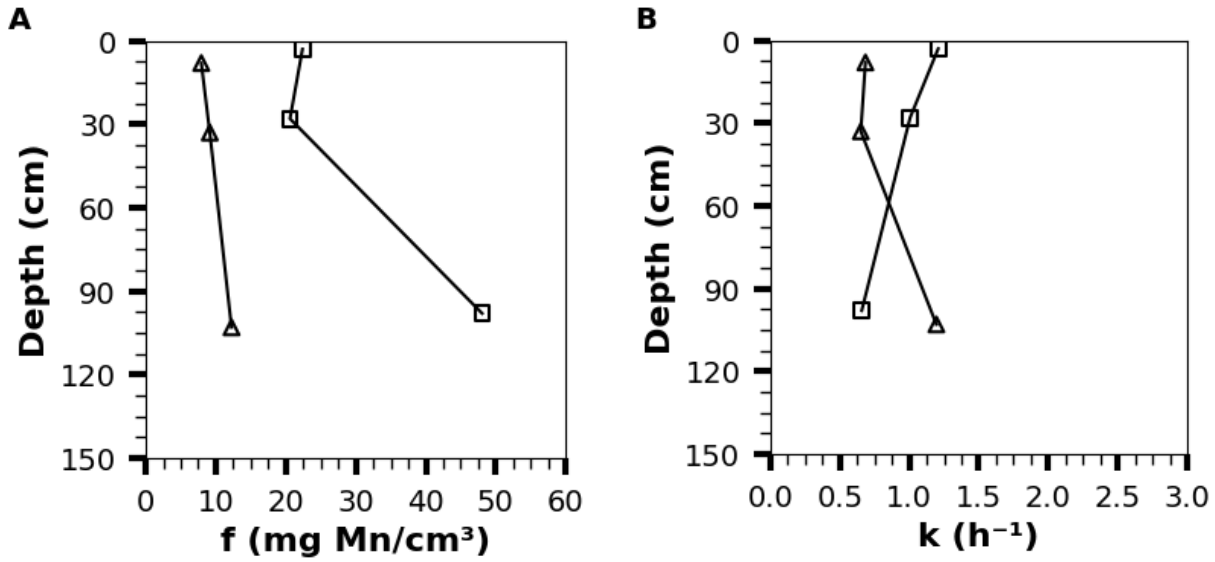


Figure 5.3 : Evolution of the model parameters (A: f, B: k) for Mn oxidation ((□) Total biofilm, (Δ) microbial with inhibition of respiratory chain) in function of depth, at the beginning of the filtration cycle. Figure B.13 presents the same results at the same results at the end of the filtration cycle. Figure B.14 presents the raw data of a kinetic assay.

5.4 Discussion

The kinetic study of biological Mn oxidation predicted that up to 4% of Mn can be directly oxidized biotically when the biofilter operated at a flow rate of 12.5 m/h (according to Equation 5.4). Our approach based on measuring the oxidation rate of extracted biofilm to determine the maximum biological removal yields an estimate which is consistent with those derived using biofilm inactivation techniques without extraction (Breda, Søborg, et al., 2019; Yang et al., 2020). However, the study of biofilm oxidation capacity shows that the contribution of the extracellular matrix is not negligible compared with that of the biofilm and the extracellular activity is not inhibited during biofilm inactivation by NaN_3. The biofilm present in this biofilter exhibits limited activity but contains a high concentration of polysaccharides, which are known to adsorb Mn(II) and serve as nucleation centers for biological MnOx formation (Miller et al., 2012). The presence of such nucleation zones was confirmed by ESEM analysis of the media samples.

The investigation into the biological mechanisms responsible for Mn oxidation showed that the presence of MnOx in the biofilm tends to reduce the biological oxidation rate. MnOx present in the

biofilm can be seen as a competitor with extracellular enzymes for reacting with Mn(II). Nevertheless, the total biofilm first-order Mn(II) oxidation rate was 3.4 times higher than the rate we derived for the abiotic oxidation of Mn(II) using biogenic MnOx (Ducret & Barbeau, 2024a). This higher reactivity of biotic MnOx is aligned with observations from marine systems (Learman et al., 2011).

In the investigated biofilter, the MnOx coating is predominantly abiotic. Although abiotic Mn(II) oxidation is slower than biological oxidation, the prevalence of Mn(III) and loss of hexagonal symmetry in the solid matrix confirm its role in regenerating autocatalytic sites and indicates that MnOx coating continues to evolve over time. Biological regeneration, though minor, helps maintain more reactive higher valency MnOx. Adsorption is the primary Mn(II) removal mechanism, but sufficient dissolved oxygen (DO) is critical for regenerating adsorption sites and ensuring long-term biofilter performance. Future studies should explore the influence of DO on birnessite regeneration.

Biological MnOx oxidation is known to be mostly an extracellular process (Toner et al., 2005). In our biofilter, 36% of the capacity is directly related to polysaccharides and proteins which remain in the extracellular matrix and play a major role in the biological Mn oxidation.

Although Mn reducing activity has not been proven in this biofilter, the presence of bacteria with the capacity to reduce Mn (MnRB) may lead to the release of Mn(II) in the biofilter effluent in the event of a prolong change in redox conditions.

The initially biological MnOx coating becomes abiotic over time (Bruins, Petrusevski, et al., 2015a), and evolves towards a thermodynamically more stable form, which may modify these properties and therefore influence Mn retention over the very long-term. This change, reported for the first time in this study, requires further investigation to understand its implications for the biogeochemical cycle of Mn.

Figure 5.4 illustrates the proposed biogeochemical cycle of Mn in an aerated biofilter, where Mn uptake during biofiltration is predominantly abiotic. Mn(II) in the liquid phase is primarily adsorbed onto the media surface (step 1 A), with a smaller fraction retained on the biofilm's extracellular matrix (step 1B). Mn(II) is then oxidized either autocatalytically by MnOx coatings (step 2 A) or bio-catalytically (step 2B, minor contribution). Abiotic Mn(II) oxidation produces solid Mn(III, IV), which is incorporated into the media coating structure (Tebo et al., 2004).

Although the role of oxygen in this step is not fully studied, it likely contributes to regenerating MnOx by accepting electrons during the oxidation of inorganic contaminants (Yin et al., 2013; Zhao et al., 2018; Shi et al., 2025), consistent with the observed decrease in AOS. Newly formed MnOx sites can then catalyze further Mn(II) adsorption (step 3 A).

Biocatalytic Mn(II) oxidation generates Mn(IV) solids, with dissolved Mn(III) as an intermediate trapped in the biofilm matrix (steps 2B and 3B) (Soldatova, Romano, et al., 2017; Wang et al., 2020). Polysaccharides in the biofilm serve as nucleation centers for MnOx, facilitating media growth (Ghiorse & Hirsch, 1979; Sly et al., 1990; Saratovsky et al., 2006). Biological Mn(II) oxidation is often mediated by extracellular multicopper oxidases (MCOs) (Tebo et al., 2004; Soldatova, Romano, et al., 2017), although reactive oxygen species may also play a role (Learman et al., 2011; Learman et al., 2013; Chaput et al., 2019).

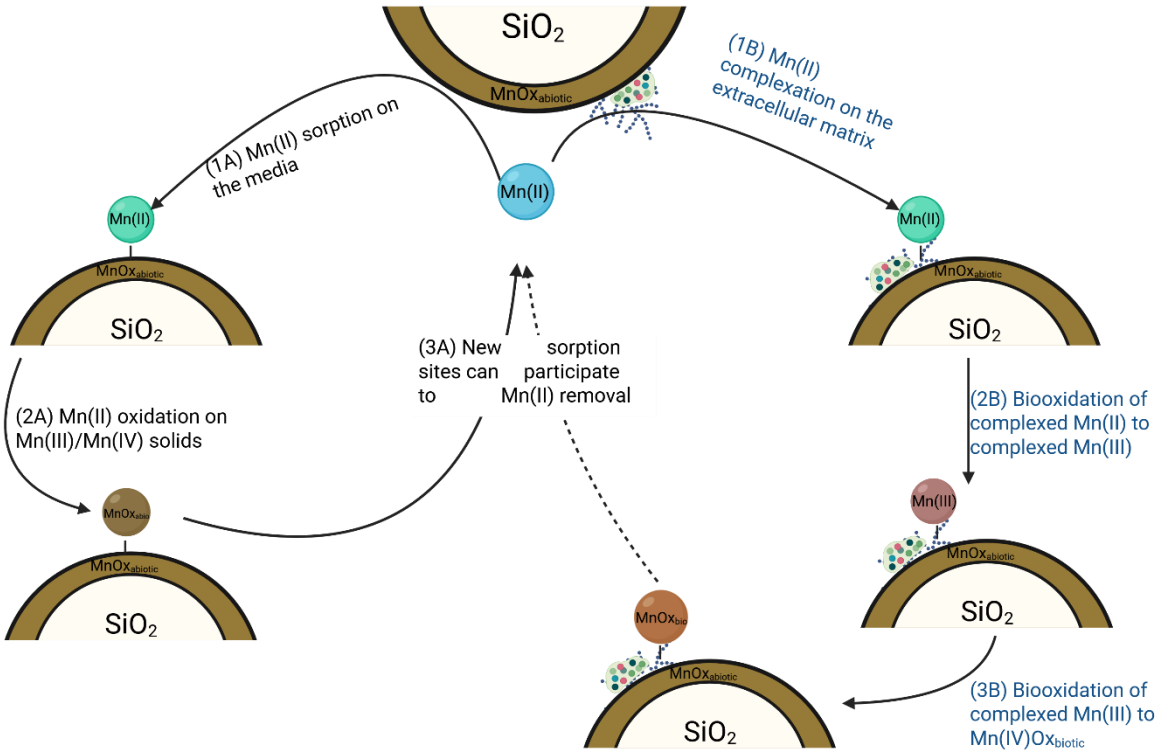


Figure 5.4 : A proposed biogeochemical Mn cycle in a manganese biofilter. The dotted arrows indicate progressive steps. Mn(II) was represented in blue in bulk water, green when sorbed and in brown when oxidized.

5.5 Conclusion

This study provides comprehensive insights into the mechanisms responsible for long-term Mn removal in groundwater biofilter. The coating on the filter media was identified as predominantly abiotic disordered birnessite (δ-MnO2) with a globular microstructure and an AOS of approximately 3.5. This microglobular structure reflects the progressive growth of abiotic Mn oxides, which are primarily responsible for Mn(II) adsorption and oxidation. The MnOx coating slowly evolves towards a thermodynamically more stable state.

Manganese removal in the investigated biofilter was mainly driven by abiotic processes, with the biofilm contributing less than 10% to the overall Mn(II) oxidation. The biofilter exhibited low biofilm colonization, with limited microbial activity, as evidenced by the low ATP concentrations and low protein-to-polysaccharide ratios. Despite this, the biofilm indirectly supports the regeneration and maintenance of MnOx deposits, facilitating sustained Mn removal performance.

Both MnOB and MnRB were detected under aerobic conditions, suggesting potential facultative behavior or complementary roles in Mn cycling. The presence of facultative MnRB in the biofilter could lead to Mn release in the event of a change in biofilter operating conditions (e.g. long stagnation time, drop in dissolved oxygen, etc.).

Looking ahead, further research is needed to clarify the role of biofilm in the long-term regeneration of filter media, particularly in relation to dissolved oxygen levels. A key question emerges: are microbial communities essential for the sustained functionality and self-regeneration of a mature biofilter, or could abiotic processes alone be sufficient once sufficient coating has been produced? Addressing this question could guide strategies to optimize biofilter performance and ensure its long-term efficacy in Mn removal.

This study emphasizes the predominance of abiotic mechanisms in Mn biofiltration while acknowledging the potentially supportive role of microbial communities in maintaining the long-term reactivity of filter media.

Acknowledgment

This study has been supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) through its Discovery Grant program (RGPIN2020-0649). Part of the research described in this paper was performed at the Canadian Light Source (CLS), a national research

facility of the University of Saskatchewan, which is supported by the Canada Foundation for Innovation (CFI), the Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC), the Canadian Institutes of Health Research (CIHR), the Government of Saskatchewan, and the University of Saskatchewan. The authors thank the staff of the municipality who let us access and study the installation described in this article. The authors thank David Muir for his welcome and grateful help to perform XAFS analysis at the IDEAS beamline (CLS) and Jacinthe Mailly, Julie Philibert, Mélanie Rivard, Tetiana Elyart and Yves Fontaine for their help to perform the coring and the experimental analysis.

Authorship contribution statement

JD and BB performed the conceptualization, methodology, the collection and the formal analysis of the data set excluding XRD, XANES, EXAFS and EPR analysis, they wrote the main manuscript. AM performed the XANES, EXAFS and XRD data analysis. CL and DM performed the EPR analysis and data collection. CD performed the XRD data collection. All authors reviewed the final manuscript.

Funding

This study has been supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) through its Discovery Grant program (RGPIN2020-0649). Part of the research described in this paper was performed at the Canadian Light Source (CLS).

Data availability

The data presented in this study are available from the corresponding author upon reasonable request. The raw sequence reads for 16SRNA sequencing are available in the European Nucleotide Archive (ENA) database under project number PRJEB95825 (https:/www.ebi.ac.uk/ena/browser/view/PRJEB95825).

Declaration of competing interest

The authors declare no competing interests.

Supplementary data

The online version contains supplementary material available at https://doi.org/10.1038/s41598-025-25228-5. (Annexe B).

CHAPITRE 6 ARTICLE 3 – IRON-INDUCED NANOSCALE RESTRUCTURING OF BIRNESSITE DRIVES FUNCTIONAL SHIFTS IN GROUNDWATER BIOFILTERS

Cet article a été soumis (26 février 2026) à *Water Research*.

Cet article étudie les mécanismes d'interférence du fer sur le fonctionnement d'un biofiltre pour l'enlèvement du manganèse, en comparant des filtres opérant dans différentes conditions dans deux municipalités. Les résultats montrent que le fer s'adsorbe sur le dépôt principal de birnessite présent à la surface du média filtrant et peut, particulièrement dans la partie supérieure du filtre, recouvrir cette couche par une phase de ferrihydrite moins réactive, structurée en recouvrant les atomes de manganèse. La comparaison des résultats de caractérisation biochimique indique que la présence de fer entraîne une augmentation de l'activité biologique globale dans le biofiltre (ATP et protéines), tout en réduisant la capacité d'oxydation du manganèse par le biofilm. Ces observations demeurent cohérentes avec le rôle limité des processus biologiques dans l'enlèvement direct du Mn. Toutefois, elles montrent que la présence de fer augmente le risque de passivation partielle du média filtrant. Afin de limiter ce phénomène, il est proposé de favoriser la compartimentalisation de l'enlèvement du fer et du manganèse dans les biofiltres, de manière à préserver la réactivité de la couche d'oxydes de manganèse responsable de l'enlèvement du Mn.

IRON-INDUCED NANOSCALE RESTRUCTURING OF BIRNESSITE DRIVES FUNCTIONAL SHIFTS IN GROUNDWATER BIOFILTERS

Jérôme Ducret[1,] and Benoit Barbeau[1]*

[1]Department of Civil, Geological and Mining Engineering, Polytechnique Montreal, 2500 chemin de Polytechnique, H3T 1J4, Montreal, QC, Canada

[*]Corresponding author: jerome.ducret@polymtl.ca

Abstract

Iron and manganese frequently co-occur in groundwater and are commonly removed by biological filtration. While long-term Mn removal is predominantly driven by abiotic oxidation on birnessite-coated media, the impact of iron on this catalytic system remains poorly understood. This study investigated the structural, mineralogical, and microbiological organization of a full-scale groundwater biofilter treating Fe–Mn-bearing water seven years after start-up. Scanning electron microscopy revealed a Fe-rich surface overlayer at the top of the filter, overlying a MnOx coating present throughout the bed. Fe K-edge EXAFS analysis demonstrated that this poorly crystalline Fe phase is ferrihydrite-like and structurally associated with underlying birnessite through short Fe–Mn linkages (~2.88 Å), indicating nanoscale interfacial coupling rather than simple surface precipitation. Despite substantial Fe loading, MnOx remained predominantly abiotic turbostratic birnessite (AOS 3.61–3.67). Biofilm analyses showed increased metabolic activity and dominance of filamentous Fe-oxidizing bacteria (*Crenothrix*) compared to a Mn-only filter media. Biokinetic assays performed on the extracted biofilm revealed similar Mn(II) oxidation rates (k = 1.2 h^{-1}) but a 25-fold reduction in biological Mn oxidation capacity relative to a Mn-only biofilter, indicating a functional shift toward Fe removal rather than Mn accumulation. These findings demonstrate that iron does not merely compete with manganese but restructures the mineral and microbial architecture of the biofilter, altering its long-term functional trajectory. Spatial separation of Fe and Mn removal may help preserve Mn polishing capacity and biofilter stability in groundwater treatment systems.

Keywords: Water treatment; Manganese removal; Iron removal; Biological filtration; Filamentous bacteria; Microbial population.

6.1 Introduction

Iron (Fe) and manganese (Mn) commonly coexist in anaerobic groundwater as dissolved cations (Fe(II) and Mn(II)) released during subsurface water-rock interactions. Although both contaminants are known to cause aesthetic issues in drinking water (color, taste, staining, etc.) (Tekerlekopoulou et al., 2013), it has more recently been shown that Mn also may cause health issues, in particular neurological disorders in children (Bouchard et al., 2011; Bouchard et al., 2018; WHO, 2021). This information led to the revision of several drinking water quality guidelines (Santé Canada, 2019; WHO, 2021) and the inclusion of Mn on the USEPA *Contaminant Candidate List* (CCL5).

Biological filtration is a common treatment process to remove Fe and Mn from groundwater. After a preliminary aeration water is filtered on granular media where Mn and Fe are removed through biotic and abiotic mechanisms (Tekerlekopoulou et al., 2013). The abiotic removal of Fe and Mn consists of homogeneous phase oxidation (negligible for Mn at pH < 8.6 (Stumm & Morgan, 1996)), and heterogeneous phase removal corresponding to a first phase of adsorption on the media and its subsequent oxidation (kinetically limiting in the case of Mn (Ducret & Barbeau, 2024a)). At low temperatures (< 10°C), the slowing down of homogeneous phase oxidation kinetics of Fe(II) facilitates the development of biological removal by Fe-oxidizing bacteria (IOB) (Gülay et al., 2013; Gülay et al., 2018). In the case of Mn, it is now well recognized that long-term Mn removal occurs mainly through abiotic mechanisms (Breda, Søborg, et al., 2019; Yang et al., 2020; Keithley et al., 2023; Ducret et al., 2025), relying on the presence of a significant Mn oxides (MnOx) coating on the filter media, characterized mainly as birnessite, a layered phyllomanganate (Post, 1999; Tebo et al., 2004) developed biologically during filter ripening (Bruins, Petrusevski, et al., 2015a; Dangeti et al., 2020).

In the case of the co-presence of Fe and Mn in a biofilter, alternating layers of Fe oxy(hydro)xide (FeOx) and MnOx may exist in the media coating (Haukelidsaeter et al., 2024), indicating variations in the deposition dynamics in the presence and absence of iron, with Mn(II) removal performance declining when FeOx and MnOx are co-present on the media (Kruisdijk et al., 2024). Although FeOx can also participate in the removal of Mn(II) through adsorption and oxidation processes (Tong et al., 2025), these reactions are known to be less effective than with MnOx (Kan et al., 2013; Kruisdijk et al., 2024) and result Mn oxides with a low average oxidation state (AOS)

and different structures such as manganite (MnOOH, AOS = 3.0) or hausmannite (Mn_3O_4, AOS = 2.67) (Lan et al., 2021; Tong et al., 2025).

The oxidation of Fe(II) and the presence of ferric products are known to exert a significant oxygen demand in water systems (Sarin et al., 2004; Hu et al., 2018), potentially generating localized low-DO conditions within deposits and biofilms. Suboxic microenvironments may favor the activity of Mn-reducing bacteria (MnRB), which are capable of reductively dissolving MnOx phases and whose presence in a biofilter has recently been demonstrated (Ducret et al., 2025). Some strains have been reported to exhibit both Mn reductive or Mn oxidative activity depending on environmental conditions (Wright Mitchell et al., 2016). This metabolic versatility may contribute to MnOx destabilization under oxygen-limited conditions. The development of Fe-rich coatings not only modifies MnOx structure but also indirectly promote Mn and/or Fe remobilization through redox shifts at the Fe–Mn interface. Consequently, the aim of this study was to investigate the structural and mineralogical stratification of biofilters fed with Mn- and Fe-containing groundwater and their associated microbial communities to determine how iron deposition affects the long-term efficiency of Mn removal.

6.2 Materials and Methods

6.2.1 Description of the biofilters studied

The first biofilter (Fe-Mn biofilter) is fed by a mix of 3-8 riverbank filtration wells of variable quality (City A). A full description of the hydrogeological setting can be found in Masse-Dufresne et al. (2019). The biofilter investigated includes 1.5 m of sand (SiO_2, d_{10} = 0.95 mm) and operates at a mean flowrate of 18.3 m/h. It was designed to simultaneously remove Mn (0.5 mg/L) and iron (0.3 mg/L). Backwashing is carried out every 48 hours overnight in 4 stages: 1.5 min air injection, 7 min air-water backwashing at 20 m/h, 6 min of rinsing at 20 m/h and 14 min of pre-filtration to the drain at 20 m/h.

In March 2023, seven years after its start-up, the Fe-Mn biofilter was cored at 5 different depths (0-10 cm, 10-30 cm, 30-50 cm, 50-100 cm and 100-150 cm) at the beginning (1h after the end of backwash) and at the end of a 48-h filtration cycle. A 2-inche PVC pipe connected to a stainless-steel coring tip was used to collect the media sample. Pre- and post-filtration water samples were also characterized prior to each coring sampling event (Table 6.1) while backwash water was sampled only during the air-water backwash.

To distinguish between changes related to the age of the biofilter and those caused by the presence of Fe, two biofilters (Fe or Mn biofilters) were analyzed from a different study site (City B). These two filters operate in series. The Fe-biofilter (1.5 m of coarser sand, SiO_2, d_{10} = 1.35 mm) was started in 2001 and fed with slightly aerated groundwater from one well at a mean velocity of 4.2 m/h. The effluent water then feeds a Mn biofilter described previously (Ducret et al., 2025). The Fe biofilter was backwashed once a month with an air-water backwash (3 min at 8.2 m/h) and water rinse (3-4 min at 20 m/h). Although the iron concentration in the influent is currently low (0.11 mg/L), Fe concentration was as high as 2.1 mg/L when the biofilter was first put in operation in 2001. Table 6.1 presents the water quality of the influent and the effluent of both biofilters.

With respect to the influent characteristics, the Fe-Mn biofilter from City treats a riverbank filtrate which leads to a slightly higher DOC concentration. All filters are fed with moderate (0.5-1.0 mg Mn/L) and low (0.1-0.3 mg Fe/L) metal concentrations.

Table 6.1 : Characteristics of biofilters influent and effluent.

Location (filter age)	City A (7yrs)		City B (22 yrs)		
Biofilter type	Fe-Mn biofilter		Fe biofilter		Mn biofilter
Parameters	Influent	Effluent	Influent	Effluent Fe	Effluent Mn
Turbidity (NTU)	1.21	0.34	0.37	0.26	0.29
pH	7.5	7.5	7.4	7.7	7.6
Temperature (°C)	9.7	8.9	13.5	13.1	15.2
Dissolved oxygen (mg/L)	7.0	6.2	3.6	9.0	7.6
ORP (mV)	254	240	291	313	343
Conductivity (µS/cm)	742	739	655	615	595
Mn Dissolved (mg/L)*	0.50	0.02	0.79	0.39	<0.01
Mn Total (mg/L)	0.50	0.02	0.85	0.41	<0.01
Fe Dissolved (mg/L)*	0.17	<0.03	0.04	<0.03	<0.03
Fe Total (mg/L)	0.31	<0.03	0.11	<0.03	<0.03
DOC (mg C/L)	2.89	2.80	1.30	1.16	1.19
BDOC (mg C/L)	0.09	0.04	0.10	0.11	0.13
ATP (pg/mL)	72	40	3.0	2.7	1.7

See Table C.1 for the details on the analytical methods, *: After 0.45 µm filtration

6.2.2 Biofilm composition

Analysis of biofilm composition included MnOx which is an integral part of the extracellular matrix of some bacteria. The biofilm was extracted from the filter media with 3 cycles of 5 min sonication in 25 mL of phosphate buffer. Biofilms were characterized according to the different methods described in Ducret et al. (2025). Briefly, proteins were quantified using the microBCA™ protein assay kit (Number 23235, Thermofisher®) with a micro-plate reader (Tristar2, Berthold Technologies). Polysaccharides were quantified using the phenol method (DuBois et al., 1956; Masuko et al., 2005). Total metals in the extracted biofilm (Mn, Fe, Ca and Mg) was determined by atomic absorption after HCl digestion (Ducret & Barbeau, 2024b). The Mn average oxidation state (AOS) in the biofilm extract was determined with the LBB method using a micro-plate reader (Tristar2, Berthold Technologies) (Jones, Luther, et al., 2019; Kim et al., 2022).

6.2.3 Biofilm activity

Intracellular adenosine triphosphate (ATP) quantification was performed on the biofilm extract using the Quench-Gone™ Aqueous Test (LuminUltra®). The biofilm extract was filtered on a Quench-Gone Syringe Filter (glass, porosity = 0.7 µm) from which ATP is extracted using 1 mL of Ultralyse™ 7 recovered in 9mL of phosphate buffer (pH 7.2, method 9050C) (American Public Health Association, 2023). Luminescence was used to quantify the ATP after mixing (50% v/v) the filtrate with Luminase™. A blank and a positive (1 ng/mL) control were performed. Results were converted into ng ATP per cm^3 of filter media.

Biofilm Mn oxidation activity was measured using kinetic monitoring of the formation of MnOx by the biofilm extract in presence of Mn(II) in large excess (1.5 mM of $MnSO_4.H_2O$ as final concentration) (Ducret et al., 2025). The formation of MnOx was monitored by measuring the evolution of absorbance of the solution at 630 nm after adding 0.4% (w/v) LBB. The increase in absorbance is directly related to the number of electrons exchanged between LBB and MnOx during its reduction to Mn(II). A calibration curve using $KMnO_4$ was used (Jones, Luther, et al., 2019; Kim et al., 2022). Two assays were performed in parallel to determine the biofilm oxidizing activity with and without NaN_3-inhibited microbial activity (performed only the extracellular matrix excluding MnOx). For the total biofilm activity, 0.1 mL of the extracted biofilm was mixed with 0.1 mL of $MnSO_4$ in phosphate buffer. At increasing contact times (0 min, 30 min, 1 h, 2 h, 4 h and 8 h), a volume of 0.1mL of LBB was spiked in duplicate in different test wells before

measuring the absorbance at 630 nm to estimate the MnOx formed. For the Mn(II) oxidation capacity of the biofilm with NaN_3-inhibited microbial activity, biofilm extract was spiked with 0.015M NaN_3 and the 0.1 mL of LBB (0.04%) was added in each well (containing 0.1 mL of the biofilm extract and 0.1 mL of $MnSO_4$) at the beginning of the 8h-monitoring (in duplicates). Control experiments confirmed the complete reduction of MnOx after LBB injection.

MnOx formation monitoring was modeled using a pseudo first order kinetic model assuming an exchange of 1.5 electrons when Mn(II) is oxidized by the biofilm to form $Mn^{+3.5}Ox$ (Ducret et al., 2025). The parameter of the pseudo first-order kinetic k (h^{-1}) and the media capacity f (mg Mn/cm^3 media) (Equation 6.1) were used to respectively determine the maximal Mn concentration potentially oxidized by the full-scale biofilm, as previously described in Ducret et al. (2025).

$$[Mn^{+3.5}O_2] = f \times (1 - e^{-kt}) \tag{6.1}$$

6.2.4 Biomass quantification and identification

Total and viable cells were quantified on the biofilm extract using flow cytometry (BD Accuri™ C6 Plus, BD biosciences) after LIVE/DEAD BacLight™ staining to assess cells viability (Boulos et al., 1999). MnOB and MnRB cultures were carried out on Mn-oxidizing and Mn-reducing agar respectively. Each sample was cultured in duplicate for three dilutions (10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}) and then incubated at 30°C for 4 weeks aerobically for MnOB or anaerobically for MnRB. After two agar cultures, the pure strains were transferred to 10 mL liquid cultures in 15 mL sterile polypropylene tubes containing the same culture medium but without agar. When the liquid culture medium became cloudy, the amount of MnOx and Mn(II) was measured in the case of MnOB and MnRB, respectively.

For the MnOx cultures, 50 µL of the medium was mixed with 250 µL of the LBB solution and the absorbance was read at 630 nm. If the concentration of MnOx in the culture sample was higher than the concentration of the negative control plus three times its standard deviation, the oxidation capacity of the isolate was confirmed (Cerrato, Falkinham, et al., 2010). For the MnRB cultures, 5 mL was filtered with a PVDF syringe filter (porosity 0.22 µm), 50 µL was used to measure the MnOx content and the rest was used to quantify the total amount of Mn in the culture medium. If the concentration of Mn(II) = Mn_{total} – MnOx was higher than the concentration of the negative control plus three times the standard deviation, the Mn reducing capacity of the isolate was considered positive (Cerrato, Falkinham, et al., 2010).

Genomic DNA was extracted from approximately 4 L of raw and filtered water (with FastDNA® Spin Kit, MP Biomedicals), and from 10 mL of the extracted biofilm sampled at the top and the middle of the Fe-Mn biofilter at the beginning and end of the cycle and at the top of the Fe-biofilter (with DNeasy Powersoil Pro kit, Qiagen). Sequencing was performed at McGill Genome Center (Canada) using an Illumina MiSeq Sequencer targeting the V4-V5 region of the 16S rRNA genes with the 515FB-926R primers (5'- GTGYCAGCMGCCGCGGTAA-3' and 5'-CCGYCAATTYMTTTRAGTTT-3') (Parada et al., 2016). Sequences were processed using the AmpliconTagger pipeline (Tremblay & Yergeau, 2019).

6.2.5 Characterization of filter media

Filter media samples were digested by HCl at 95°C according to the method of Ducret and Barbeau (2024b), then the metal content (Ca, Fe, Mg and Mn) was determined by absorption atomic (PinAAcle 900F spectrometer, Perkin Elmer). The surface of the wet media and MnOB/MnRB culture were also observed using an environmental scanning electron microscopy (ESEM, Quattro, Thermofisher) with an energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS) detector (Ultim-Max, Oxford Instruments). Dry filter media was cut, coated and polished to study the evolution of the coating with a scanning electron microscopy (SEM, JSM-7600F™, Jeol®) coupled with an EDS detector (X-max™, Oxfort Instruments).

The mineralogical composition of media samples (loaded in standard borosilicate glass capillaries in Debye-Scherrer geometry) was studied by X-ray diffraction at the European Synchrotron Radiation Facility on beamline ID22 (Fitch et al., 2023) using a Si(111) monochromated beam (E = 35 keV). The detector (Perkin Elmer XRD1611) geometry was calibrated using a LaB_6 standard.

Mn and Fe K-edge X-ray absorption spectra of grounded filter media sample (in PTFE caped with Kapton® tape) were recorded in fluorescence mode at the Canadian Light Source (CLS) synchrotron on beamline IDEAS (08B2-1) using a Ge(220) monochromator combined with a Ketek AXAS-M (M5T1T10-H80-ML5BEV) silicon drift detector. The Ge(220) monochromator was calibrated using the first inflexion point at 6539.0 eV and 7112.0 eV of reference spectra of Mn and Fe foil respectively. Stability of energy calibration across the measurement was validated by the collection of a Mn(0) or Fe(0) foil reference spectra in parallel of the sample spectra. For the Mn K-edge region (6539.0 eV) and the Fe K-edge region (7112.0 eV), X-ray absorption near edge structure (XANES) spectra were collected from -200 to -30 eV (step size 10eV, dwell time

2s), -30 to +40 eV (step size 0.5eV, dwell time 2s), extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectra were collected with a *k*-step resolution of 0.05 $Å^{-1}$. Two scans were collected per sample to increase signal-to-noise ratio.

XANES and EXAFS data analysis were performed using the Demeter software package (Ravel & Newville, 2005). After energy calibration and normalization, background subtraction was carried out using the AUTOBK algorithm. Spectra were k-weighted (k^2-weighting) and Fourier-transformed over a k-range of 3-11.5 $Å^{-1}$ using a Kaiser-Bessel window (dk = 1 $Å^{-1}$). Fe EXAFS fitting was performed in R-space over 1–3 Å (uncorrected for phase shift). Theoretical phase and amplitude functions were calculated using FEFF based on a 2-line ferrihydrite structural model (Michel et al., 2007) and the Fe-Mn interaction addition was tested by the addition of a Fe-birnessite interaction using a birnessite structure model (Post & Veblen, 1990).

6.2.6 Statistical analysis

Comparisons between values at different depths, at the beginning and the end of the cycle were performed by ANOVA using R (Team, 2023), a p-value < 0.05 was considered as significant. When the assumptions of ANOVA were not met, and could not be satisfied through standard data transformations, the non-parametric Kruskal-Wallis's test was used instead.

6.3 Results and discussion

6.3.1 Iron coating of the media

Observation of the Fe-Mn biofilter media in City A shows orange coatings on the surface media while the media at the bottom was black (Figure 6.1A and Figure 6.1B, respectively). The same orange coating is present at the top of the Fe-biofilter from City B but not the observed in the Mn-biofilter from the same location (data not shown). SEM–EDS cross-sections of the media recovered from the Fe-Mn biofilter indicate the surface media are characterized by a FeOx-rich outer layer overlying a MnOx layer corresponding to the primary coating (Figure 6.1C). In contrast, media collected from the bottom of the Fe-Mn biofilter are covered exclusively by MnOx (Figure 6.1D). The occurrence of spatially distinct FeOx and MnOx layers has previously been reported in combined Fe–Mn biofilters (Zheng et al., 2023; Haukelidsaeter et al., 2024) and in other trace-metal systems (Manceau et al., 2007). The restriction of FeOx deposition to the upper part of the

Fe-Mn filter suggests that Fe(II) removal occurs preferentially near the inlet, progressively overlaying the pre-existing MnOx coating.

Elemental analyses of the MnOx layers indicate similar compositions at the top and bottom of the Fe-Mn Fe-Mn biofilter, with a Fe/Mn mass ratio of 0.33 (Table C.2). In contrast, the FeOx layer, present only in the upper section of this filter, contains substantially lower Mn (Fe/Mn mass ratio 16.3) and is the only layer enriched in phosphorus, a micronutrient commonly associated with microbial activity, metal complexation and FeOx adsorption (Buliauskaitė et al., 2020). The low Mn content within the FeOx layer itself suggests that this FeOx coating is not currently an important contributor to Mn removal.

Bulk elemental composition determined by acid digestion (Table C.3) did not significantly vary with filter depth or within a filtration cycle. This observation is consistent with the limited thickness of the FeOx overlayer relative to the MnOx coating (Figure 6.1C), suggesting that the FeOx contribution remains minor at the bulk scale. The formation of a Fe-rich overlayer at the top of the filter can lower Mn reactivity by partially covering the catalytically active MnOx surface, as previously observed under elevated Fe loading conditions in biofiltration systems (Zheng et al., 2023) and catalytic filters (Outram et al., 2017).

XRD patterns (Figure C.1) are characteristic of turbostratic birnessite (δ-MnO_2) mixed with quartz, consistent with previous reports (Manceau et al., 2007; Bruins, Petrusevski, et al., 2015a; Dangeti et al., 2020; Haukelidsaeter et al., 2024; Ducret et al., 2025). No discrete reflections attributable to crystalline iron oxides were detected despite significant Fe mass loading (Figure C.1, Table C.3). This absence of Fe-related diffraction peaks suggests that the iron phase is poorly crystalline, consistent with ferrihydrite-like precipitates formed under rapid hydrolysis or in association with Mn oxide surfaces or bacterial catalysis.

To further constrain the local structure of the Fe phase, EXAFS spectra was modeled using a multi-shell approach (Manceau, 2011). Incorporation of an Fe–Mn scattering path (at 2.88 ± 0.03 Å) significantly improved the EXAFS fit, supporting structural association between Fe species and birnessite layers (Figure 6.2, best-fit parameters are reported in Table C.4). More details on the EXAFS and the XANES analysis can be found in Text C.1.

The presence of comparable EXAFS signatures at different filter depths (Figure C.3), including samples lacking a visible FeOx overlayer, suggests that Fe adsorption onto birnessite surfaces

occurs throughout the Mn-Fe filter bed, even at low Fe concentrations. Similar structural features were observed in the Fe-only biofilter, indicating that Fe–Mn interfacial interactions are intrinsic to systems treating Fe- and Mn-bearing groundwater. No Fe signal was detected in the X-ray absorption spectra of Mn-only biofilter samples.

The AOS of Mn determined by XANES ranges between 3.61 and 3.67 for the six samples of the Fe–Mn biofilter and 3.32 for the Fe-biofilter (Table C.3), consistent with values reported for birnessite-rich biofilters (Dangeti et al., 2020). These values are slightly higher than those reported for Mn-only biofilters (3.45 – 3.56) (Ducret et al., 2025), suggesting subtle differences in Mn redox cycling under Fe–Mn co-treatment conditions, for example electron transfer at the interface of Mn and Fe. A higher AOS may indicate a more oxidized and potentially less redox-reactive MnOx structure (Shi et al., 2025).

The Fe-Mn biofilter media investigated in City A displays a network of filamentous structures bearing spherical aggregates (Figure 6.3). These structures are enriched in Fe and contain negligible Mn, whereas the associated spherical aggregates contain both Fe and Mn. The high carbon content of the filaments (Table C.5) supports their biological nature. Similar filaments were also previously reported in the first stage of serial Fe–Mn biofilters and were attributed to Fe-oxidizing bacteria (Dangeti et al., 2020), whereas Mn-only biofilters are typically characterized by homogeneous coral-like MnOx coatings (Bruins, Petrusevski, et al., 2015a; Ducret et al., 2025). In contrast, the Fe-only biofilter exhibits globular structures and sparse filaments (Figure C.4), but with a significantly lower abundance than in the Fe–Mn system. These observations suggest that microbial structures may contribute to FeOx formation and spatial organization in Fe–Mn biofilters.

In summary, the iron coating appears as a multi-scale biomineral assembly. Microbial activity, evidenced by the development of Fe-rich filamentous structures, provides a biological scaffold that can initiate spatial organization of the iron precipitates remarked on the top of the biofilter. These nanocrystalline ferrihydrite-like clusters then become intimately associated with the underlying birnessite layers through specific face-sharing octahedral linkages at the molecular scale. This dual biological and mineralogical templating indicates that the pre-existing MnOx surface and microbial frameworks co-direct iron deposition at the surface of the MnOx layer, a process that likely dictates the long-term catalytic evolution and reactivity of the biofilter media.

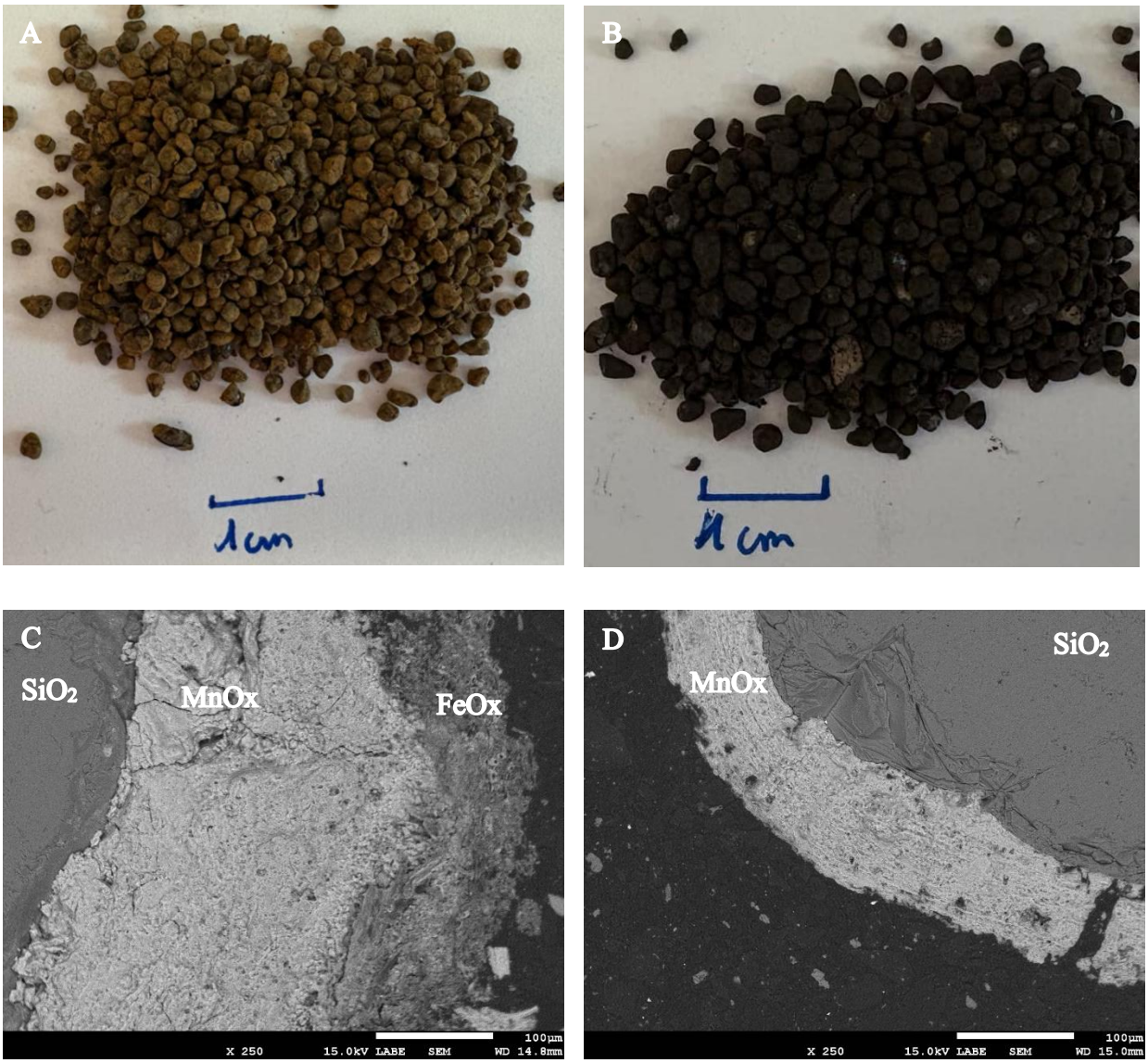


Figure 6.1 : Photo of a media sample taken from the top (A) and the bottom (B) of the cored Fe-Mn biofilter. SEM observation of the filter media cross-section sampled in the top of the Fe-Mn biofilter (C) and at the bottom of the Fe-Mn biofilter (D), using LABE detector (C and D). EDS analysis of the media cross-section is presented in Table C.2.

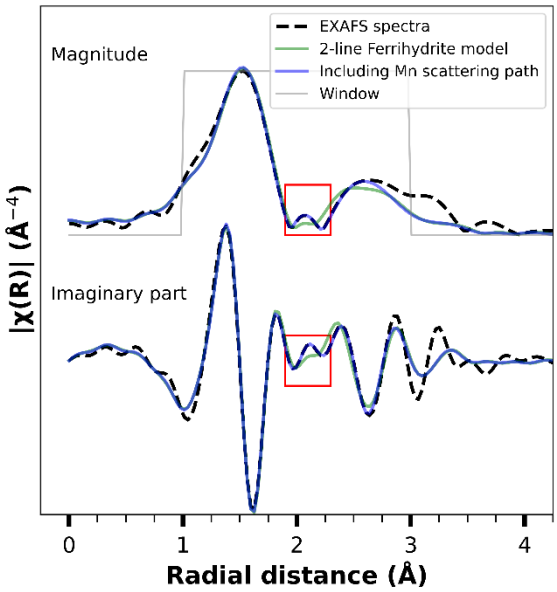


Figure 6.2 : Fourier-transformed Fe K-edge EXAFS spectra in R-space (magnitude and imaginary part) fitted using a 2-line ferrihydrite model with and without an Fe–Mn scattering path. The inclusion of the Fe–Mn path improves the reproduction of the 2–2.3 Å feature.

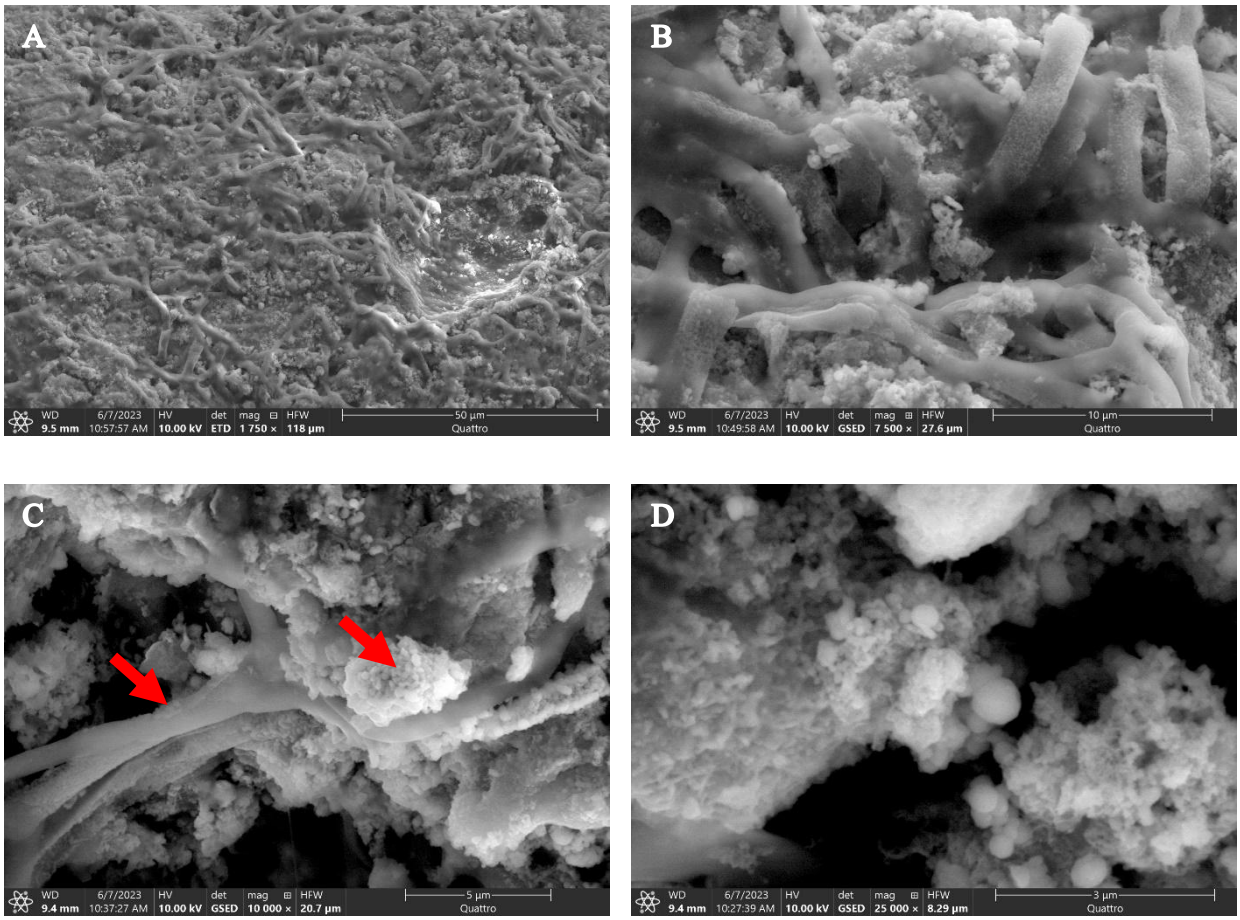


Figure 6.3 : Environmental scanning electron microscopy of media surface from samples recovered in the Fe-Mn biofilter at different magnitudes highlighting the biological structures present on the media surface (1750X for A, 7500X for B, 10,000X for C and 25,000X for D). EDS analysis of the structure highlighted by the red arrows are presented in Table C.5.

6.3.2 Biochemical and bacterial communities in the biofilm

The biofilm of the Fe-Mn biofilter exhibited ATP concentrations (134 to 195 ng/cm^3, Table 6.2) similar to the ones observed in surface water biofilters (Elhadidy et al., 2017; McCormick et al., 2023). The biofilm's high activity is confirmed by a high protein concentration and a protein/polysaccharide ratio of the same order of magnitude as those reported in the literature (Keithley et al., 2023; McCormick et al., 2023). The biofilm present on the surface of the Fe biofilter also exhibited high biological activity with a high ATP concentration (338 ng/cm^3) but a lower protein concentration (3.48 mg BSA/cm^3) than that observed in the Fe-Mn biofilter while the biofilm present in a Mn-only biofilter had lower biological activity (ATP = 60 ng/cm^3, Proteins

= 1.15 mg BSA/cm^3). These observations suggest that Fe-rich layers support a more metabolically active biofilm compared to Mn-only systems.

The biofilm of the Fe–Mn biofilter exhibited weak spatial stratification (Figure C.5) compared to typical biofiltration systems, although depth-dependent variations in EPS components (polysaccharides and proteins) remained statistically significant ($p < 0.05$). Notably, concentrations of Fe, Mn, and polysaccharides were significantly higher in the lower biofilm layers at the beginning of the filtration cycle (i.e., immediately after backwashing) than at the end of the cycle. This pattern indicates that backwashing exerts a stronger impact on the lower portion of the filter bed than on the upper layers.

Interestingly, polysaccharide concentrations in the Fe-Mn biofilter were lower than those measured in the Fe-only biofilter, which exhibited levels comparable to those reported for the mature Mn-only biofilter treating low-DOC groundwater. These differences are consistent with an effect of biofilm maturity, given the younger operational age of the Fe–Mn biofilter.

Figure C.6 presents the microbiological composition of the biofilm in the Fe-Mn biofilter which is largely dominated by bacteria of the genus *Crenothrix* (relative abundance > 30% for each media sample) which is known to be a filamentous bacteria involved in in methane oxidation (Oswald et al., 2017), Fe removal (Mouchet, 1992; Keithley et al., 2023), but also Mn removal (Madoni et al., 2001; Cai et al., 2015; Cheng et al., 2017). *Crenothrix* has been isolated from biofilters (Madoni et al., 2001; Cai et al., 2015; Cheng et al., 2017), backwash waters (Stoecker et al., 2006) and groundwater wells (Völker et al., 1977) but it is best known for its ability to cause clogging in well pumping equipment (Steinbacher et al., 2025). The study of the microbiological composition at different Fe-Mn media depths confirms the presence of a relatively unstratified biofilm compared to those expected in a biofilter (Cholet et al., 2025). During filter operation, a change in the microbiological population occurs at the top of the filter with an enrichment of the relative abundance of the genus *Crenothrix* which is partially removed during backwash (Figure C.6 and Figure C.7). This hypothesis is supported by the decrease in diversity (Simpson Index) and the increase in the number of species (richness, Figure C.6) during filter operation. The accumulation of nutrients at the top of the biofilter during a filtration cycle favors bacterial growth on iron deposits that are hydraulically mobilized during backwashing (typically every 48-72 h). This dominance of *Crenothrix* is consistent with the extensive network of filamentous structures

observed under the microscope (Figure 6.3). This enrichment of the biofilm toward a single bacterial genus was not observed in the case of the Fe biofilter from City B, for which the biofilm composition and abundance was similar to the biofilm developed in the Mn biofilter operating after the Fe biofilter at the same location (Figure C.8) (Ducret et al., 2025). Overall, the presence of Fe in the influent is associated with increased biofilm metabolic activity compared to Mn-only systems. In the Fe–Mn biofilter, this enhanced activity coincides with a marked dominance of filamentous Fe-oxidizing bacteria and the development of a FeOx-rich surface coating, highlighting the coupled evolution of microbial community structure and mineral deposition under Fe influence.

Although the MnOB and MnRB cultures were positive in the Fe-Mn biofilter, the amount of DNA was insufficient for identification by 16SrRNA, except for one strain of MnRB (genus *Bacillus*). The liquid culture of MnOB oxidized Mn(II) into one large particle of MnOx on which the bacterial biofilm was attached (Figure C.9), as was already observed (Yu & Leadbetter, 2020). Interestingly, the same type of mechanism was also noted in MnRB liquid cultures (Figure 6.4): the culture medium, containing MnO_2 brown nanoparticles, is gradually clarified and black settleable particles are formed and support the MnRB colonies, as shown by microscopy and ESEM images. These observations suggest that the MnRB colonies isolated from the Mn-Fe biofilter can play an active role in the evolution and aggregation of MnOx.

Table 6.2 : Biochemical composition of the biofilm for biofilters

	City A		City B	
References	This study		This study	Ducret et al., 2025
Filter	Fe- Mn biofilter		Fe biofilter	Mn biofilter
Cycle	Beginning	End	End	End
Total cell counts (log(cell/cm^3))	9.12±0.14	9.02±0.16	7.52±0.00	6.99±0.06
Intact cell counts (log(cell/cm^3))	8.60±0.13	8.53±0.16	6.54±0.00	6.19±2.77
Proteins (mg BSA/cm^3)	4.51±0.00*	7.83±0.02*	3.48±0.51	1.15±0.51
Polysaccharides (mg glu/cm^3)	0.26±0.02*	0.28±0.01*	2.49±0.07	2.09±0.18*
Ratio proteins to polysaccharides (mg BSA/ mg D-glucose)	17.1*	27.9*	1.40	0.55±0.25*
Biofilm Mn content (mg/cm^3)	5.56±5.04	2.26±1.27	17.3	25.4±2.9
Biofilm Fe content (mg/cm^3)	3.59±2.35	2.25±0.44	6.92	0.49±0.42
Mn average oxidation state in the biofilm	2.88±0.07	2.75±0.06	N.D.	3.51±0.10
ATP intracellular (ng/cm^3)	134±36	195±94	338	60.3±7.6
ATP extracellular (ng/cm^3)	12.8±8.0	4.47±3.21	0.60	1.43±1.23

Results are expressed by mean ± standard deviation. * As polysaccharides and proteins content are depth related ($p < 0.05$), the data presented here correspond to the top of the biofilter. Table C.6 presents the biochemical composition of the biofilm as a function of depth. N.D.: Not determined

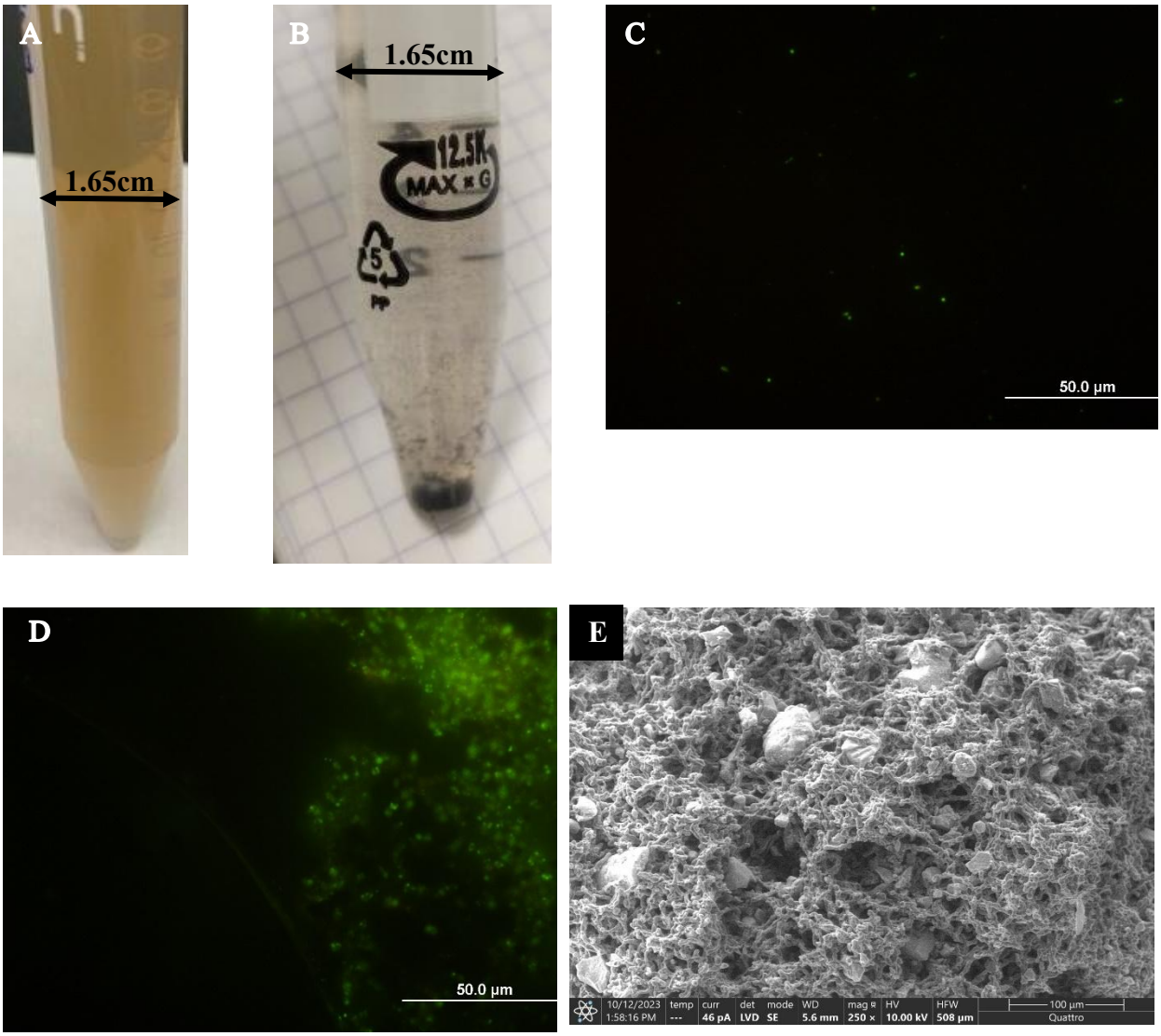


Figure 6.4 : Example of MnRB isolate in MnRB liquid culture medium blank (A); MnRB strain for which the medium has become transparent with the formation of settling precipitates (B); Microscopy imaging with Live/Dead™ BacLight™ staining of MnRB liquid medium (C) or settled particles (D) indicating that the MnRB strains are attached to the Mn oxides formed. (E) ESEM imaging of particles sampled from the MnRB liquid culture.

6.3.3 Mn(II) oxidation capacity of the biofilm of the Fe-Mn biofilter

Figure C.10 presents the evolution of the pseudo-first-order constant used to model Mn(II) oxidation by the extracted biofilm from the Fe-Mn biofilter. Using the biological oxidation kinetic constants for each layer, coupled with the mean residence time (corresponding to $v_{f,mean} = 18.3$ m/h) in the Fe-Mn full-scale biofilter, it is possible to estimate the maximum contribution of biofilm to

the direct removal of Mn(II) from the liquid phase, as it has been done previously for a Mn biofilter (Ducret et al., 2025). The maximum kinetic contribution of biofilm is marginal, around 6% of the initial Mn(II) concentration. This result confirms that Mn is mostly removed abiotically.

The maximum Mn(II) oxidation capacity of the biofilm (parameter *f*) was estimated to be approximately 0.64 g Mn/kg of media. After two days of filter operation (equivalent to the removal of 0.11 g Mn/kg of media), the media capacity declined by 47% (0.34 g Mn/kg of media). Although theoretically the biofilm has enough Mn(II) oxidation capacity to operate for 12 days, the faster reduction in the biofilm's oxidation capacity (47% instead of 17% in two days) limits the filter cycle, as noted by the operators. This indicates that factors other than Mn(II) accumulation alone contribute to the decrease in maximum oxidation capacity of the biofilm during operation. Interestingly, a decrease in biological removal performance (i.e. a decline in *k* and *f*) during the filtration cycle can be observed only in the lower part of the filter (Figure C.10). This observation is consistent with the changes in the biochemical characteristics of the biofilm (concentration of Fe, Mn, and polysaccharides) at the bottom of the biofilter during the filtration cycle. This pattern is consistent with a backwashing-driven reset of biofilm reactivity.

Comparison with the Mn-only biofilter (Ducret et al., 2025) indicates that the average pseudo-first-order rate constant is of the same order of magnitude ($p > 0.05$) in the Fe–Mn biofilter ($k_{Fe\text{-}Mn\ biofilter} = 1.22\ h^{-1}$; $k_{Mn\ biofilter} = 0.88 h^{-1}$), whereas the total oxidation capacity is approximately 25 times lower ($f_{Fe\text{-}Mn\ biofilter} = 0.64$ g Mn/ kg ; $f_{Mn\ biofilter} = 14.5$ g Mn/kg). Polysaccharide concentration was positively associated with the maximum oxidation capacity of the media (*f*, $p < 0.05$).

Interestingly, most of the Mn(II) oxidation capacity (70 ± 26%) remains after the addition of LBB which reduces MnOx (present in the biofilm) or NaN_3 which inhibits the respiratory chain of gram-negative bacteria (Gerencser & Weaver, 1959), the most abundant type of bacteria found in the media sample of the Fe-Mn biofilter. This observation indicates that a substantial fraction of the oxidative activity measured in the biofilm does not depend directly on MnOx present in the biofilm nor on the respiratory chain of the dominant Gram-negative bacteria. The oxidation capacity of the biofilm originates mainly from the extracellular matrix.

Altogether, these results indicate that Mn(II) oxidation kinetics in the Fe–Mn biofilter are of the same order of magnitude as the Mn-only systems, while the capacity for Mn accumulation within

the biofilm is substantially reduced. This functional profile is consistent with a biofilm characterized by high metabolic activity but limited long-term Mn retention.

6.3.4 Discussion

The presence of Fe in the influent causes biogeochemical changes in the functioning of a biofilter. It causes the formation of a highly disordered layer of ferrihydrite chemically bound to the surface of MnOx at the top of the filter. Although iron oxyhydroxides are known to be less reactive than MnOx in Mn removal (Kan et al., 2013), they can participate in the heterogeneous removal process of Mn(II), but the oxidation reaction leads to MnOx with a different structure and lower AOS (Lan et al., 2021; Tong et al., 2025) in comparison to birnessite, known to represent the major phase responsible for Mn(II) removal in biofilters (Dangeti et al., 2020; Ducret et al., 2025). The participation of the ferrihydrite layer to Mn(II) removal was not demonstrated in this study (low Mn content in the FeOx layer), but would explain the alternation of MnOx and FeOx layers observed in the literature (Haukelidsaeter et al., 2024). The absence of Mn in the FeOx layer can be attributed to local O_2 depletion associated with Fe(II) oxidation, which may create localized redox gradients potentially promoting Mn(II) release and the reductive activity of Mn-reducing bacteria.

The FeOx layer present in biofilters fed by water containing Fe supports a complex biofilm of filamentous bacteria (Mouchet, 1992; Dangeti et al., 2020). This biofilm is very active compared to that of a biofilter that only removes Mn (Ducret et al., 2025), which is consistent with biological removal of Fe (Gülay et al., 2013; Gülay et al., 2018) and abiotic removal of Mn (Yang et al., 2020; Keithley et al., 2023; Ducret et al., 2025). Although more active, this biofilm has a lower maximum oxidation capacity than in the case of a Mn biofilter (Ducret et al., 2025). These results therefore indicate that the biofilm specializes in Fe removal rather than Mn removal. In summary, Fe does not merely compete with Mn for removal but restructures the reactive mineral and microbial architecture of the biofilter, thereby altering its long-term functional trajectory.

The spatial separation of Fe and Mn removal in a biofilter may help preserve MnOx reactivity and long-term polishing capacity. This spatial separation already occurs implicitly, with Fe being removed in the upper part of the biofilter and Mn deeper down. However, during backwashing, mixing between the different layers leads to some homogenization of the filter media (Ramsay et al., 2020; Haukelidsaeter et al., 2024). This homogenization may be undesirable because media

covered with FeOx could end up at the bottom of the filter, resulting in poorer Mn concentration polishing and the possibility of Mn release. To avoid this, it is recommended to use two filters in series or a dual-media filter which limits interlayer (Fe-layer and Mn-layer) mixing during backwashing. This type of filter configuration is already used in some installations to facilitate the compartmentalization of removals (Kruisdijk et al., 2024; Kruisdijk et al., 2026).

6.4 Conclusion

This study demonstrates that the co-occurrence of iron fundamentally modifies the structural, mineralogical, and biological organization of a mature Mn biofilter. Although disordered birnessite (δ-MnO_2) remains the dominant Mn phase throughout the filter bed, the upper layers become progressively overlaid by a nanocrystalline ferrihydrite-like FeOx coating that is structurally bound to the underlying MnOx through specific Fe–Mn linkages whose is similar to that of adsorbed Fe on MnOx. This Fe-rich overlayer does not significantly contribute to Mn(II) removal, as evidenced by its low Mn content and the predominance of Mn removal by the underlying birnessite phase.

The presence of iron is associated with the development of a filamentous Fe-oxidizing biofilm dominated by *Crenothrix* sp., coinciding with the formation of Fe-rich surface coatings. Together, these findings establish that iron deposition restructures both the mineral framework and microbial community of Mn biofilters. Compared to a Mn-only biofilter operating under similar conditions, the Fe–Mn biofilter exhibits similar Mn(II) oxidation kinetics but a substantially reduced Mn oxidation capacity. This contrast between oxidation rate and Mn storage capacity reflects a distinct functional profile under Fe–Mn co-treatment conditions.

Acknowledgement

This study has been supported by the Natural Science and Engineering Council of Canada (NSERC) through its Discovery Grant program (RGPIN2020-0649). Part or all of the research described in this paper was performed at the Canadian Light Source (CLS), a national research facility of the University of Saskatchewan, which is supported by the Canada Foundation for Innovation (CFI), the Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC), the Canadian Institutes of Health Research (CIHR), the Government of Saskatchewan, and the University of Saskatchewan. The authors thank the staff of the municipality who let us access and study the installation described in this article. The authors thank David Muir for his welcome and grateful help to perform XAFS analysis at the IDEAS beamline (CLS), Catherine Dejoie for performing

XRD measurement, Alain Manceau for his invaluable assistance in analyzing XANES and EXAFS spectra and, Jacinthe Mally, Julie Philibert, Mélanie Rivard, Tetiana Elyart and Yves Fontaine for their help to perform the coring and the experimental analysis.

Authorship contribution statement

Jérôme Ducret: Conceptualization, Methodology, Software, Formal analysis, Investigation, Writing – Original Draft, Visualization, Project administration.

Benoit Barbeau: Conceptualization, Methodology, Formal analysis, Resources, Writing – Review & Editing, Supervision, Project administration, Funding acquisition.

Funding

This study has been supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) through its Discovery Grant program (RGPIN2020-0649). Part of the research described in this paper was performed at the Canadian Light Source (CLS).

Data availability

The data presented in this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

Declaration of competing interest

The authors declare no competing interests.

Supplementary data

Supplementary data to this article can be found in Annexe C.

CHAPITRE 7 ARTICLE 4 – MODELING MN(II) AUTOCATALYTIC SORPTION ON MNOX-COATED FILTRATION MEDIA

Cet article a été soumis (20 mars 2024) et accepté (28 avril 2024) dans *Journal of Water Process Engineering.*

Cet article présente le développement d'un modèle cinétique permettant de découpler l'adsorption du Mn(II) sur le média de la régénération des sites d'adsorption par auto-catalyse. Il permet de comparer les performances de différents médias par des essais réalisables au laboratoire à petite échelle avec seulement 4h de temps de fonctionnement. L'impact des conditions expérimentales (pH, température et concentration initiale en Mn) sur les différents paramètres cinétiques du modèle a été étudié afin de généraliser le modèle à des conditions de fonctionnement variable.

MODELING MN(II) AUTOCATALYTIC SORPTION ON MNOX-COATED FILTRATION MEDIA

Jérôme Ducret[1,] and Benoit Barbeau[1]*

[1]Department of Civil, Geological and Mining Engineering, Polytechnique Montreal, 2500 chemin de Polytechnique, H3T 1J4, Montreal, QC, Canada

[*]Corresponding author: jerome.ducret@polymtl.ca

Abstract

This study reports a newly developed kinetic model for predicting manganese (Mn) removal in Mn-coated filtration media. Manganese oxides (MnOx) adsorb and catalyze the oxidation of Mn in the liquid phase to regenerate sorption sites. The most common kinetic models (pseudo-first- and second-order models) do not consider the regeneration of reactive sites, thereby inadequately describing the long-term uptake of Mn (II) by MnOx. We propose a new kinetic model that considers both the rapid initial sorption of Mn(II) onto MnOx and its subsequent slow oxidation to Mn(Ox). This model was generalized to account for different pH, temperatures, and initial Mn concentrations. The enhanced model demonstrated a prediction error of +/- 1% on the Mn(II) concentration measured in the column effluent of two different MnOx media recovered from industrial filters. Although the contribution of oxidation was found to be 10 times smaller than that of adsorption, it is important to consider if for the prediction of Mn(II) uptake over a 4-h column experiment.

Keywords: Manganese oxides, kinetic modeling, auto-catalyze, adsorption, manganese abiotic removal.

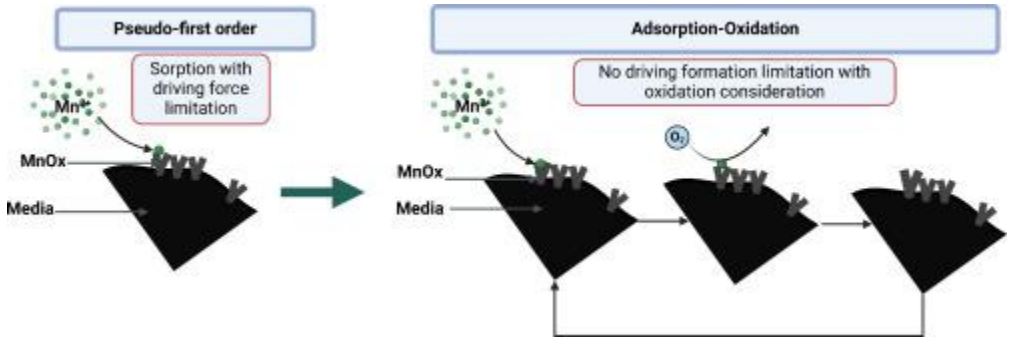


Figure 7.1 : Graphical abstract (Article 4)

7.1 Introduction

Manganese (Mn) is a naturally occurring metal that is also produced through anthropogenic activities. It is commonly found in ground, surface, and marine waters in soluble form (Mn(II) or complexed Mn(III)) or particulate forms, such as manganese oxides (Mn(IV)/Mn(III) oxides) (Tebo et al., 2004; Oldham et al., 2017; Thibault de Chanvalon & Luther, 2019). Manganese has been associated with the degradation of potable water's aesthetic qualities (color, taste, and odor) (WHO, 2021).

Neurological disorders in children (decreased IQ and hyperactivity, etc.) have been linked to high concentrations of Mn in tap water (Bouchard et al., 2011; Dion et al., 2018). Therefore, the WHO released a provisional health-based guideline value for Mn in drinking water at 0.08 mg Mn/L while acknowledging that lower concentrations of Mn (0.02 mg Mn/L) can still cause aesthetic problems (WHO, 2021). Health Canada issued a health-based guideline value of 0.12 mg Mn/L as the Canadian drinking water aesthetic guideline for Mn was lowered from 0.05 to 0.02 mg Mn/L (Santé Canada, 2019). The USEPA has published a non-enforceable health advisory guideline (0.3 mg Mn/L) and included Mn on its Contaminant Candidate List (CCL5).

Biofiltration has a long history of application as a cost-effective and sustainable process for removing Mn in its different forms from water. Mn is removed by filtering the aerated water through a granular media (sand naturally coated with Mn oxides and colonized by bacteria). Mn removal through biological filters has been explained by two main mechanisms: the biologically catalyzed oxidation of soluble Mn by biofilms, and the abiotic two-step process involving adsorption and autocatalytic oxidation of soluble Mn on manganese oxides (MnOx), which coat the filter media (Burger et al., 2008; Sahabi et al., 2009). Most soluble Mn removal occurs through the abiotic pathway, where Mn(II) is first sorbed on the media surface and subsequently oxidized to progressively form a MnOx coating on the filtration media. The MnOx coating sorbs and oxidizes Mn(II), acting as a catalyst for the subsequent adsorption-oxidation of soluble Mn(II) (Sahabi et al., 2009; Bruins, Petrusevski, et al., 2015a; Breda, Ramsay, et al., 2019).

Abiotic Mn(II) removal may occur via two pathways: 1) homogenous oxidation in the water phase (negligible according to Diem and Stumm (1984), 2) direct adsorption of Mn(II) on the filtration media, followed by heterogeneous oxidation of sorbed Mn(II) with MnOx on the filter media coating to form new MnOx. The second mechanism is also known as autocatalytic oxidation

(Morgan & Stumm, 1964; Post, 1999; Bruins, Petrusevski, et al., 2015a; Breda, Ramsay, et al., 2019). However, in addition to the Mn(II) adsorption mechanism on the MnOx-coated media, there is a simultaneous heterogeneous oxidation process that continuously decreases the Mn(II) surface loading and maintains the adsorption driving force. Our previous study demonstrated that to properly model the removal of Mn(II) with calcite contactors, the two mechanisms should be taken into consideration (Pourahmad et al., 2019). Therefore, any model developed for describing the Mn(II) uptake by biologically mediated MnOx should account for both adsorption and heterogeneous oxidation.

Mn(II) removal by MnOx has most often been described using isotherms and/or pseudo-first- or second-order kinetics models (Sahabi et al., 2009; Kan et al., 2013; Hallajiqomi & Eisazadeh, 2017; Jiang et al., 2023). However, none of these models considers the autocatalytic properties of the MnOx surfaces, which are needed to: (i) select the best filtration media and MnOx media coatings required for a given treatment objective, (ii) explore mechanisms of contaminant removal by MnOx coatings, and (iii) improve our understanding of the fate of Mn in the environment.

Evaluating the reactivity of biologically mediated MnOx as sorbent/oxidant for various other contaminants, such as antibiotics (Cheng et al., 2021; Ren et al., 2023), arsenic (Bai et al., 2016), bisphenol A (Wang et al., 2017), and natural organic matter (Li et al., 2021), has garnered an increased scientific interest. However, no research has yet modeled the abiotic reactivity of Mn(II) with biologically mediated MnOx despite the reaction being important in describing the performance of biological filters. Moreover, this reaction helps in understanding the reactivity of MnOx with other contaminants, as similar removal mechanisms (sorption and oxidation) are likely involved (Li et al., 2021).

In this study, we developed a new autocatalytic kinetic model based on two mechanisms of Mn(II) removal that allowed discrimination between the adsorption and heterogeneous oxidation of Mn(II). The performance of the autocatalytic model was tested using small-scale column abiotic Mn uptake experiments at different initial Mn(II) concentrations, pH values, and temperatures. Finally, the model was used to describe Mn uptake in media recovered from full-scale biofilters.

7.2 Materials and methods

7.2.1 Reagents and chemicals

Chemicals used to prepare synthetic water and quantify Mn were purchased from Fisher Scientific (Ottawa, Canada) ($NaHCO_3$, $CaCl_2$, NaOH), VWR (Edmonton, Canada) (HCl, Trace metals grade), Sigma-Aldrich (Ontario, Canada) ($MnSO_4.H_2O$, HNO_3, trace metals grade, imidazole, $Na_2B_4O_7$-$10H_2O$), and Frontier Scientific (Newark, USA) (a, ß, γ, δ -tetrakis (4-carboxyphenyl) porphyrin also known as T(4-CP)P). All solutions were prepared with ultrapure water (Milli-Q Integral Water Purification System, Millipore, USA) in metal-free plasticware or glassware, which was soaked overnight in a 10% (by vol.) HNO_3 solution. Subsequently, the solutions were triple-rinsed with deionized water, followed by Milli-Q water, to remove any residue.

7.2.2 Quantification of Mn in water

Mn(II) in water was quantified according to the optimized porphyrin colorimetric method described by Hatat-Fraile and Barbeau (2019) using T(4-CP)P as a reagent. A 0.6 mL of T(4-CP)P solution (0.2 mM), 0.2 mL of $CdCl_2$ solution (0.6 mM), and 0.2 mL of imidazole buffer were added to a quartz cell with a path length of 2 cm containing 4 mL of the sample. After 5 min of reaction, absorbance was measured at 468 nm using a DR5000 spectrophotometer (HACH, USA). The calibration curve yielded a molar extinction coefficient of 83,845 M^{-1} cm^{-1} and exhibited a correlation coefficient of 0.9993.

7.2.3 Mn column uptake tests

Mn uptake tests were performed by slightly modifying the protocol described by Tobiason et al. (2008). Briefly, 4 L of a Mn(II) solution was recirculated through a small column containing 20 g of the tested media for 4 h. The media used to develop the model was collected from a pilot-scale Mn biofilter fed with groundwater, the MnOx coating had a biological origin at the beginning of the experiment (characteristics of the media are available in Text D.1 and Text D.2). The solution was circulated at a flow rate Q = 310 mL/min for 4h, corresponding to 625 bed volumes, enabling the treatment of the total liquid volume 18.6 times during the experiment. The experiment was conducted at two different temperatures (4 and 20 °C) in cold/temperate rooms with a temperature variation less than 0.5°C throughout the duration of the experiment. The temperature was checked during each sampling.

The feeding solution was prepared using $NaHCO_3$, $CaCl_2$, $MnSO_4.H_2O$, and four different initial concentrations (C_0) of Mn(II) (0.50, 0.75, 1.00, and 1.50 mg Mn/L) in deionized water. To investigate the impact of the solution pH on Mn(II) uptake, the column test was repeated after adjusting the pH of the feeding solution to a value between 6 and 9 by adding 1 M HCl or 1 M NaOH before introducing Mn(II) (details of the solution recipe are available in Text D.3).

The Mn(II) concentration in the effluent was measured after nine different contact times (0, 5, 15, 30, 45, 60, 120, 180, and 240 min) to evaluate Mn(II) uptake kinetics. A negative control column test was conducted without Mn(II) in the feeding solution to assess potential Mn(II) release from the aged media. The experimental setup is shown in Figure D.1.

7.2.4 Statistical evaluation of the kinetic model

The traditional pseudo-first- and second-order kinetic models were fitted by linear regression for each condition tested using the Python *sklearn* package. The adsorption–oxidation model was fitted using the module curve_fit from the Python *SciPy.optimize* package for each tested pH/temperature condition. The generalized adsorption–oxidation model (integrating pH/temperature effects) was fitted using the BFGS method in *SciPy.optimize* package. The regression procedure consisted of minimizing the squared residuals of the predicted Mn concentration profile C(t) (Equation 7.1). The quality of fit of a given kinetic model was evaluated using three criteria: (i) the coefficient of correlation (R^2), (ii) the relative error (in %) between the observed and predicted liquid Mn concentration times ($C(t)_{exp}$ and $C(t)_{model}$ respectively) in the effluent of the column during the experiment (Equation 7.1), and (iii) the relative error (in %) between the predicted and observed adsorption capacities q_e at the end of the experiment (Equation 7.2).

The statistical significance of the operational conditions on the model parameters was determined using the Kruskal–Wallis test (a nonparametric variance analysis), and the model performance was compared using Wilcoxon's test with R (Team, 2023).

$$Relative\ error\ on\ C(t) = \frac{\sum_t abs\left(\frac{C(t)_{exp} - C(t)_{model}}{C(t)_{exp}}\right)}{9} \times 100 \tag{7.1}$$

$$Relative\ error\ on\ q_e = abs\left(\frac{q(t = 4h) - q_{e,model}}{q(t = 4h)}\right) \times 100 \tag{7.2}$$

7.3 Results and discussion

7.3.1 Limitation of the current sorption kinetic models

The advection-dispersion-reaction (ADR) model (Equation 7.3) is commonly used to describe the adsorption of contaminants in a packed bed reactor (Hendricks, 2006). For our experimental setup, the dispersion coefficient was calculated using the correlation presented by Delgado (2007), with a Peclet number = 9×10^{3} and Reynolds number = 6.2. Considering a Mn diffusivity (D) coefficient of 0.688×10^{-9} m^2/sec (Parkhurst & Appelo, 2021), a velocity (U) of 23.5 m/h, and an empty bed contact time (EBCT) of 0.13 min, the dispersion and advection terms of the ADR equation were negligible. Therefore, the ADR equation can be simplified to that of a batch or plug-flow reactor (Equation 7.4).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - U\frac{\partial C}{\partial z} - kinetic\ reaction\ model \tag{7.3}$$

$$\frac{dC}{dt} = -kinetic\ reaction\ model \tag{7.4}$$

Considering adsorption as the only Mn(II) removal mechanism, Equation 7.4 is transformed into Equation 7.5 and Equation 7.6 after integration.

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{m}{V} * \frac{dq}{dt} \tag{7.5}$$

$$C(t) = C_0 - \frac{m}{V}q(t) \tag{7.6}$$

The quantity of Mn sorbed on the media (q(t)) was first modeled using the common adsorption kinetics models that have already been used to describe Mn(II) adsorption (Kan et al., 2013), that is, the pseudo-first- (Equation 7.7 and Equation 7.8) and second-order (Equation 7.9 and Equation 7.10) models.

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q(t)) \tag{7.7}$$

$$\ln(q_e - q(t)) = \ln(q_e) + k_1 t \tag{7.8}$$

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q(t))^2 \tag{7.9}$$

$$\frac{1}{q(t)} = \frac{1}{k_2 q_e^2 t} + \frac{1}{q_e} \tag{7.10}$$

For the pseudo-first-order model, defining the adsorption capacity at equilibrium is necessary, which was calculated using either (i) the Freundlich isotherms or (ii) considering that the adsorption capacity at equilibrium is equivalent to the total Mn sorbed at the end of the experiment: q_e = q(t=4h). Freundlich isotherms, instead of Langmuir isotherms, were selected for the remaining analysis because the former provided better correlation coefficients for most of the tested conditions (Table D.1). The correlation coefficients were higher when q_e = q(t=4h) (data not shown). This approach was selected for the remainder of the analysis.

The parameters of the pseudo-first- and second-order models for the Mn(II) uptake experiments are presented in Table D.2. Figure 7.2A shows the correlation between the Mn (II) concentrations predicted based on these two models and the actual concentrations measured in the column effluent. The correlation coefficients were not statistically different ($p > 0.05$). However, the prediction errors for q_e (Equation 7.2) and C(t) (Equation 7.1) were lower in the pseudo-first-order model. The mean relative prediction errors of C(t) calculated for the pseudo-first-order model (1%) indicated that this model is a better fit for estimating the Mn(II) concentration than the pseudo-second-order model (5.4%). Most of the previous studies have used a pseudo-second-order kinetic model to model Mn(II) uptake (Kan et al., 2013; Hallajiqomi & Eisazadeh, 2017; Mohammed et al., 2017; Jiang et al., 2023). However, these studies were conducted using batch experiments rather than column tests. The observed discrepancy in the fitting of the kinetic models in the column versus batch uptake experiments might be explained by differences in hydrodynamics and contact with the atmosphere of the experimental setup. The latter can affect oxygen diffusion on the surface and, consequently, the oxidative reactivity of MnOx. With this consideration, we conclude that column uptake experiments are more appropriate than batch experiments for modelling the reactivity of MnOx media in the context of packed-bed applications, as suggested by Tobiason et al. (2008).

Figure 7.2B shows the relative prediction errors (%) for Mn(II) concentration in the column effluent for the two kinetic models. Both models suffer from an increase in the prediction error with longer contact times, which is more evident in the case of the pseudo-second-order fit. Figure 7.2C and Figure 7.2D show the residuals of the pseudo-first-order model for a contact time of 5 and 240 min. As discussed above, for short contact times, the average residual of the normalized

concentration is close to 0, while for longer contact times, it is -33%. This indicates that, despite a good prediction error, the pseudo-first-order model increasingly underestimates Mn removal by MnOx as contact time increases. Accordingly, we suggest that the pseudo-first- and second-order models did not capture the catalytic effect of the newly formed MnOx during the Mn sorption–oxidation experiments (Morgan & Stumm, 1964). Two uptake tests (C_0 = 0.5 and 1.5 mg Mn/L) were conducted over a 33-h period (Figure 7.2E and Figure 7.2F) for further investigations. As observed with the 4 h tests, the prediction errors of the pseudo-first-order model remained fairly low for short filtration durations but remarkably increased as the filtration time increased (i.e., starting at 24 h of filtration). Therefore, the pseudo-first-order mechanism is inadequate for describing the operation of a catalytic filter over a filtration cycle (that lasts for several days). We propose the use of a model that considers both oxidation and adsorption to better predict Mn(II) removal. The proposed model is presented in the next section.

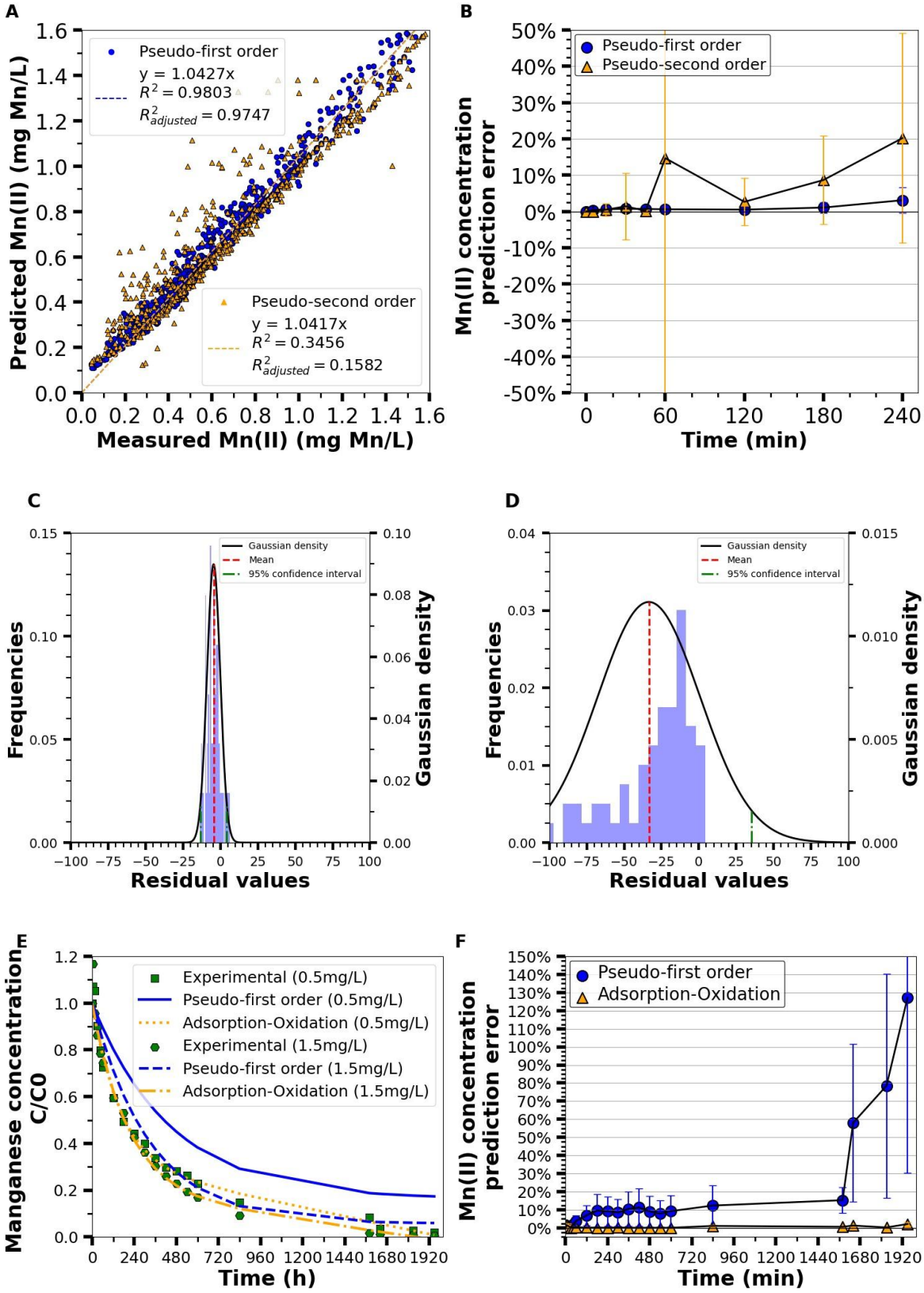

A
Pseudo-first order
y = 1.0427x
$R^2 = 0.9803$
$R^2_{adjusted} = 0.9747$
Pseudo-second order
y = 1.0417x
$R^2 = 0.3456$
$R^2_{adjusted} = 0.1582$
Predicted Mn(II) (mg Mn/L)
Measured Mn(II) (mg Mn/L)
B
Pseudo-first order
Pseudo-second order
Mn(II) concentration prediction error
Time (min)
C
Gaussian density
Mean
95% confidence interval
Frequencies
Gaussian density
Residual values
D
Gaussian density
Mean
95% confidence interval
Frequencies
Gaussian density
Residual values
E
Experimental (0.5mg/L)
Pseudo-first order (0.5mg/L)
Adsorption-Oxidation (0.5mg/L)
Experimental (1.5mg/L)
Pseudo-first order (1.5mg/L)
Adsorption-Oxidation (1.5mg/L)
Manganese concentration C/C0
Time (h)
F
Pseudo-first order
Adsorption-Oxidation
Mn(II) concentration prediction error
Time (min)

Figure 7.2 : A) Measured vs predicted Mn concentrations in the column effluent for the pseudo-first- and second-order models (n=567 for each model). B) Prediction errors for the pseudo-first- and second-order models as a function of uptake duration. Marks and error bars represent the mean and standard deviation, respectively, considering all testing conditions (n=63 for each time for the pseudo-first-order model; n=62 for each time for the pseudo-second-order model: an outlier value was removed with an error of 2300%). C) Residue distribution of the pseudo-first-order model for a contact time of 5min. D) Residue distribution of the pseudo-first-order model for a contact time of 240min. E) Evolution of the experimental and predicted normalized Mn concentration with respect to time for a 33-h preliminary test at an initial Mn concentration of 0.5 and 1.5 mg Mn/L. F) Prediction errors for the pseudo-first-order and adsorption–oxidation models as a function of uptake duration. Marks and error bars represent the mean and standard deviation, respectively, considering the two testing conditions.

7.3.2 Including autocatalytic effect of Mn(II) sorption kinetic on biogenic MnOx

Different mechanisms have been proposed to explain Mn(II) removal using MnOx. This involves an initial step of Mn (II) adsorption on MnOx, followed by autocatalytic oxidation (Kazemi & Falamaki, 2015; Luo et al., 2020; Lan et al., 2021; Jiang et al., 2023). Figure 7.3 shows a schematic of the two mechanisms involved in the removal of Mn (II) by MnOx.

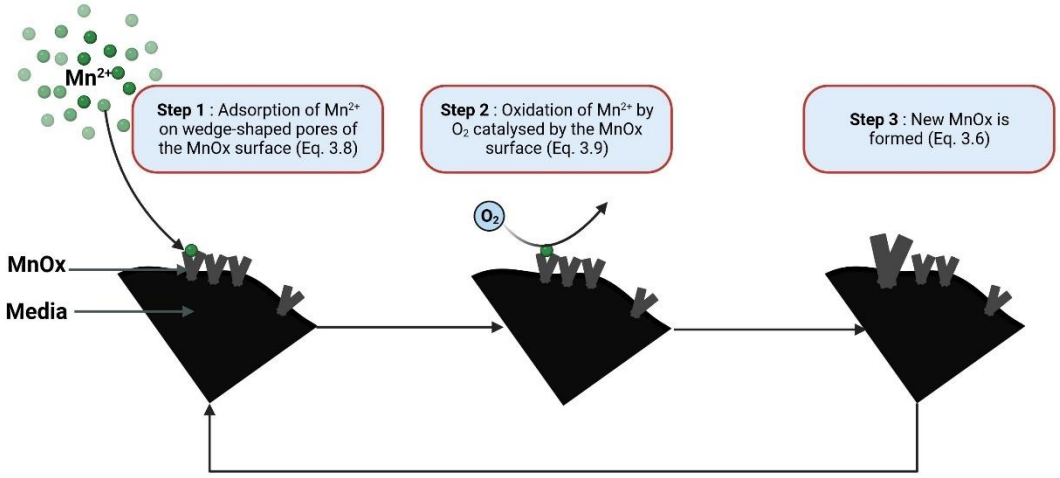


Figure 7.3 : Schematic of the mechanism of adsorption–autocatalytic oxidation of Mn(II) by MnOx loaded media during column uptake tests.

Based on our previous isotherm and kinetic studies, we propose that Step 1, that is, the adsorption of Mn(II), can be described by the following pseudo-first-order kinetic model (Equation 7.11).

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{m}{V} k_{ad} \left(q_{Mn(II),e} - q_{Mn(II)}(t) \right) \tag{7.11}$$

However, it is important to consider that during the entire adsorption process, Mn(II) undergoes progressive oxidation to MnOx, making the sorption sites available for more Mn(II) adsorption. This implies that while the Mn(II) loading $q_{Mn(II)}(t)$ increases due to adsorption, it simultaneously decreases because of the oxidation step, which regenerates the media. For the oxidation of Mn(II) adsorbed onto MnOx by dissolved oxygen (Equation 7.12), the dissolved oxygen was in excess in our experiment (the water was in contact with atmosphere during the experiment with an initial dissolved oxygen value of 9.3 mg O_2/L); therefore, dissolved oxygen concentration was disregarded in the model. The oxidation of Mn(II) sorbed onto MnOx was described by a first-order reaction (Equation 7.13).

$$Mn(II)_{dissolved} + x\ O_{2,dissolved} \leftrightarrow MnOx_{solid} \tag{7.12}$$

$$\frac{dq_{ox,Mn(II)}}{dt} = -k_{ox}\ q_{Mn(II)}(t) \tag{7.13}$$

To describe these two simultaneous mechanisms (adsorption and oxidation), we performed a mass balance of Mn(II) in the solid phase (Equation 7.14) while including a first-order term to describe the autocatalytic oxidation of Mn(II) adsorbed on MnOx.

$$\frac{dq_{Mn(II)}}{dt} = -\frac{dC}{dt} \times \frac{V}{m} - k_{ox}\ q_{Mn(II)}(t) \tag{7.14}$$

The combination of Equations 7.11 and 7.14, followed by their integration, yields Equation 7.15, which describes the evolution of Mn(II) in the liquid phase as a function of time. This equation is denoted as the adsorption–oxidation model in the remainder of this paper. It is noteworthy that no mass balance was conducted with respect to the total mass of Mn inside the column, as the complete removal of 1.5 mg Mn(II)/L would result in a maximum increase of 0.07% (assuming the formation of MnO_2), which is a negligible amount. Therefore, we argue that the catalytic effect is not caused by the addition of new Mn(II) sorption sites but rather by the regeneration of existing ones present on the MnOx media. This process involves covering the existing site with a new reactive site possessing similar properties.

$$C(t) = C_0 + \frac{m}{V} k_{ad} q_{Mn(II),e} \left(-t + \frac{k_{ad}}{k_{ad} + k_{ox}} \left(t + \frac{\left(e^{-(k_{ad}+k_{ox})t} - 1\right)}{k_{ad} + k_{ox}} \right) \right) \tag{7.15}$$

The parameters of equation 7.15 were fitted to the results of the 63-column tests (see Table D.3 for the fitted values of k_{ad}, k_{ox}, $q_{Mn(II),e}$). Figure 7.4A compares the Mn(II) predicted in the column effluent using the adsorption–oxidation model with the traditional pseudo-first-order model. The mean relative prediction errors for C(t) were calculated to be very low: 0.05% for the adsorption–oxidation model, indicating its superior performance (Wilcoxon's test, $p < 0.05$) compared to that of the pseudo-first-order model (1%). More importantly, Figure 7.4B demonstrates that the prediction error of the adsorption–oxidation model was not dependent on the uptake duration, as opposed to the pseudo-first-order model, in which the prediction error increased up to a maximum of 15% after 4 h of filtration. Figure 7.4C and Figure 7.4D show the residuals of the adsorption–oxidation model as a function of contact time. In contrast to the pseudo-first-order model, the residuals in the adsorption–oxidation model followed a Gaussian distribution, including the residual obtained for longer filtration times. The average prediction error for the longest contact time (4 h) was 4.5%. This value is closer to zero than that of the pseudo-first-order model (–33%). Given that industrial filters typically operate from 2 to 14 days before backwashing, it is essential to consider oxidative MnOx media regeneration.

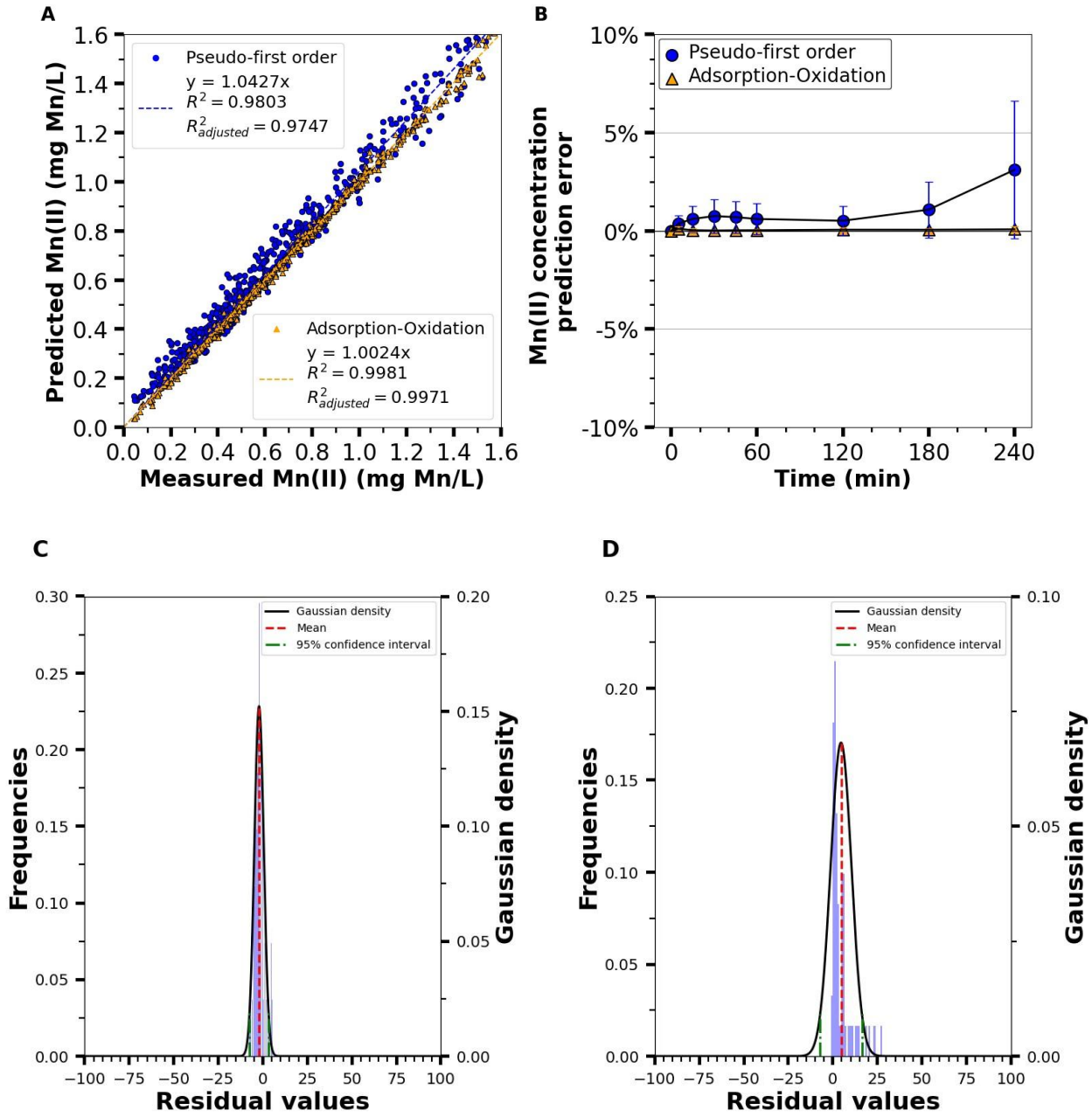


Figure 7.4 : A) Measured vs predicted Mn(II) concentrations for the pseudo-first-order and adsorption–oxidation models (n=567 for each model). B) Prediction errors for the pseudo-first-order and adsorption–oxidation models as a function of uptake duration. Marks and error bars represent the mean and standard deviations, respectively (n=63 for each reported contact time). C) Residuals distribution of the adsorption-oxidation model for a contact time of 5 min. D) Residuals distribution of the adsorption-oxidation model for a contact time of 240 min.

7.3.3 Generalization of the model to variations in operating conditions

Although the sorption–oxidation model accurately predicts individual uptake experiments, it must be calibrated to predict Mn(II) uptake under variable operating conditions, such as pH and temperature. For this purpose, a statistical analysis (Kruskal-Wallis test) was first performed to determine the impact of operating conditions on the three model parameters. Figure D.3 presents the effects of pH, temperature, and initial concentration of Mn on the values of k_{ad}, k_{ox}, and $q_{Mn(II),e}$, respectively. The impact of pH was significant only for sorption (k_{ad}, $p = 0.01$), whereas temperature significantly affected the oxidation (k_{ox}, $p = 0.0008$) and media capacity ($q_{Mn(II),e}$, $p = 0.009$). As expected, the initial concentration (C_o) affected the media capacity $q_{Mn(II),e}$ (p-value = 1.10^{-6}). However, increasing C_o did not impact k_{ad} and k_{ox} ($p > 0.05$).

Once the significant effects were identified, empirical expressions were developed to describe their influence on the model parameters (see Text D.4). The generalized model was then recalibrated using 48 of the 63 randomly chosen uptake column tests (chosen randomly). The remaining 15 tests (24% of the data shown in bold in Table D.3) were used to validate the prediction accuracy of the models.

Figure 7.5A shows the Mn(II) concentrations predicted in the column effluent using the generalized adsorption–oxidation model for the calibration and validation datasets. The mean relative prediction errors for C(t) were identical (1.0%) for both the calibration and validation datasets. Figure 7.5B shows an increase in the prediction error for the longest contact time (up to 21%). Figure 7.5C and Figure 7.5D present the residuals of the adsorption–oxidation generalized model as a function of contact time. The residuals of the model were centered close to zero, which remained true for long contact times.

The use of the generalizable model did not significantly reduce the relative error of C(t) compared to the pseudo-first-order model fitted to individual uptake experiments. However, the generalized model allows the prediction of Mn(II) uptake using variable water matrices (C_o, pH, and temperature). It also helps to identify the respective roles of sorption and heterogeneous oxidation as Mn(II) removal mechanisms.

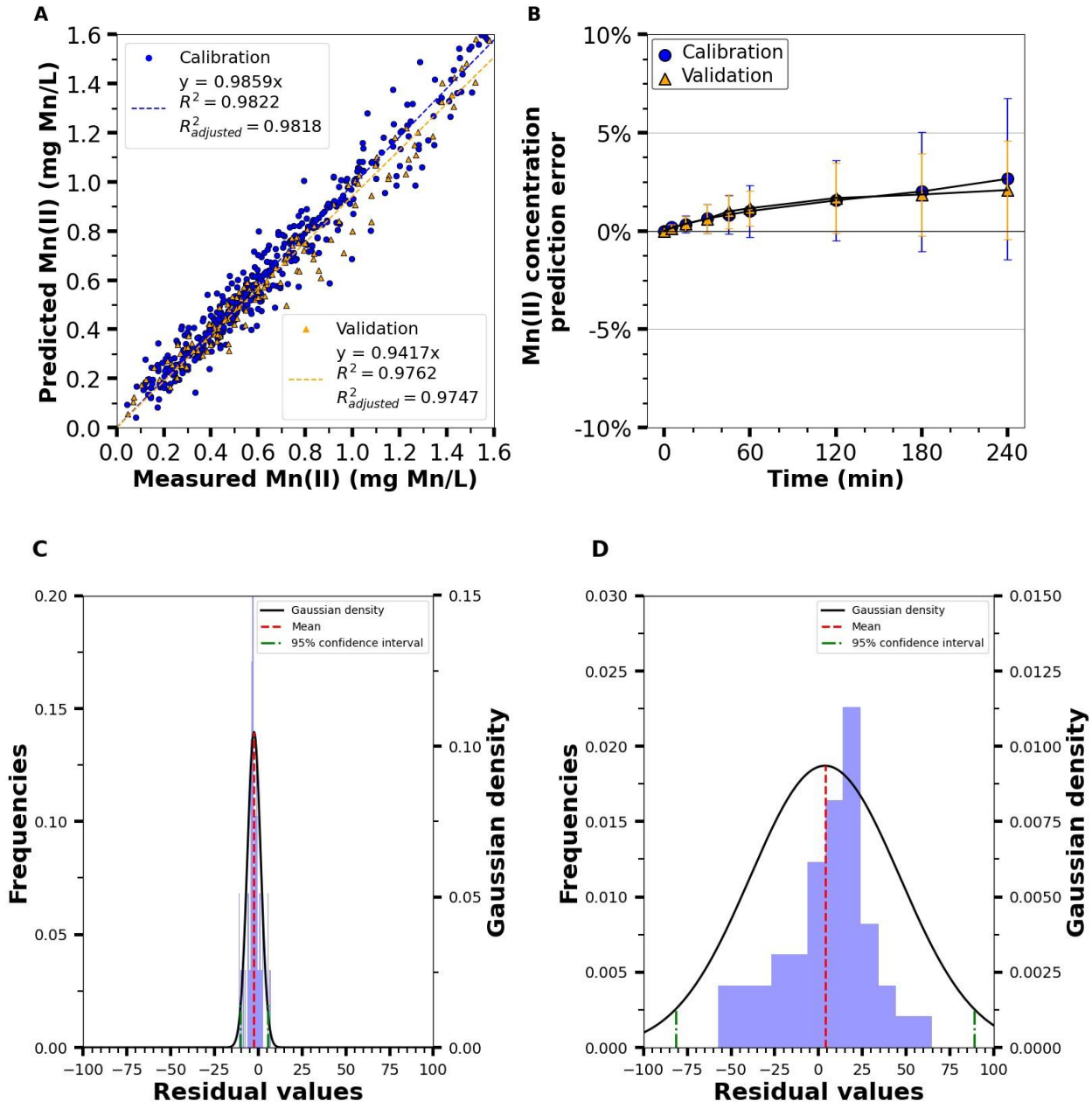


Figure 7.5 : A) Measured vs predicted Mn concentrations in the column effluents using the generalized adsorption-oxidation model for the calibration and validation datasets (n=432 for calibration, n=135 for validation). B) Prediction errors for the generalized adsorption–oxidation model for the calibration and validation datasets as a function of filtration duration. Marks and error bars represent the mean values and standard deviations (n=48 for calibration and n=15 for validation for each contact time), respectively. C) Residuals distribution of the generalized adsorption-oxidation model for a contact time of 5min. D) Residuals distribution of the generalized adsorption-oxidation model for a contact time of 240min.

7.3.4 Application of the generalized adsorption–oxidation model to another aged media

To verify the applicability of this model to other aged media, we performed 12 additional column uptake experiments using a 6-year-old media. The media used in this study were collected from a full-scale biofilter treating Mn-laden groundwater. These media are shown in Figure D.4. The sorption–oxidation model was first fitted to the 12-column uptake experiments to find new equations describing the effects of pH, temperature, and initial Mn(II) concentration (Table D.4 and Text D.5). Subsequently, the generalized sorption equation was fitted to the new dataset. Figure 7.6A and Figure 7.6B show the Mn(II) removal predictions for the adsorption–oxidation and the generalized adsorption-oxidation models. As for the first studied media, the adsorption–oxidation model fitted to individual uptake experiments provided accurate Mn predictions (with a mean prediction error of 0.11% and a maximum error of only 0.31%). The generalized adsorption–oxidation model yielded a mean prediction error of 0.95% (with a maximum of 7.3%), a performance similar to the fit on the 6-month-old media. In the next section, the fitted parameters obtained for both media are compared.

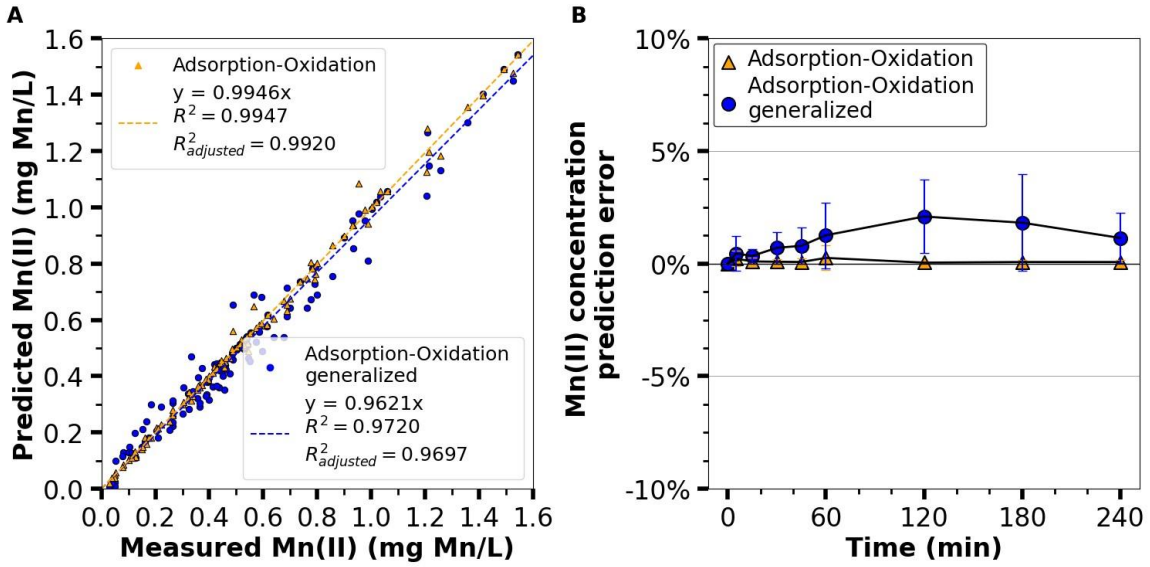


Figure 7.6 : A) Measured vs predicted effluent Mn(II) concentrations for the adsorption–oxidation and the generalized adsorption–oxidation models for the 6-year-old media (n=108). B) Prediction errors for the adsorption–oxidation and the generalized adsorption–oxidation models for the 6-year-old media (n=108). B) Prediction errors for the adsorption–oxidation and the generalized adsorption–oxidation models for the 6-year-old media as a function of uptake duration. Marks and error bars represent the mean values and standard deviations (n=12 for each time), respectively.

7.3.5 Comparison of filter media

The adsorption–oxidation model was fitted to the 6-month and 6-year-old filtration media. In Figure D.5, we compare the impact of the operational conditions (pH, temperature, and C_o) on the fitted parameters (k_{ad}, k_{ox}, and q_e). As anticipated from the literature (Sahabi et al., 2009), the adsorption kinetics were at least 10 times faster than the oxidation kinetics. Therefore, oxidation is the limiting step for Mn(II) removal via the adsorption–oxidation process with MnOx. Interestingly, the kinetic constants, k_{ad}, and k_{ox}, were significantly higher ($p < 0.05$) for the 6-year-old media in the range of operational testing conditions (6<pH<9 and 4 ºC<T<20 ºC). Under the same conditions, the capacity at equilibrium q_e was higher for the 6-month-old media.

Figure D.5D shows the predicted Mn(II) concentration in solution during Mn(II) uptake in both media. The model predicted that, for a short filtration duration, both media provide identical Mn(II) removal. After 3 h of uptake, progressively better Mn(II) removal was observed in the aged media because of its higher oxidation rate. Similarly, Sahabi et al. (2009) concluded that 15-year-old media exhibited enhanced performance compared to 3-year-old media. Our modeling effort suggests that the improved performance of the aged media probably originates from its superior autocatalytic properties. Additional work is required to study the influence of media aging on the kinetics and equilibrium model parameters.

7.4 Conclusion

We demonstrated that the traditional kinetic models underestimated Mn(II) removal for longer filtration times (4 h and beyond), given that these models do not consider media regeneration, that is, the oxidation of Mn(II) to form new MnOx, which delays equilibrium. Therefore, a new kinetic model (adsorption–oxidation) was proposed to describe the Mn(II) uptake by MnOx by considering both adsorption and oxidation. This model has been proven to successfully account for different pH values, temperatures, and initial Mn(II) concentrations. It was also well-fitted to compare media of different ages. The adsorption kinetics were at least 10 times faster than the oxidation kinetics. Significant differences in the fitted parameters were observed between the two media, indicating that the older medium is more reactive than the newer one.

Future studies should consider a wider range of filtration media to validate the applicability of the proposed model. In addition, mechanistic equations (rather than empirical equations) should be developed to describe the role of O_2 in medium oxidation and pH during sorption.

Acknowledgment

This study has been supported by the Natural Science and Engineering Council of Canada (NSERC) through its Discovery Grant program (RGPIN2020-0649). The authors thank Sara-Maude Sauvé, Manon Debuy, and Guillaume Bruneau for their help to perform a portion of the uptake experiments. We also thank Christian Lacroix and David Ménard for the EPR analysis.

Authorship contribution statement

Jérôme Ducret: Conceptualization, Methodology, Software, Formal analysis, Investigation, Writing – Original Draft, Visualization, Project administration.

Benoit Barbeau: Conceptualization, Methodology, Formal analysis, Resources, Writing – Review & Editing, Supervision, Project administration, Funding acquisition.

Funding

This study has been supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) through its Discovery Grant program (RGPIN2020-0649).

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.105408 (Annexe D).

CHAPITRE 8 ARTICLE 5 – MOVING BEYOND CONTACT TIME: MASS TRANSFER–CONTROLLED MANGANESE REMOVAL IN HIGH-RATE BIOLOGICAL FILTERS

Cet article a été soumis (5 février 2026) à *Water Research*.

Cet article étudie l'impact de la conception des biofiltres et de la vitesse de filtration sur l'enlèvement du manganèse dans les eaux souterraines, à l'aide d'une série d'essais pilotes opérés sur une large gamme de vitesses de filtration (10 à 50 m/h). Plusieurs configurations de biofiltres ont été comparées, incluant un biofiltre monocouche, un biofiltre bicouche (GAC/sable) et deux filtres en série, ainsi qu'un filtre catalytique au sable vert pour comparaison entre les différentes technologies disponibles. Les résultats montrent que l'objectif de traitement de 0,02 mg Mn/L peut être atteint à des vitesses de filtration pouvant atteindre 50 m/h, selon la configuration du filtre et la profondeur du média filtrant. L'analyse des constantes cinétiques apparentes indique que l'enlèvement du Mn est fortement contrôlé par les limitations de transfert de masse externe sur une large gamme de conditions d'opération. L'augmentation de la vitesse de filtration entraîne ainsi une augmentation des constantes cinétiques apparentes, jusqu'à ce que le procédé devienne limité par le temps de contact lorsque la hauteur du média est insuffisante. Les résultats montrent également que l'utilisation d'un média bicouche permet d'augmenter la durée des cycles de filtration en limitant l'accumulation de fer en surface du filtre. Finalement, cette étude met en évidence que les critères de conception basés uniquement sur le temps de contact sont insuffisants pour décrire le fonctionnement des biofiltres pour l'enlèvement du manganèse et doivent être complétés par des considérations liées au transfert de masse et à la profondeur du média filtrant. Ces résultats ont permis de proposer des leviers de conception pouvant être utilisés pour le dimensionnement des biofiltres traitant les eaux souterraines contenant du Mn, du Fe et de l'azote ammoniacal.

MOVING BEYOND CONTACT TIME: MASS TRANSFER–CONTROLLED MANGANESE REMOVAL IN HIGH-RATE BIOLOGICAL FILTERS

Jérôme Ducret[1,], Esther Bonnin and Benoit Barbeau[1]*

[1]Department of Civil, Geological and Mining Engineering, Polytechnique Montreal, 2500 chemin de Polytechnique, H3T 1J4, Montreal, QC, Canada

[*]Corresponding author: jerome.ducret@polymtl.ca

Abstract

Elevated manganese (Mn) concentrations in groundwater pose increasing challenges for drinking water utilities due to revised health-based and aesthetic guidelines. Biological filtration is widely applied for Mn removal; however, current design criteria are largely based on contact time and filtration rate, without explicitly accounting for mass transfer limitations.

In this study, pilot-scale biofilters treating groundwater containing iron (Fe), manganese, and ammoniacal nitrogen were operated under a wide range of filtration rates (10–50 m/h) using different filter configurations, including single-media, dual-media, and biofilters in series. A dual-media greensand catalytic filter was also evaluated for comparison. Removal performance, depth profiles, apparent kinetic constants, and process resilience were assessed over multiple filtration cycles.

Results demonstrate that effective Mn removal (effluent < 0.02 mg/L) can be achieved at filtration rates up to 50 m/h, depending on filter configuration and contact time. Apparent Mn removal kinetics increased with filtration rate at 10 and 25 m/h, highlighting the significant contribution of external mass transfer. At higher filtration rates (50 m/h), a transition toward reaction- or contact-time limitation was observed for filters with a lower media thickness. Dual-media configurations extend filtration cycle duration by limiting iron accumulation at the filter surface, although excessively thick coarse media layers reduce system resilience.

Overall, the results indicate that biofiltration design criteria based solely on contact time are insufficient for manganese removal and should be complemented by mass transfer considerations.

These findings provide practical guidance for the design of high filtration rate biofiltration systems under new manganese target.

Keywords: Water treatment; Manganese biofiltration; Iron removal; Filter design; Filtration rate; Mass-transfer.

8.1 Introduction

Manganese (Mn) is a common groundwater contaminant occurring predominantly in reduced state (Mn(II)). While Mn has long been associated with aesthetic issues in drinking water distribution systems, including discoloration, deposit formation, and metallic taste, growing epidemiological evidence has linked chronic exposure to elevated Mn concentrations to adverse neurological effects in children (Bouchard et al., 2011; Bouchard et al., 2018). These studies and others have led to a revision of guidelines regarding the maximum allowable concentration of Mn in drinking water (Santé Canada, 2019; WHO, 2021) and the implementation of a health-based standard of 0.12 mg/L in several Canadian provinces while an aesthetic target of 0.02 mg/L is commonly proposed.

Aeration followed by rapid sand biofiltration (RSB) is a common Mn removal process based on the adsorption of Mn(II) on filter media and its gradual, biologically catalyzed, oxidation into insoluble Mn oxides (MnOx). In groundwater treatment, Mn removal often occurs simultaneously with the removal of other reduced compounds such as iron (Fe) and ammonia ($N\text{-}NH_3$), which involves distinct but interacting biological and physicochemical mechanisms (Tekerlekopoulou et al., 2013). For example, iron can be removed physico-chemically (following homogeneous or heterogeneous phase oxidation followed by filtration) and/or biologically. On the other hand, Mn is removed mainly by adsorption-oxidation, even in biological filters, while ammonia is removed biologically (van Beek et al., 2012; Tekerlekopoulou et al., 2013; Bruins, Petrusevski, et al., 2015a; Ducret et al., 2025). Such surface-controlled mechanisms for Mn removal are inherently sensitive to external mass transfer (Štembal et al., 2005; Dashtban Kenari & Barbeau, 2014). However, mass transfer considerations have rarely been explicitly incorporated into manganese biofiltration design, despite their central role in adsorption-driven systems.

Historically, the presence of multiple reduced species in groundwater has led to design strategies based on sequential removal, either through sequential treatment units or through vertical stratification within filter beds (Mouchet, 1992; Tekerlekopoulou et al., 2013; Dangeti et al., 2020). As iron accumulation near the filter surface can hinder nitrification and manganese removal, the

use of dual-media configurations have been recommended to improve compartmentalization and long-term performance by limiting mixing of the compartments during backwashing (Ramsay et al., 2020; Corbera-Rubio et al., 2023). To avoid the addition of multiple filters in series, dual media biofilters have been used in Europe to limit irreversible accumulation of Fe which negatively impacts performance (de Vet et al., 2009; Haukelidsaeter et al., 2023; Haukelidsaeter et al., 2024; Boersma et al., 2025). Recently, sequential oxidation has been proposed as a means to enable higher filtration rates, with further experimental investigation at elevated rates suggested (Kruisdijk et al., 2026).

Filtration rate is a key design parameter governing kinetics and filter run times. The *Mangazur* and *Ferazur*, biological processes developed by Degrémont in the 1980s, are designed with filter rates up to 50 m/h when the influent characteristics are favorable (Degrémont, 2016). Mouchet (1992) described facilities in France using high-rate filters for Fe removal (up to 40 m/h) but at lower rates for the second contactor responsible for Mn removal (up to 24 m/h). Since the study published by Mouchet in 1992, few studies have been conducted at high filtration rates, the highest that we identified in the scientific literature being the work of Štembal et al. (2005) which demonstrated the possibility to remove Fe/Mn/NH_3 in a single bed operated at 24 m/h. Bruins et al. (2014) analyzed the performance of 100 plants operating for the removal of Fe, Mn, and ammonia in northern Europe, all of which were operated at less than 20 m/h. They derived six design guidelines, two of which (empty bed contact time > 11.5 min and filtration rate < 10.5 m/h) disagree with the filtration rates proposed by the Degrémont® memento (Degrémont, 2016). It is important to ask whether the design criteria proposed by the Degrémont® memento should be revised given the revised aesthetic objective which was lowered from 0.05 to 0.02 mg Mn/L.

Greensand catalytic filtration remains a widely applied alternative technology for manganese control, relying on chemical oxidation (typically chlorine or potassium permanganate) combined with catalytic media surfaces to achieve rapid Mn removal. Although the process is well established, design filtration velocities are generally limited to approximately 10 m/h due to headloss constraints associated with the use of fine greensand media ($d_{10} \approx 0.35$ mm). In addition, the process requires the continuous or intermittent addition of strong oxidants such as chlorine and/or permanganate (Tobiason et al., 2016). When selecting an appropriate treatment strategy, municipalities are therefore often faced with a process selection between greensand catalytic filtration and biofiltration, which can be implemented in several configurations. However, to date,

it is surprising to note that no past studies have systematically compared the performance and operational trade-offs of these alternative treatment processes.

The objective of this study is to evaluate the impact of filter design and filtration rate on the removal of manganese, iron and ammonia from groundwater using pilot-scale filtration systems. Specifically, this work (i) compares several biofiltration configurations, including single-media, dual-media, and filters in series, over a wide range of filtration velocities reaching up to 50 m/h; (ii) investigates depth removal profiles and process resilience to variations in influent contaminant concentrations; and (iii) compares the performance of high-rate biological filtration with that of a dual-media greensand filter. By addressing these objectives, this study aims to contribute to the development of practical design insights for groundwater treatment systems operating under increasingly stringent effluent manganese targets.

8.2 Materials and Methods

8.2.1 Groundwater characteristics

Pilot filters were installed in a municipality in Montréal northern suburb (Quebec, Canada). The groundwater originates from an artificial recharge system. A detailed description of the managed aquifer recharge can be found in Masse-Dufresne et al. (2019). Briefly, the municipality is fed by eight wells whose start-up depends on water demand. The water treatment plant currently relies on a split treatment using single stage biological Mn/Fe filters and nanofiltration for Mn/Fe/Mg and Ca removal. The effluents of both treatment trains are mixed prior final disinfection using chlorine. The pilot plant was fed using the raw groundwater before any treatment.

8.2.2 2.2 Description of the experimental design

The experimental study was performed in two phases. Phase 1 compared three biofilter designs over a period of 9 months: a sand monolayer biofilter, two monolayers in series (GAC + sand) and a dual media biofilter (GAC/sand). Based on Phase 1 results, Phase 2 aimed to optimize over a 4-months test period the design of a dual media biofilter and compare their performance to a dual-media greensand catalytic filter. In both phases, tests were conducted using (A) ambient groundwater (0.07 mg N/L, 0.35 mg Mn/L and 0.14 mg Fe/L) or (B) after spiking the influent to increase Mn or N-NH_3 concentration. The average characteristics of the raw water over the test period are presented in Table 8.1. The biofilter influents were aerated with a venturi injector while

the influent of the catalytic filter tested in phase 2 was chlorinated. The chlorine dosage was adjusted to obtain a free chlorine residual of at least 0.7 mg Cl_2/L in the effluent for at least 15 minutes prior to sampling.

Table 8.1 : Average characteristics of the water studied during the study period

Parameters	Phase 1[2]			Phase 2		
	Mean ± Standard deviation	Min	Max	Mean ± Standard deviation	Min	Max
pH	7.30 ± 0.07	7.12	7.53	7.43±0.05	7.31	7.52
Temperature (°C)	14.5 ± 3.3	9.5	18.7	13.6±1.7	10.0	17.7
Conductivity (µS/cm)	763 ± 52	562	816	703±15	679	733
Dissolved oxygen[1] (DO) (mg/L)	4.8 ± 1.3	1.82	7.65	7.0±1.1	4.8	9.5
ORP[1] (mV)	98.4 ± 61.1	10.0	244	271±107	152	477
Turbidity (NTU)	0.48 ± 0.55	0.09	4.24	0.35±0.18	0.13	1.06
Fe (mg/L)	0.14 ± 0.07	0.03	0.33	0.13±0.05	0.07	0.31
Mn (mg/L)	0.38 ± 0.12	0.21	0.96	0.31±0.03	0.25	0.45
Ammonia (mg NH_3-N/L)	0.07 ± 0.01	0.05	0.1	0.08±0.01	0.06	0.09

[1]After oxygenation of the raw water. The raw water feeding the catalytic filter was chlorinated and not oxygenated. [2] Characteristics before contaminants spiking

Phase 1A: Three biofilter configurations were evaluated over three filtration cycles operated at increasing filtration velocities (10, 25, and 50 m/h). For each filtration cycle, three sampling campaigns were conducted at the beginning, middle, and end of the cycle. A total of 81 filtration cycles were monitored. Figure 8.1 illustrates the biofilter configurations investigated as well as the sampling depths within the filter media. Each pressurized biofilter consisted of a transparent PVC column (height: 1.5 m and internal diameter: 100 mm). The first configuration consisted of a single biofilter with a 1.0 m layer of sand (d_{10} = 0.95 mm). The second configuration was a dual media biofilter composed of a 30 cm layer of mineral-based GAC (d_{10} = 1.35 mm) overlying a 70 cm layer of sand (d_{10} = 0.95 mm). The third configuration comprised two biofilters operated in series:

the first contained a 1.0 m layer of granular activated carbon (GAC; d_{10} = 1.35 mm), followed by a second biofilter containing a 1.0 m layer of sand (d_{10} = 0.95 mm).

Phase 1B: During this phase, the influent water was spiked with increasing concentrations of ammonia nitrogen (N–NH_3) to challenge the biofilter configurations evaluated in Phase 1A, which were operated at a filtration velocity of 10 m/h. A sterile $(NH_4)_2SO_4$ stock solution (180, 360 and 725 g N/L respectively) was prepared weekly and dosed to achieve influent concentrations of 0.2, 0.4, and 0.8 mg N/L.

Phase 2A: During Phase 2, only dual-media configurations were evaluated in larger PVC columns (dia. = 150 mm): a deeper sand/GAC biofilter (H_{media} = 200 cm) and one standard anthracite/greensand filter. The lower section of Figure 8.1 describes the studied filter design and the sampling depths. The biofilter was composed of a 70 cm layer of GAC (d_{10} = 1.35 mm) and 130 cm layer of sand (d_{10} = 0.8 mm). The dual media catalytic filter included a 45 cm layer of anthracite (d_{10} = 0.7 mm) and 60 cm layer of Greensand Plus™ (d_{10} = 0.35mm) (Inversand, USA). Both filters were monitored at increasing flowrates (10, 25 and 50 m/h for biofilters and 10, 15 and 20 m/h for the catalytic filter). For each flow rate, at least four sampling campaigns were realized.
Phase 2B: The two configurations of phase 2A were set at a filtration rate of 10 m/h and 25 m/h (for biofilter only) and the influent concentration of manganese was increased by dosing an anaerobic acidic solution of manganese made by dissolving $MnSO_4.H_2O$ (Fisher-Scientific) according to the procedure described in (Dashtban Kenari & Barbeau, 2017).

The description of the backwashing procedure and the inoculation methodology of the pilots is described in Text E.1. A summary of the characteristics of the different pilots is presented in Table E.1. Throughout the study, biofilters were tested after acclimatation, i.e. after they reached stable performance at 10 m/h.

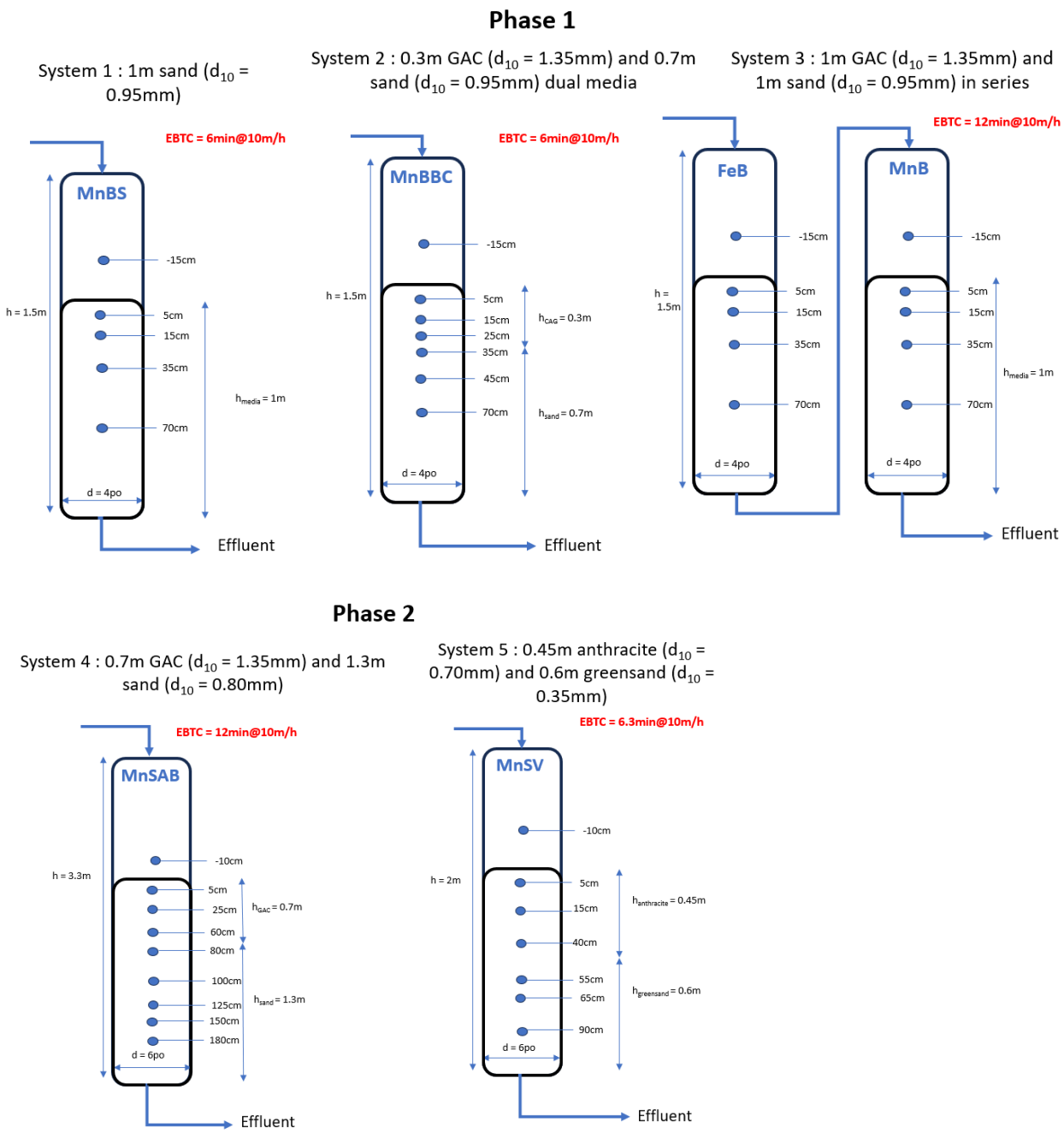


Figure 8.1 : Summary of the filter bed configurations evaluated during Phases 1 and 2. EBCT: empty bed contact time

8.2.3 Analytical methods

Water samples were analyzed immediately for the following physicochemical parameters: pH, conductivity, dissolved oxygen using a portable multi-parameter (HQ2100, Hach®), oxidoreduction potential (ORP) and temperature with an ORP field analyzer (HI98120, Hannah®)

and turbidity with a portable turbidimeter (2100Q, Hach®). Iron and manganese were analyzed by atomic absorption (PinAAcle™ 900F, PerkinElmer®) after acidification (1% final v/v) with HNO_3 (trace metal grade, Fisher-Scientific). Ammonia was quantified using the indophenol blue spectrophotometric method (AFNOR NFT90-015) for phase 1A and the TNTplus 830 ultra-low range kit (Method 10205, Hach®) for the other phases after validating that both methods provided equivalent performance. During phase 2, total and free chlorine were determined in according to *Standard Methods* 4500- Cl G (American Public Health Association, 2023).

8.2.4 Pilots performance study

Three performance metrics were used to compare the filter configurations: (i) the concentration of contaminants in the effluent, (ii) the depth (termed Z_{target}) at which the Mn target concentration (0.02 mg/L) was achieved, and (iii) the apparent first-order kinetics of Mn/Fe/NH_3 removal estimated using Equation 8.1, as described in previous studies (Katsoyiannis & Zouboulis, 2004; Yang et al., 2015; Zeng et al., 2015; Dangeti et al., 2017).

$$\frac{C}{C_o} = e^{-ka \times EBCT} \tag{8.1}$$

Where k_a is the apparent first-order kinetic constants obtained by linear regression. The apparent rate constant must be interpreted as an integrative parameter reflecting the combined effects of mass transfer, intrinsic reaction kinetics and effective contact time, rather than as a purely kinetic constant.

The external mass transfer coefficient (k_f) for system 1 was estimated using Chilton-Colburn mass transfer factor based on the correlation developed by the Dwivedi and Upadhyay (1977) as applied in Dashtban Kenari and Barbeau (2014).

8.2.5 Statistical analysis

To ensure that differences observed in pilot performance were not caused by raw water quality variability during the various tests, a comprehensive statistical analysis of the influent water variability was performed using R (Team, 2023). Variability of raw water quality was decomposed at four levels: (i) within a single sampling cycle (intra-cycle), (ii) between cycles conducted at the same rate (inter-cycle), (iii) between different filtration rates (inter-rate), and (iv) between pilot configurations (inter-configuration). For each parameter, the homogeneity of variance was

validated using the Brown-Forsythe test (Brown & Forsythe, 1974). The homogeneity of mean values was assessed by a Linear-Mixed-Effects model (LME) (Pinheiro, 2000), accounting for repeated measures and random intercepts. When significant, differences between groups were further explored using Estimated Marginal Means (EMMs) with pairwise comparisons adjusted using the Holm procedure (Holm, 1979). For each comparison, the structure of the LME model used is presented in Table E.2. A similar statistical analysis was performed on each parameter along side filter depth to validate process stability during a single cycle as well as over multiple cycles. A Student's t-test was performed on the regression slope to assess the statistical significance of the apparent kinetic constants. The comparison of kinetic constants was assessed with an analysis of variance (ANOVA) at the usual significance level of 0.05.

8.3 3. Results and discussion

8.3.1 Influent water variability during Phase 1 and 2

Influent water quality remained stable during phases 1B, 2A and 2B. In contrast, significant variability ($p < 0.05$) of temperature and ammonia was observed for intra- and inter-cycle sampling during phase 1A, as well as inter-configuration at a given filtration rate. However, the variation in ammonia remained negligible from a practical standpoint (0.05-0.10 mg N/L) while the temperature varied more significantly (from 9.5°C to 18.7°C) over phase 1A. Overall, although statistically significant, influent variability during Phase 1A remained within a narrow operational range and was therefore not expected to drive the observed differences in removal performance.

8.3.2 Effect of filtration rate on biofiltration performance (Phase 1A)

The three initial biofilter configurations tested (Phase 1A) all maintained Mn concentrations lower than 0.02 mg/L in the effluent at 10 and 25 m/h (Figure 8.2), except for the last cycle at 25 m/h for the dual media biofilter for which the effluent concentration was at 0.11 mg/L. At a filtration rate of 50 m/h, Mn removal in systems 1 and 2 (single filters) decreased while system 3 (operating with a longer contact time) maintained an effluent Mn concentration below target (0.02 mg Mn/L). Despite very short contact times in single beds (2.4 min at 25 m/h), Mn removal rates remained very high, well above those expected based on kinetic data reported in the literature (Bruins et al., 2014; Dangeti et al., 2017; Vries et al., 2017; Kruisdijk et al., 2024). This observation challenges commonly accepted design assumptions derived from laboratory-scale or low-rate filtration

studies, which would suggest insufficient manganese removal at such short contact times (Katsoyiannis & Zouboulis, 2004; Yang et al., 2015; Zeng et al., 2015; Dangeti et al., 2017; Corbera-Rubio et al., 2023). The relatively low ammonia (0.07 mg N/L), manganese (0.35 mg Mn/L) and iron (0.14 mg Fe/L) concentrations and favorable temperature (14°C) provided good conditions for Mn removal. Iron removal remained effective across all configurations and filtration rates, confirming that Mn is the important design constraint (Figure E.1). Conversely, nitrification was strongly inhibited by the drop in temperature during tests at 50 m/h during which the EBCT was low (1.2 min/filter) (Figure 8.2). Consistent with previous studies, complete removal of low level of ammonia is not necessary for manganese removal (Earle et al., 2023). A more detailed study of the results will be discussed later.

Statistical analyses showed that there were no changes in contaminant removal during a filtration cycle, nor during different cycles operated at a given rate, although a migration of Mn removal towards the bottom of the filter during the cycle was found to be marginally significant ($p = 0.07$). The absence of inter-cycle variation indicates that the backwashing cycles did not significantly alter the structure and activity of the filters. Overall, these results indicate stable process performance during filtration.

Although systems 1 and 2 did not achieve 0.02 mg Mn/L at 50 m/h, at lower filtration rates this target was achieved at a lower depth in these filters compared to the biofilters in series (Figure 8.3) indicating greater reactivity of system 1 and 2. The sand monolayer biofilter met the treatment objective to be achieved at a lower depth than in the case of systems containing pre-filtration with coarser GAC. This confirms that finer sand media provides higher effective surface area leading to more reactive sites for manganese oxidation. Nevertheless, the lower total media height (1.0 m) of single filters prevented the expected performance from being achieved at 50 m/h ($d_{10} = 1.35$ mm).

Figure 8.4 presents the apparent Mn removal constant value assuming a first-order kinetic. The values obtained at 10 m/h are of the same order of magnitude (0.30 – 0.75 min^{-1}) as those obtained in previous studies (0.023 – 0.69 min^{-1}) based on the same assumptions (Yang et al., 2015; Zeng et al., 2015; Cai et al., 2016; Cheng et al., 2016; Dangeti et al., 2017). Interestingly, as observed by Štembal et al. (2005), the apparent removal rates increased concurrently with the increase of filtration rate. For the three configurations tested, two different situations can be observed for the apparent Mn removal kinetic ($k_{Mn,a}$). For systems 1 and 2, $k_{Mn,a}$ increases between 10 and 25 m/h

but decreases between 25 and 50 m/h whereas in the case of system 3, the increase in the kinetic constant is also observed between 25 and 50 m/h. These variations reflect changes in the mechanisms limiting Mn removal. Increasing the filtration rate facilitates mass transfer which translates in an increase in the apparent kinetic constant. However, when mass transfer is no longer limiting, the system may be limited by the kinetics of the reaction, i.e. by the contact time. This explains why this limitation is not observed in the case of series filtration (system 3) which offered twice as much contact time as systems 1 and 2. The sharp decrease in the apparent constant observed in the single dual media filter (system 2) compared to the single-layer filter is explained by the lower reactivity of the pre-filtration layer, as previously demonstrated for Mn removal. The large GAC media (d_{10}=1.35mm) offers less surface or reaction (a) than the sand (d_{10}=0.95 mm).

To further investigate the mechanisms controlling Mn removal, a resistance-in-series analysis was applied to system 1 (sand biofilter), which involves a single homogeneous filter medium. As shown in Figure E.3, a strong linear relationship between $a/k_{\mathrm{Mn,a}}$and $1/k_f$was observed ($R^2 = 0.76$, $p < 0.05$), demonstrating that external mass transfer significantly contributes to Mn removal kinetics. The deviation from the theoretical unit-slope behavior indicates that, at higher filtration rates, Mn removal progressively transitions from mass-transfer limitation toward kinetic limitation.

Unlike for Mn removal, increasing the filtration rate to 50 m/h caused an increase in the apparent Fe removal constant in each of the systems (Figure 8.4B). These results are consistent with the well-documented rapid oxidation and filtration of Fe(II) in aerated biofilters (Mouchet, 1992; Katsoyiannis & Zouboulis, 2004; Tekerlekopoulou et al., 2013). The difference between systems 1 and 2 is particularly noticeable at 50 m/h, where the apparent Fe removal constant is lower in the case of system 2. In order to increase the filter run times, it is necessary to limit the excessive accumulation of Fe flocs at the surface of the media. While filter runs reached 14 days for each three systems at 10 m/h, the single dual media and the filters in series operated at 25 m/h provided filter runs of 7 days, compared to five days for the sand monomedia single filter. Based on these observations, we conclude that the dual media filter should provision for the smallest layer needed for proper iron capture, while the second layer should be maximized to improve Mn retention.

Finally, the kinetic for ammonia removal (Figure E.2) were not analyzed in detail given that (i) temperature dropped significantly during the tests at 50 m/h and (ii) nitrification is highly influenced by temperature (Andersson et al., 2001).

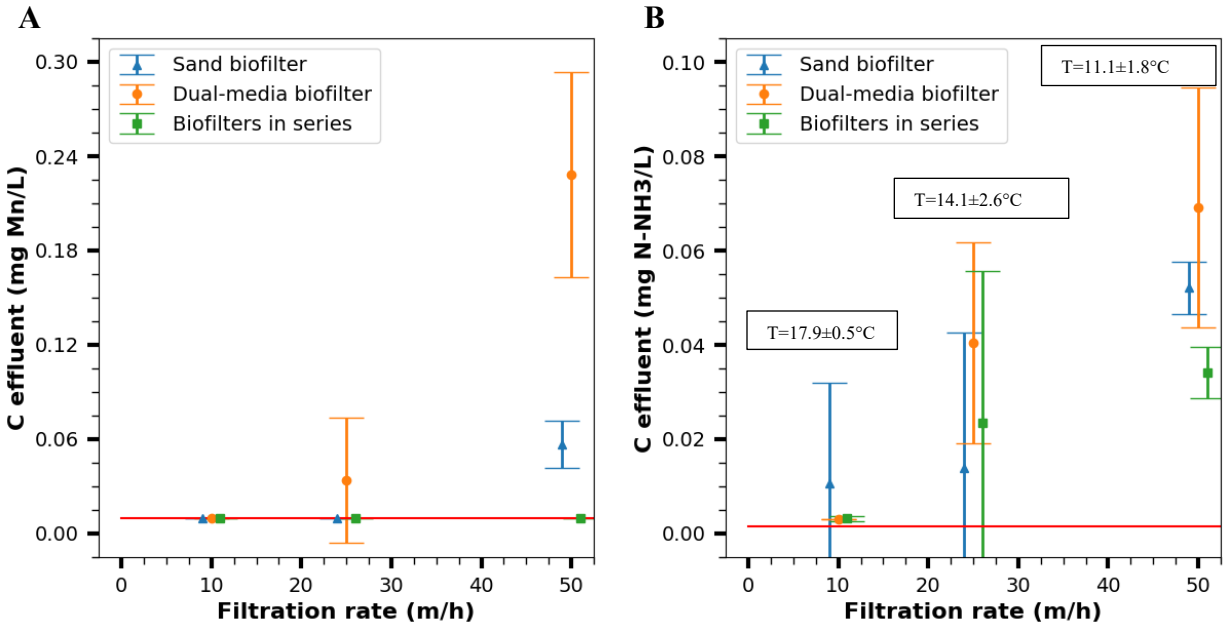


Figure 8.2 : Effluent concentrations of (A) manganese and (B) ammonia as a function of filtration rate for three biofilter configurations. Effluent iron concentrations are shown in Figure E.1. Data are shown as mean ± standard deviation. Data points were intentionally offset by ±1 unit along the x-axis for visualization purposes only and do not represent different values. Red lines represent limits of quantification of the method used.

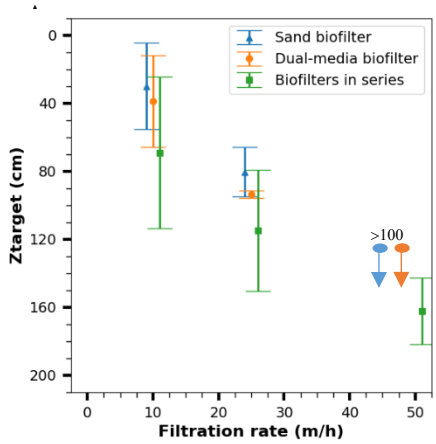


Figure 8.3 : Depth at which the Mn target concentration (0.02 mg/L) was achieved for each configuration as a function of filtration rate. Data are shown as mean ± standard deviation. Data points were intentionally offset by ±1 unit along the x-axis for visualization purposes only and do not represent different values. At 50 m/h, Z_{target} values are > 1.0 m for the dual GAC/sand media and the monomedia sand filters.

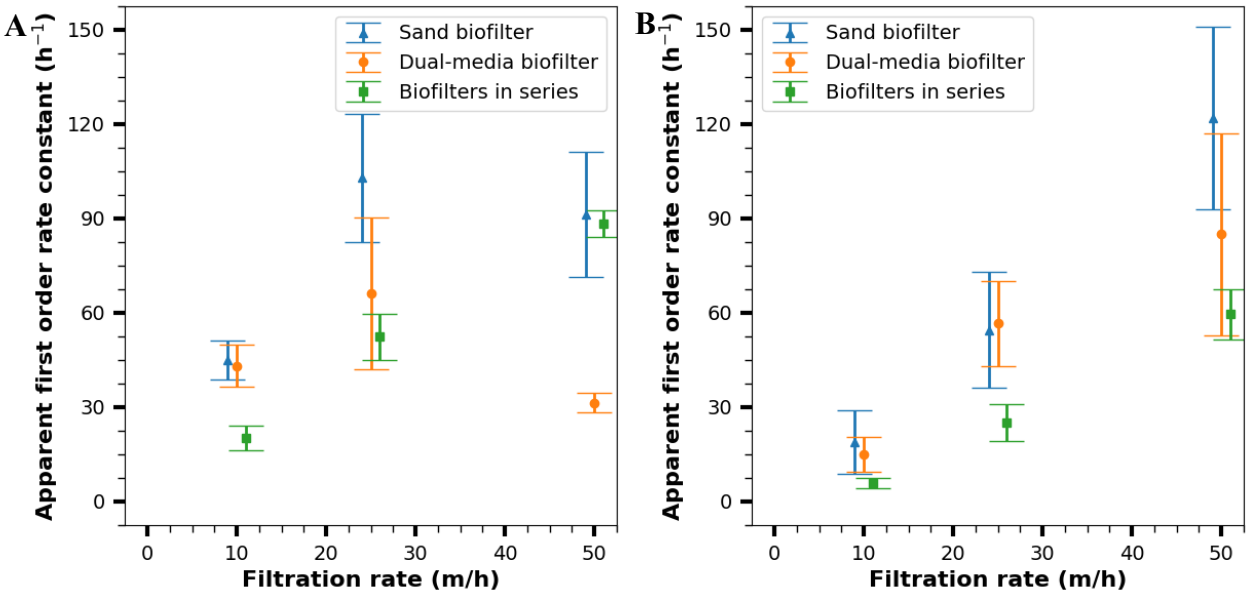


Figure 8.4 : Apparent first order rate constant assuming a first order kinetic for Mn (A), Fe (B) and ammoniacal nitrogen (Figure E.2) as function of filtration rate for each biofilter configuration. Data points represent the mean ± standard deviation of individually fitted apparent first-order rate constants. The results of each individual fit are reported in Table E.3. Data points were intentionally offset by ±1 unit along the x-axis for visualization purposes only and do not represent different values.

8.3.3 3.3 Biofilters resilience to an increase in influent ammonia concentration (Phase 1B)

Figure 8.5 presents Mn and ammonia concentrations in the effluent for increasing influent ammonia concentrations (increased from 0.07 mg N/L to 0.2, 0.4 and 0.8 mg N/L) for biofilters operated at a constant filtration rate of 10 m/h. Above 0.4 mg N/L, full nitrification was no longer achieved in all three filter configurations which led to a significant decline in Mn removal for system 2 at 0.4 mg N/L and for systems 1 and 2 at 0.8 mg N/L while system 3 (filters in series) met the 0.02 mg/L Mn target due to its increased contact time.

These results, combined with previous observations in the literature (Corbera-Rubio et al., 2023; Earle et al., 2023), suggest that complete nitrification is not needed to achieve Mn removal to the treatment target. However, the presence of increased ammonia concentration lowers the apparent first-order Mn kinetic constants (Figure E.5). The depth-concentration Mn profiles (Figure E.6) show that Mn was released in the first filter (1.0 m of GAC, d_{10}=1.35 mm) of the two filters in series (system 3) when ammonia was increased. Given the absence of variations in the other

physicochemical parameters (including ORP) in the lower depth of filter 1, it is likely that Mn release might be due to ammonia itself (rather than a nitrite effect), which can lead in some cases to the intracellular release of Mn(II) by manganese-oxidizing bacteria (Li et al., 2024).

A decrease in the apparent kinetic constants for ammonia is also noted ($p < 0.05$) during spiking, most likely because the nitrifiers population could not handle a sudden increase in ammonia concentration. When sudden variation in ammonia concentration is expected (due for example to wells blending), designers should provision additional EBCT to account for the delay in building-up the nitrifier population. While sequential oxidation has been proposed to improve manganese removal without nitrification (Kruisdijk et al., 2026), Phase 1B demonstrates that increases in influent ammonium concentration can still impair manganese removal kinetics, identifying ammonia variability as a key design constraint.

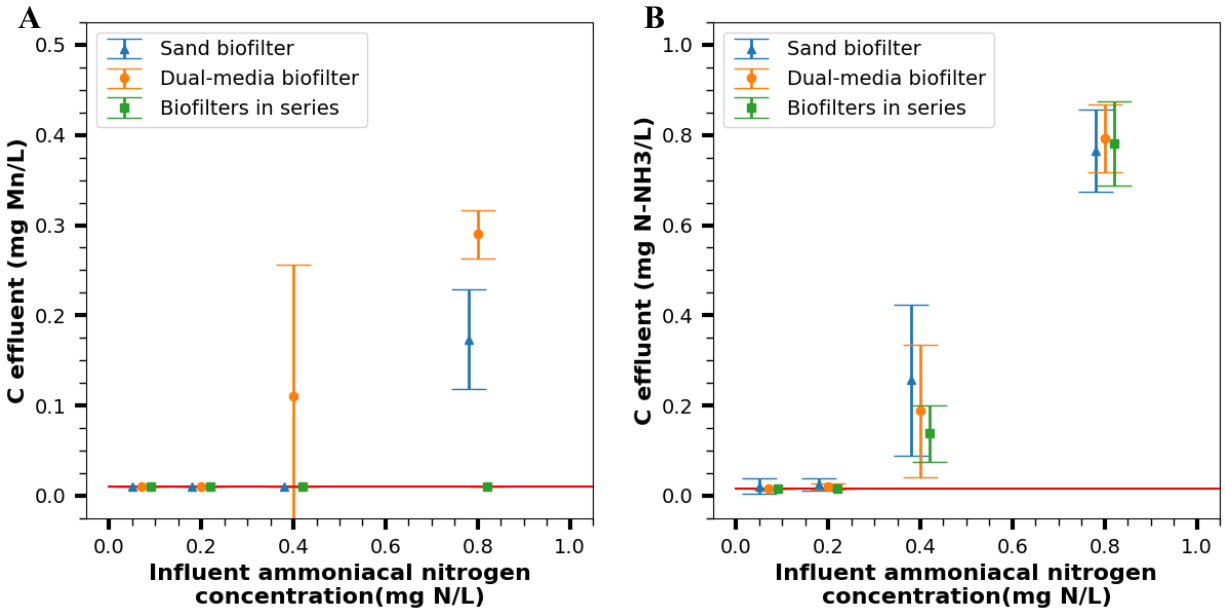


Figure 8.5 : Effluent concentrations of manganese (A) and ammoniacal nitrogen (B) as a function of influent ammoniacal nitrogen concentration for each biofilter configuration. Effluent iron concentrations are shown in Figure S4. Data are shown as mean ± standard deviation. Data points were intentionally offset by ±0.02 unit along the x-axis for visualization purposes only and do not represent different values. Red lines represent limits of quantification of the method used.

8.3.4 Comparison of a dual media biofilter with a greensand filter (Phase 2)

Given that we observed in Phase 1 that additional contact time was beneficial under challenging treatment conditions, the depth of the biofilters were raised from 1.0 to 2.0 m in phase 2 to validate the performance of a dual-media sand/GAC with a longer contact (12 min at 10 m/h), equivalent to the biofilters in series studied during Phase 1. The revised design of the dual media included a higher proportion of sand (1.3 m) than GAC (0.7 m) due to the additional surface area provided by the finer sand.

At all filtration rates tested, Mn removal in the biofilter met the treatment target of 0.02 mg Mn/L. The value of Z_{target} increased from 48 cm at 10 m/h to 118 cm at 50 m/h (Figure 8.6A). The influent ammonia concentration was low (0.075-0.10 mg N/L) and nitrification was partial at 50 m/h and occurred mainly in the upper layer of GAC (Figure E.7). The GAC layer achieved complete removal of Mn/Fe from a certain depth (Figure E.7). Maintaining the ratio tested during phase 1 (media height: 1/3 pre-filtration layer, 2/3 fine filtration layer) during phase 2 did not allow to compartmentalize Fe and Mn removal.

Similar to the phase 1 observations, the apparent Mn kinetic constant in the column increased as the filtration rate increased (Figure 8.6B). When the influent Mn concentration was increased from 0.30 to 0.75 mg Mn/L, the Mn performance target (0.02 mg/L) was achieved at 10 m/h, but not at 25 or 50 m/h (Figure 8.6A). However, when the influent Mn concentration was increased, the apparent Mn kinetic constant (Figure 8.6B) remained statistically constant ($p = 0.46$). The independence of the kinetic constant with respect to the initial Mn concentration was also noted in the case of a Mn uptake by a fluidized catalytic bed of pyrolusite (Dashtban Kenari & Barbeau, 2014). The kinetic constants determined at a given Mn concentration can therefore be used conservatively to design the system at any Mn concentration

Because catalytic filters rely on much finer media, they generate substantially higher headlosses than biofilters, which limits the filtration rates that can be applied at full scale and that were therefore tested in this study. Consequently, the filtration rates investigated for the catalytic filter (10, 15, and 20 m/h) were considerably lower than those applied to the biofilters. At all tested rates, complete removal of Mn and Fe occurred within the upper 20–40 cm of the anthracite layer (Figure 8.6), while ammonia oxidation consistently took place in the water layer above the media. This highly localized Fe and Mn removal suggests that the catalytic dual-layer filter may offer greater

resilience to elevated influent contaminant concentrations, provided that oxidant dosing is adjusted accordingly. However, the catalytic green sand filter operated at 10 m/h exhibited a cycle duration of 3 days, comparable to that of the biological filter operated at 50 m/h.

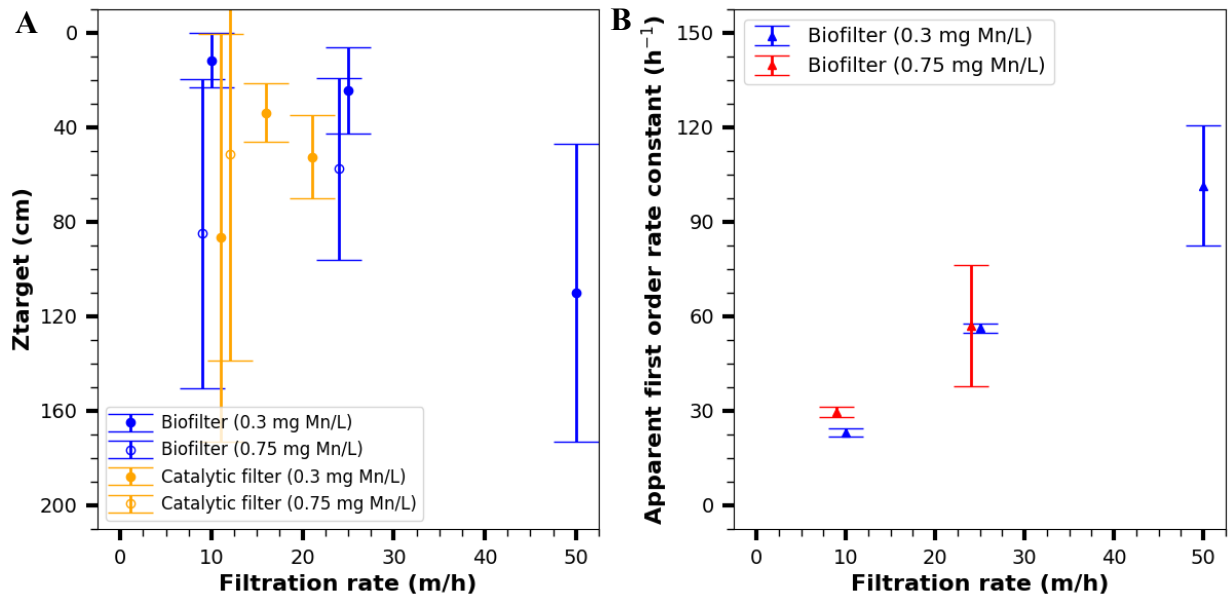


Figure 8.6 : A. Depth at which the Mn target concentration (0.02 mg/L) was achieved for each configuration as a function of filtration rate. B. Apparent first order rate constants assuming a first order kinetic for Mn as function of filtration rate for each biofilter configuration. Data are shown as mean ± standard deviation. Data points were intentionally offset by ±1 unit along the x-axis for visualization purposes only and do not represent different values (filtration rate tested: biofilter: 10, 25 and 50 m/h, catalytic filter: 10, 15 and 20 m/h).

8.3.5 Engineering significance

The pilot-scale results demonstrate that complete manganese removal (effluent < 0.02 mg Mn/L) can be achieved while meeting only three of the six design guidelines proposed by Bruins et al. (2014), iron loading, pH, and dissolved oxygen, without strict compliance with recommended filtration rate, EBCT, or complete nitrification (>85%). While these latter criteria remain relevant for waters with high inorganic loadings, the present results indicate that they can be relaxed for groundwaters with lower concentrations of Fe, Mn, and NH_3, which are typical of many Canadian installations. This conclusion aligns with recent work suggesting that sequential oxidation strategies may enable greater design flexibility and higher operating rates in new groundwater treatment plants, provided that favorable influent characteristics are met (Kruisdijk et al., 2026).

From a design perspective, Mn removal was found to be governed primarily by mass-transfer limitations rather than intrinsic reaction kinetics over a wide range of operating conditions. Increasing filtration rate resulted in higher apparent Mn kinetic constants, indicating enhanced transport to reactive surfaces. Consequently, for some operating conditions, reducing filtration rate alone is not an effective strategy for improving performance. However, when filtration rates reached 50 m/h, biofilters with a total media depth of 1.0 m became kinetically limited, whereas no such limitation was observed in filters with a total media depth of 2.0 m, whether operated in series or as a dual-layer configuration. These findings indicate that higher filtration rates as the ones suggested in Suez Memento can be accommodated provided favorable influent characteristics and sufficient available reactive media depth (Degrémont, 2016).

Operationally, higher filtration rates were consistently associated with shorter filter runs, highlighting the classic constraint of balancing hydraulic loading with filter run duration during design. Filter run time can be extended by promoting iron removal at greater depths using a coarser pre-filtration layer; however, excessive pre-filtration reduced Mn removal efficiency. This result indicates that pre-filtration layers should be sized to ensure complete iron removal without unnecessarily delaying Mn oxidation, rather than being oversized as in conventional filter in series designs.

Based on these results, apparent Mn kinetic constants provide a practical and transferable basis for biofilter design. Kinetic constants determined at 10 m/h were consistent with values reported in the literature at comparable or lower filtration rates (Dangeti et al., 2017), supporting their use for Mn concentrations equal to or greater than those tested here and for ammonia concentrations below 0.4 mg N/L. Within this framework, the fine sand layer thickness is selected to achieve the target effluent Mn concentration (0.02 mg/L) based on influent Mn levels, while the pre-filtration layer is designed solely to achieve complete iron removal. Filtration rate and total media depth thus become the primary design adjustment parameters (Table 8.2).

The comparative assessment of Mn treatment technologies further provides guidance for technology selection. Biological filtration is best suited to systems experiencing short-term fluctuations in raw water quality, as performance is inherently resilient to modest concentration variations without the need for rapid operational adjustments. Greensand filtration, in contrast, is more appropriate when longer-term variations occur, provided oxidant dosing can be actively

controlled and that the filter design run times remain acceptable. Among biological configurations, influent iron concentration remains a key determinant of the optimal filter configuration.

Finally, while the study provides directly applicable design guidance, it should be noted that the results are based on pilot-scale operation using groundwater from a single site over approximately one year. Long-term effects such as biological adaptation, media aging, and irreversible fouling, as well as higher or more variable contaminant loadings, may influence full-scale performance and should be considered when extrapolating these results to design practice.

These results provide important insight into the applicability of commonly used biofiltration design criteria. Design rules based primarily on empty bed contact time and filtration rate, such as those proposed by Bruins et al. (2014), implicitly assume reaction-limited kinetics. However, the present results demonstrate that, for manganese removal, external mass transfer can be a limiting mechanism over a wide range of filtration rates for relatively low concentrations of inorganic substances. Under such conditions, increasing filtration rate may enhance Mn removal kinetics despite reduced contact time, provided that sufficient media depth is available. These findings indicate that contact-time-based criteria alone are insufficient to describe Mn biofiltration performance and should be complemented by considerations of mass transfer and available reactive surface.

Table 8.2 : Criteria for sizing the height of a biofilter based on the apparent kinetics of Fe and Mn removal

Design parameter	Equations	Role(s)	Constraint(s)
Filtration rate (V_f – m/h)	$V_f = {Q_{design}}/{Filter\ area}$	Determines the necessary filtration surface area Promotes mass transfer (at high speed) Modifies the value of the kinetic constant (limitation by mass transfer or reaction kinetics)	≤ 50 m/h High V_f causes: - increase in head loss - Lower filter runs cycle duration - Lower EBCT for nitrification
Heigh of prefiltration layer ($h_{prefilter}$)	$h_{prefilter} = -\ln\left({C_{target}}/{C_{Fe,influent}}\right) \times {V_f}/{k_{Fe,app}}$	Promotes compartmentalization of removals Removes iron (target of 0.03 mg/L at the end of the layer) in a media volume that limits pressure drop Increases cycle duration Limits pressure drop increase	Less effective at removing other contaminants. k_{app} is a function of velocity
Heigh of filtration layer (h_{filter})	$h_{filter} = -\ln\left({C_{target}}/{C_{Mn,influent}}\right) \times {V_f}/{k_{Mn,app}}$	Mn removal up to treatment target Partial or total nitrification depending on filtration rate	It is preferable to add a safety factor to the height of this media layer given the health impacts of Mn. This layer may not achieve complete nitrification. k_{app} is a function of velocity
Heigh total of the biofiltration process ($h_{process}$)	$h_{process} = h_{prefilter} + h_{filter} + h_{water}$ $h_{process} = h_{prefilter} + h_{filter} + h_{water}$	Impact on building height	It is necessary to allow for a water height above the media that allows for 40% expansion during backwashing.

8.4 Conclusions

This study demonstrates that biological filtration operated at very high filtration rates (up to 50 m/h, depending on configuration and influent contaminant concentrations) can comply with the

revised manganese treatment guideline of 0.02 mg/L. The following conclusions were drawn from this study:

- Use of a dual media biofilter design extends filtration cycle duration by limiting iron accumulation at the filter surface.
- An excessively deep top coarse media layer may reduce process resilience to variations in raw water quality.
- The results show that external mass transfer plays a significant role in Mn removal kinetics, particularly at low to moderate filtration rates. Increasing filtration rate enhances mass transfer and leads to higher apparent kinetic constants, whereas at higher filtration rates the process progressively transitions toward reaction- or contact-time limitation, requiring increased media depth.
- Compared to greensand catalytic filtration, biological filtration using coarser media promotes deeper contaminant removal within the filter bed, thereby limiting head loss development and extending filtration cycles (approximately 3 days versus a minimum of 2 weeks at 10 m/h during this study).

Overall, the results indicate that for groundwater with moderate concentrations of iron, manganese, and ammoniacal nitrogen, biological filtration can meet treatment objectives with lower operating and capital costs than greensand filtration. However, when raw water quality requires operation at low filtration rates, biological filtration may become more capital-intensive due to increased filter depth requirements. In all cases, operating costs remain lower for biological filtration, as no strong chemical oxidant addition is required.

Acknowledgement

This study has been supported by the Natural Science and Engineering Council of Canada (NSERC) through its Discovery Grant program (RGPIN2020-0649) and by MITACS through its acceleration program (IT44903) with the industrial support of Magnor inc. for Phase 2. The authors

thank the staff of the municipality who let us install and operate the pilots described in this study and supported financially the work in Phase 1. The authors thank Jacinthe Mally, Julie Philibert, Tetiana Elyart and Yves Fontaine for their help to perform the experimental analysis.

Author Contributions

Jérôme Ducret: Conceptualization, Methodology, Software, Formal analysis, Investigation, Writing – Original Draft, Visualization, Project administration.

Esther Bonnin: Investigation.

Benoit Barbeau: Conceptualization, Methodology, Formal analysis, Resources, Writing – Review & Editing, Supervision, Project administration, Funding acquisition.

Funding

This study has been supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) through its Discovery Grant program (RGPIN2020-0649).

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Supplementary data

Supplementary data to this article can be found in Annexe E.

CHAPITRE 9 DISCUSSION GÉNÉRALE

La discussion réalisée dans ce chapitre vise à mettre en relation les principales conclusions des différentes hypothèses de recherche afin de répondre à la question de recherche initiale. L'objectif général était de réviser les critères et méthodes de dimensionnement des biofiltres pour le traitement des eaux souterraines au Québec.

Les différentes hypothèses testées dans cette thèse ont toutes été validées. Cependant, bien que l'hypothèse 1 ait permis de développer une méthode quantitative de digestion des MnOx, l'apport de cette méthode, à la compréhension du fonctionnement des biofiltres ou au suivi de ces derniers, reste très marginal. En effet, dans le cas d'un biofiltre mature, le média filtrant est déjà recouvert d'une couche de MnOx dont seule la surface est en contact direct avec les contaminants à retirer. Ainsi, la quantification du contenu global en MnOx du média n'apporte que peu d'informations supplémentaires pour diagnostiquer le fonctionnement d'un biofiltre, comparativement à une simple observation de la surface du média. À l'inverse, les hypothèses 2 et 3 ont permis d'expliciter le fonctionnement des biofiltres matures sur l'enlèvement du Mn et du Fe et également de questionner les méthodes actuelles de dimensionnement des biofiltres. Les hypothèses 4 et 5 ont permis par la suite d'expliciter les critères de dimensionnement des biofiltres en apportant des expériences pilotes et laboratoires. Les différentes conclusions de ces hypothèses ont permis le développement d'une nouvelle technologie de biofiltration dont la commercialisation est en cours par une compagnie Québécoise.

Cet objectif général a été étudié en mettant l'accent sur la compréhension des mécanismes de fonctionnement des biofiltres pour en développer des pratiques de dimensionnement adaptées au contexte Québécois (concentration en Fe et Mn < 1 mg/L). Le projet de recherche a été découpé en trois axes complémentaires (Figure 9.1). Le premier, basé sur les hypothèses 2 et 3, visait à élucider les mécanismes biogéochimiques dominants contrôlant le fonctionnement à long terme des biofiltres matures. Le second, étudiant l'hypothèse 5, portait sur l'identification des régimes limitants du procédé, en s'appuyant notamment sur des essais pilotes permettant de distinguer les limitations cinétiques et hydrodynamiques. Enfin, le troisième axe, basé sur les hypothèses 1 et 4, avait pour objectif de développer une procédure de caractérisation des médias filtrants, permettant de distinguer leurs capacités d'adsorption et d'oxydation et d'en comparer la réactivité intrinsèque.

L'intégration de ces trois axes permet de proposer une lecture mécanistique et d'ingénierie cohérente du fonctionnement des différentes configurations de biofiltration et d'en discuter les implications pour le dimensionnement et le diagnostic des systèmes traitant le manganèse.

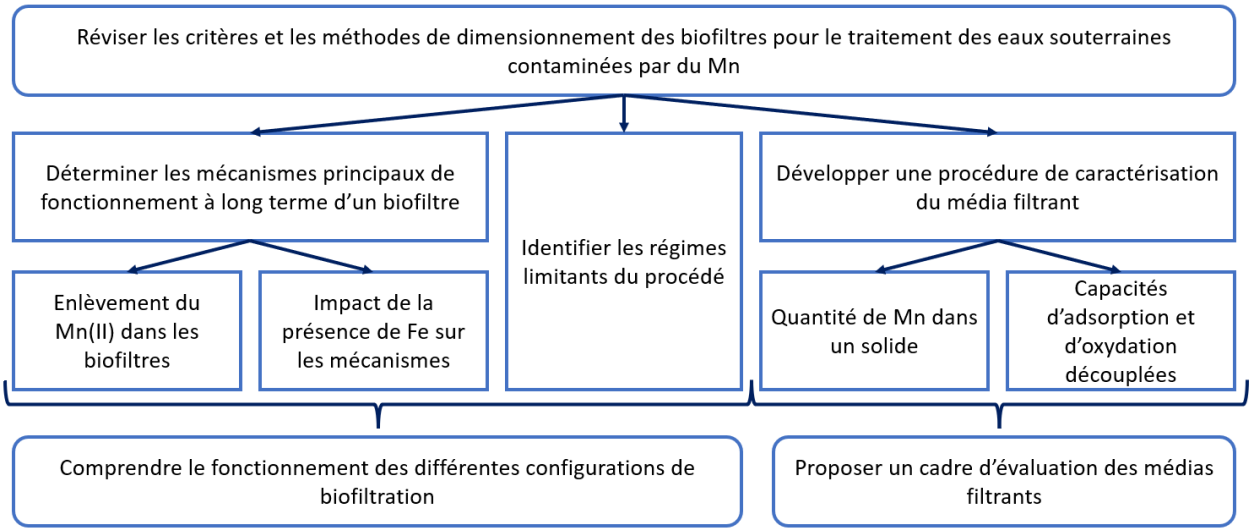


Figure 9.1 : Structure du projet de recherche

9.1 Relecture intégrée du fonctionnement d'un biofiltre mature

Les résultats obtenus lors de cette thèse ont permis d'améliorer la compréhension du fonctionnement d'un biofiltre mature. L'enlèvement du Mn(II) mène à la formation d'une couche de birnessite hexagonale turbostratique (δ-MnO_2) recouvrant la surface du média. Cette couche d'oxydes de Mn va participer activement à l'enlèvement du Mn(II) par adsorption de ce dernier. L'enlèvement hétérogène du Mn est alors le moteur principal du contrôle du Mn dans les biofiltres (Chapitre 5). Ces résultats suggèrent que le biofiltre mature doit être conceptualisé non plus comme un réacteur principalement biologique, mais comme un système hétérogène dont la phase minérale contrôle la cinétique globale.

Dans les processus d'adsorption, quatre types de processus peuvent limiter la cinétique d'enlèvement (Sun et al., 2016):

1. Transfert de masse externe (résistances de surface)
2. Transferts de masse internes macroporeux
3. Transferts de masse internes microporeux
4. Cinétique d'adsorption intrinsèque

Contrairement à un système biologique, il est communément admis que la cinétique d'adsorption intrinsèque sur un média filtrant est très rapide et le procédé global d'adsorption est alors limitée par le transfert de masse (Hendricks, 2006; Sun et al., 2016). La modélisation de la constante cinétique apparente en fonction de la vitesse de filtration (Chapitre 8) a démontré que le transfert de masse était le mécanisme limitant de l'enlèvement du Mn et que dans le cas de plus faible performance (limitation cinétique), il était alors possible d'augmenter la hauteur de média pour améliorer les performances. Le dimensionnement des biofiltres doit donc intégrer explicitement des critères hydrodynamiques tels que vitesse de filtration et non seulement la hauteur de média /temps de contact.

En comparaison avec les procédés d'adsorptions traditionnels (résines, charbon actif), la régénération des sites d'adsorption se fait lors du fonctionnement du biofiltre par un processus d'auto-régénération pendant lequel les Mn(II) adsorbés vont être progressivement oxydés pour former de nouveaux MnOx qui serviront à leur tour à absorber du Mn(II) ou d'autres contaminants (Fadely et al., 2025; Shi et al., 2025) (Chapitre 7). La capacité d'enlèvement du biofiltre n'est donc pas une capacité par cycle de lavage mais par unité de temps (par exemple, par jour), qui dépend directement du flux de régénération des sites d'adsorption dont la constante cinétique a été étudiée dans le Chapitre 7.

Il a été montré que la présence de fer allait entrer en concurrence avec le Mn sur les sites d'adsorption et allait dans la partie haute du filtre, recouvrir la couche de birnessite abiotique d'une couche de FeOx caractérisée comme étant de la ferrihydrite (Chapitre 6). Les FeOx sont par ailleurs connus pour avoir de moins bonnes capacités d'adsorption que les MnOx (Kan et al., 2013). Comme les MnOx, ces derniers peuvent catalyser l'oxydation du Mn(II), mais le produit formé est une phase différente de la birnessite, avec un état d'oxydation plus faible (Lan et al., 2021; Tong et al., 2025). Cela mène alors à une perte de performance, qui a été décrite, par exemple dans le cas de la filtration catalytique comme étant une passivation du média (Outram et al., 2017).

Comparativement au cas des filtres catalytiques, la passivation par le Fe des biofiltres ne semblent pas être complète et permanente étant donné l'alternance entre les couches de FeOx et de MnOx qui a été remarquée (Haukelidsaeter et al., 2024). Alors qu'il serait attendu que la couche de MnOx recouvrant la phase de FeOx soit d'une nature différente (Lan et al., 2021; Tong et al., 2025), cette dernière a aussi été caractérisée comme de la birnessite (Haukelidsaeter et al., 2024). Il est alors

possible de supposer que cette couche de MnOx est formée de manière biologique, évitant alors la passivation. Ces observations suggèrent que le rôle biologique, bien que secondaire dans la cinétique instantanée d'enlèvement, devient déterminant pour la stabilité structurale et la résilience du système en présence de fer.

Le fonctionnement d'un biofiltre mature peut ainsi être interprété comme l'interaction dynamique entre des processus hétérogènes, hydrodynamiques et biologiques opérant à différentes échelles temporelles, dont l'équilibre conditionne la performance et la stabilité du système. Un résumé conceptuel des implications proposées dans cette section est proposé dans le Tableau 9.1.

Tableau 9.1 : Synthèse conceptuelle intégrée du fonctionnement d'un biofiltre mature

Processus	**Rôle principal**	**Nature du contrôle**	**Conséquence sur la performance**	**Implications pour le dimensionnement**	**Échelle temporelle**
Adsorption par MnOx	Enlèvement hétérogène du Mn(II) et régénération	Phase minérale active dominante	Contrôle immédiat du Mn dissous	Assurer un temps de contact suffisant et une surface active stable	Court terme
Transfert de masse	Régulation de la cinétique apparente	Régime limitant	Détermine la constante apparente	Déterminer la vitesse de filtration optimale	Court terme
Précipitation de FeOx	Modification structurale de la surface	Compétition et recouvrement	Risque de passivation partielle	Séparer spatialement l'enlèvement du Fe et du Mn et gestion de la charge en Fe	Moyen à long terme
Activité microbiologique associée à l'oxydation du Mn	Régénération des sites de MnOx	Démarrage et stabilisation à long terme	Maintien de la réactivité dans le temps	Maintenir des conditions favorables à l'oxydation biologique du Mn	Long terme

9.2 Implications pour le dimensionnement des biofiltres pour le contrôle du Fe et du Mn dans les eaux souterraines

Lors de la comparaison des différentes recommandations proposées pour les différents facteurs influençant l'enlèvement du Mn par biofiltration (Tableau 2.5), plusieurs contradictions avaient été mises en évidence. En particulier, les plages de vitesses de filtration maximale étaient très différentes (maximum 10.5 m/h ou 50 m/h), mais aussi une charge maximale de contaminants volumique par cycle était proposée alors que la régénération du média n'a pas lieu lors du lavage, mais en continu. Dans cette thèse, l'impact des facteurs principaux de dimensionnement a été investigués en explicitant les mécanismes de fonctionnement de la biofiltration, dont les principaux traits ont été présentés dans la section précédente. Étant donné la spécificité de la qualité des eaux souterraines, l'impact des paramètres physico-chimiques généraux (pH, oxygène dissous etc.) n'a pas été étudié dans cette thèse mais plusieurs études présentées dans la revue de la littérature ont montré que le procédé de biofiltration peut fonctionner dans de très large gamme de valeurs pour les paramètres physico-chimiques (Burger et al., 2008; Tekerlekopoulou et al., 2013; Kruisdijk et al., 2026).

À partir des résultats obtenus dans cette thèse, il a été possible d'extraire quatre leviers de conception principaux permettant de représenter les différentes possibilités de dimensionnement des biofiltres : nombre de média, la hauteur de média, la surface de filtration, la charge maximale en Mn journalière que peut traiter le biofiltre. Le Tableau 9.2 présente ces différents leviers et la proposition de détermination de ces derniers à partir des résultats de cette thèse. Le nombre de média (monocouche ou bicouche) permet de réaliser la compartimentalisation de l'enlèvement du Fe et du Mn pour limiter les risques de passivation. La hauteur de média et la surface de filtration sont deux variables d'ingénierie dépendantes de la vitesse de filtration et qui peuvent se compenser, une analyse technico-économique (taille de réacteur, nombre de réacteur, cinétique apparente) est nécessaire pour optimiser la valeur de ces deux variables interdépendantes. La charge maximale en Mn journalière correspond au fait que la régénération des sites d'adsorption se fait de manière continue et non lors du lavage par l'ajout d'un composé régénérateur (comme dans le cas de la filtration catalytique par exemple).

La durée des cycles n'étant pas relié à la régénération mais seulement à la gestion de la perte de charge se développant dans le filtre, cette dernière n'a pas été étudiée dans cette thèse. Cependant,

les paramètres influençant majoritairement la durée des cycles sont la vitesse de filtration, la configuration (monocouche ou bicouche), le type de média (dont son diamètre effectif et son coefficient d'uniformité) ainsi que la concentration en Fe à l'affluent. La concentration en Mn à l'affluent n'est pas considérée comme un facteur impactant la durée de cycle étant donné que le Mn s'accumule majoritairement dans le filtre et n'est que faiblement évacué lors du lavage (Breda et al., 2016; Haukelidsaeter et al., 2024). Cependant, l'accumulation de Mn dans le filtre entraine une augmentation progressive de la taille du média ce qui nécessite alors le retrait partiel d'un volume de média pour limiter l'accumulation de média dans le biofiltre pouvant entrainer la formation de chemins préférentiels.

Ces leviers de conception développés dans cette thèse permettent une évolution des méthodes de dimensionnement des biofiltres au Québec. Il est proposé de remplacer des critères empiriques historiquement utilisés par des leviers de conception dérivés de l'analyse hydrobiogéochimique du fonctionnement du biofiltre. Cette approche permet (i) à court terme, de transposer les résultats d'études pilotes (site spécifique) vers le dimensionnement d'unités de biofiltration à pleine échelle, (ii) à moyen terme, de réviser les configurations de biofiltration proposées au Québec, notamment par l'introduction de filtres bicouches et (iii) à long terme, de valider une méthode de dimensionnement ne nécessitant pas systématiquement la réalisation d'essais pilotes. Un cas d'application de ces leviers de conception au dimensionnement d'un procédé de biofiltration pour une installation municipale est présenté à l'Annexe F.

Au-delà du contexte québécois, les résultats obtenus dans cette thèse proposent également un cadre permettant de justifier l'augmentation des vitesses de filtration des biofiltres, approche récemment suggérée comme une voie d'amélioration du procédé (Kruisdijk et al., 2026).

Tableau 9.2 : Synthèse des leviers de conception pour le dimensionnement mécanistique des biofiltres

Leviers de conception	Relation avec les mécanismes de biofiltration	Facteurs influençant la variable	Méthode de détermination proposée
Nombre de média	Compartimentalisation de l'enlèvement du Fe et du Mn pour limiter les risques de passivation (Chapitre 6) Augmentation de la durée de cycle en diminuant la perte de charge relié au fer (Chapitre 8)	- Concentration de Fe à l'affluent - Présence d'autres contaminants	Bicouche en présence d'une concentration en Fe ≥ 0.1 mg/L
Hauteur de média (m)	Enlèvement du Mn(II) principalement par adsorption abiotique (Chapitre 5) Limitation cinétique à haute vitesse de filtration (Chapitre 8) Diminution de la cinétique apparente de l'enlèvement du Mn(II) en cas de concentration d'azote ammoniacal variable (Chapitre 8)	- Concentration de contaminant à l'affluent - Vitesse de filtration - Stabilité de la qualité de l'eau brute	Hauteur média enlèvement du Fe[1] : $H_{Fe} = -{V_f}/{k_{app,Fe}} * ln({0.05}/{C_{Fe,affluent}})$ Hauteur média enlèvement du Mn[1,2,3] : $H_{Mn} = -{V_f}/{k_{app,Mn}} * ln\left({0.02}/{C_{Mn,affluent}}\right) * 1.25$
Surface de filtration (m^2)	Limitation entre transfert de masse (basse vitesse de filtration) ou cinétique (haute vitesse de filtration) (Chapitre 8)	- Vitesse de filtration - Hauteur de média	Surface de filtration : $S = {Q}/{V_f}$ Critère sur la vitesse de filtration : $V_f \leq 50\ m/h$
Charge maximale en manganèse journalière (kg Mn/m^3/j)	La régénération des sites d'adsorption se fait au cours du temps et non lors des lavages (Chapitre 7)	- Concentration de contaminant à l'affluent - Température	Flux de régénération journalier : $J_{max} = {k_{ox}(T)}/{V_f} \int_0^{H_{Mn}} q(C(Z))dz$ Charge volumique en Mn journalière : $Q_{Mn} = \frac{Q_{j,max} * C_{Mn,affluent}}{H_{Mn} * S}$ Critère sur la charge : $Q_{Mn} \leq J_{max}$

[1]Les constantes cinétiques apparentes dépendent de la vitesse de filtration. [2]La constante cinétique apparente de l'enlèvement du Mn est indépendante de la concentration de Mn à l'affluent.[3] Une augmentation de la hauteur de média de 25% est proposée pour les eaux brutes dont la qualité est changeante. Ce facteur de 25% a été calculé à partir de la diminution de la constante cinétique apparente lors des tests d'augmentation de la concentration d'azote ammoniacal (Chapitre 8).

9.3 Méthodologie exploratoire de suivi et de diagnostic d'un biofiltre pour le contrôle des contaminants en eau souterraine

Les résultats obtenus dans cette thèse ont montré que la biofiltration des eaux souterraines est un procédé dynamique dont les mécanismes hydrobiogéochimiques de contrôle des contaminants évoluent au cours du temps. Le fonctionnement d'un biofiltre mature ne peut donc être considéré comme stationnaire, ce qui implique la mise en place de protocoles de suivi et de diagnostic permettant (i) d'assurer un fonctionnement optimal du procédé sur le long terme et (ii) d'identifier et d'interpréter les changements de fonctionnement pouvant conduire à des pertes de performance.

La proposition d'une méthodologie de suivi et de diagnostic ne peut toutefois pas reposer uniquement sur une approche théorique, mais doit s'appuyer sur l'expérience opérationnelle acquise sur des installations réelles. Les considérations présentées dans cette section reposent ainsi sur (i) l'observation du fonctionnement de biofiltres à pleine échelle dans quatre municipalités différentes, dont certaines présentant des pertes de performance périodiques ou continues, (ii) l'exploitation de neuf pilotes de biofiltration, (iii) des caractérisations expérimentales réalisées au laboratoire, (iv) des échanges avec les opérateurs et responsables d'installations de traitement et (v) l'interprétation de la littérature scientifique existante.

La méthodologie de suivi proposée s'appuie (i) sur un suivi documenté des paramètres opératoires dont le détail est présenté dans le Tableau 9.3, et (ii) sur un suivi documenté des paramètres de qualité de l'eau dont le détail est présenté dans le Tableau 9.4.

Le suivi des paramètres de qualité de l'eau est séparé en deux phases, la première phase, qui correspond à la première année nécessite un suivi plus régulier permettant de constituer une base de données des variabilités du système. Cette base de données servira à améliorer la capacité de diagnostic en cas de perte de performance du système. Ces deux tableaux correspondent à une proposition d'un guide opérationnel détaillé de suivi d'une installation de biofiltration et permettent l'étude avancée des différentes problématiques pouvant se poser lors de l'opération de biofiltre pour le traitement de l'eau souterraine.

Tableau 9.3 : Proposition d'un guide opérationnel pour le suivi des paramètres d'opérations d'un biofiltre

Paramètre	**Fréquence de mesure et maintenance nécessaire**	**Indicateurs à rapporter dans le rapport d'exploitation**	**Utilité du paramètre pour le diagnostic du procédé**	**Plage normale/ seuil d'alerte**	**Action corrective à mettre en place lors du dépassement de la plage normale (après validation que la calibration et la maintenance est à jour)**
Vitesse de filtration (v_f - m/h)	**Fréquence :** Continu (SCADA) **Calibration/ maintenance :** Calibration annuelle des débitmètres	**Statistiques journalières :** Moyenne Écart-type Min et max (heure associée)	● Évaluation du temps de contact utile pour l'enlèvement des contaminants ● Évaluation des conditions hydrodynamique du procédé	≤ vitesse de conception (max 50 m/h)	1. Étudier l'origine de la hausse de la demande en eau 2. Mettre en place des protocoles de régulations de la demande 3. Valider la performance d'enlèvement lors des points de vitesses
				$v_{f,min} \leq 2$ m/h	1. Valider l'absence de relargage des contaminants d'intérêts lors de la vitesse minimale
Perte de charge (ΔP - PSI)	**Fréquence :** Continu (SCADA) **Calibration/ maintenance :** Dégazage des lignes de pression des capteurs après chaque lavage	● Durée du cycle de filtration ● Perte de charge lors du déclenchement du lavage (ΔP_{lavage}) ● Perte de charge lors de la remise en fonction du filtre	● Validation de l'efficacité des lavages ● Critère de démarrage d'un lavage ● Évaluation du colmatage et de la formation de chemins préférentiels	$\Delta P_{lavage} > 10$ PSI	1. Augmenter la fréquence de déclenchement des lavages
Résistance hydraulique (h)[1]	**Fréquence :** Continu (SCADA) **Calibration/ maintenance :** Dégazage des lignes de pression des capteurs après chaque lavage	● Résistance hydraulique après lavage du filtre (R_{cycle}) ● Résistance hydraulique lors du déclenchement du lavage ● Moyenne journalière	● Validation de l'efficacité des lavages ● Diagnostiquer l'apparition d'un déséquilibre hydraulique entre plusieurs filtres	$R_{cycle} > 1.15 * R_{lit\ propre}$[2]	1. Valider l'efficacité du lavage 2. Inspecter l'état de compaction de la surface du média et/ou la formation d'un croûte ferrique 3. Réaliser plusieurs séquences de lavages courts successivement
				Variation > 15% de la résistance hydraulique entre filtres	Sur le filtre ayant la résistance hydraulique la plus élevée : 1. Valider l'efficacité du lavage 2. Inspecter l'état de compaction de la surface du média et/ou la formation d'une croûte ferrique 3. Réaliser plusieurs séquences de lavages courts successivement

Tableau 9.3 (suite)

Paramètre	Fréquence de mesure et maintenance nécessaire	Indicateurs à rapporter dans le rapport d'exploitation	Utilité du paramètre pour le diagnostic du procédé	Plage normale/ seuil d'alerte	Action corrective à mettre en place lors du dépassement de la plage normale (après validation que la calibration et la maintenance est à jour)
Pression sur la ligne d'injection d'air à débit nominal (PSI)	**Fréquence :** Bimensuel **Calibration/ maintenance :** N.A.	● Pression sur la ligne d'injection d'air à débit nominal ● Consigne de fonctionnement de la pompe à air	● Évaluation du colmatage de la ligne d'aération	Augmentation de la pression > 15 % par rapport à la valeur initiale à consigne identique	1. Réaliser un nettoyage mécanique de la ligne d'aération
Pression sur la ligne de rétrolavage (PSI)	**Fréquence :** Bimensuel **Calibration/ maintenance :** N.A.	● Pression sur la ligne de lavage lors des différentes étapes du lavage	● Évaluation du colmatage des buses de filtration	Augmentation de la pression > 15% par rapport à la même étape lors de la mise en fonction des filtres	1. Inspecter la surface du média lors d'un lavage à l'air pour évaluer le colmatage des buses 2. Comparer la hauteur de média présente dans le filtre à celle indiquée dans le manuel d'utilisation 3. Réaliser plusieurs séquences de lavages courts successivement 4. Étudier l'enlèvement des différents contaminants dans le filtre
Ouverture du purgeur d'air	**Fréquence :** Hebdomadaire **Calibration/ maintenance :** Nettoyage mécanique des purgeurs d'air tous les 4 mois	● Purgeur d'air fonctionnel ou non fonctionnel	● Évacuation des poches d'air se formant au-dessus du média	Il faut entendre le purgeur d'air s'ouvrir plusieurs fois sur une durée de 5min	1. Réaliser un nettoyage mécanique du purgeur d'air 2. Réaliser un nettoyage mécanique de la ligne de purge

Tableau 9.3 (suite)

Paramètre	Fréquence de mesure et maintenance nécessaire	Indicateurs à rapporter dans le rapport d'exploitation	Utilité du paramètre pour le diagnostic du procédé	Plage normale/ seuil d'alerte	Action corrective à mettre en place lors du dépassement de la plage normale (après validation que la calibration et la maintenance est à jour)
Hauteur du média (m)	**Fréquence :** Annuel **Calibration/ maintenance :** N.A.	● Hauteur du média (H)	● Évaluation de l'expansion du lit ● Vérification de l'absence de perte de média	$H > 1.2 * H_{initial}$	1. Retirer l'excédent de média à l'aide d'une chaudière (ce média peut être stocké pour utilisation future) 2. Réaliser un lavage avant la remise en filtration du filtre 3. Valider le maintien des performances d'enlèvement des contaminants
				$H < 1.1 * H_{initial}$	Comprendre l'origine de la perte du média (expansion trop grande lors du lavage) 1. Inspecter la surface du média lors d'un lavage à l'air pour évaluer le colmatage des buses 2. Mesurer l'expansion du média lors du lavage 3. Étudier l'évolution de la pression sur la ligne de rétrolavage 4. Valider les conditions de lavage (pression, débit)

[1] La résistance hydraulique : $R = \frac{\Delta P}{\mu * v_f}$; [2] $R_{lit\ propre}$ peut être calculé à l'aide de la loi d'Ergun

Tableau 9.4 : Proposition d'un guide opérationnel pour le suivi des paramètres de qualité de l'eau d'un biofiltre

Paramètre	**Fréquence[1]**	**Utilité du paramètre pour le diagnostic du procédé**	**Plage normale/ seuil d'alerte**	**Action corrective à mettre en place lors du dépassement de la plage normale (après validation que la calibration et la maintenance est à jour)**
Oxygène dissous (mg/L)	**Affluent :** ● Continu ou journalier **Effluent :** ● Ponctuellement pour diagnostic	● Évaluation des conditions redox du système ● Validation d'une oxygénation suffisante pour l'enlèvement des différents contaminants	Oxygène dissous < 2 mg/L ou Oxygène dissous < 1.5* demande théorique en oxygène	1. Augmenter l'oxygénation de l'eau
			Oxygène dissous > 8 mg/L	1. Diminuer l'oxygénation pour limiter les désordres esthétiques de l'eau blanche
pH	**Affluent :** ● Continu ou journalier **Effluent :** ● Ponctuellement pour diagnostic	● Indicateur des conditions chimiques du système ● Influence l'activité biologique et les réactions d'oxydation ● Affecte l'enlèvement des contaminants et la stabilité du recouvrement du média	pH < 6.5 ou $pH_{mesuré} - pH_{référence} < -1$	1. Mesurer l'alcalinité et le pH à l'affluent et à l'effluent 2. Étudier la concentration des composés affectant le pH à l'eau brute (CO_2, NH_4^+, Mn, Fe) 3. Étudier les réactions consommant l'alcalinité (nitrification, oxydation du Fe et du Mn) 4. Prévoir l'installation d'un système de dosage d'une base si le problème est récurrent
			pH > 9	1. Valider le bon fonctionnement à long terme du procédé[2]
Température (°C)	**Affluent :** ● Continu	● Influence l'activité biologique et les cinétiques des réactions d'oxydation	T < 6°C	1. Augmenter le temps de contact (Réduire la vitesse de filtration) 2. Valider les performances d'enlèvement des différents composés

Tableau 9.4 (suite)

Paramètre	**Fréquence[1]**	**Utilité du paramètre pour le diagnostic du procédé**	**Plage normale/ seuil d'alerte**	**Action corrective à mettre en place lors du dépassement de la plage normale (après validation que la calibration et la maintenance est à jour)**
Turbidité (UTN)	**Affluent et effluent :** ● Continu	● Indique la charge de solides à l'affluent ● Permet de détecter le relargage de particules ou de média à l'effluent	$\text{Turbidité}_{\text{effluent}}$ > 1 UTN	1. Inspecter la surface du média lors d'un lavage à l'air pour évaluer le colmatage des buses 2. Caractériser la composition des solides présents dans l'effluent 3. Vérifier la qualité de l'eau brute et de l'effluent 4. Réaliser plusieurs séquences de lavages courts successivement 5. Évaluer les raisons hydrogéochimiques justifiant la présence de solides dans l'effluent
Conductivité (µS/cm) - optionnel (nécessaire en fonction du type d'alimentation)	**Affluent :** ● Continu ou journalier	● Indicateur de la stabilité de l'origine et de la minéralisation de l'eau brute ● Permet de détecter un changement de captage ou un mélange d'eaux souterraines	ABS (Δconductivité) > 20 % de la valeur de référence ou ABS (Δconductivité) > 100µS/cm	1. Évaluer les changements de la qualité de l'eau brute induit par cette variation 2. Valider le maintien des performances d'enlèvement des contaminants 3. Investiguer la régularité des changements de l'eau brute 4. Vérifier les conditions de captage et de pompage
Alcalinité (mg $CaCO_3$/L)	**Affluent :** ● Hebdomadaire pour la première année; ● Mensuel ensuite	● Indicateur de la capacité tampon et de la stabilité du pH ● Permet de diagnostiquer la consommation d'alcalinité (nitrification / oxydations)	Alcalinité < 3 * demande théorique en alcalinité ou Alcalinité < 50 mg $CaCO_3$/L	1. Envisager le dosage d'alcalinité

Tableau 9.4 (suite)

Paramètre	**Fréquence[1]**	**Utilité du paramètre pour le diagnostic du procédé**	**Plage normale/ seuil d'alerte**	**Action corrective à mettre en place lors du dépassement de la plage normale (après validation que la calibration et la maintenance est à jour)**
ORP (mV) - optionnel (ne peut être interprété seul)	**Affluent :** ● Continu ou journalier[3] **Effluent :** ● Ponctuellement[3] pour diagnostic	● Indicateur qualitatif des conditions redox du système ● Indication de basculement vers des conditions réductrices	ORP < 0mV $ORP_{mesurée} - ORP_{référence} < -100mV$	1. Comparer avec les valeurs d'oxygénation et de pH 2. Maintenance de la sonde 3. Augmenter l'oxygénation 4. Mesurer les concentrations des composés entraînant une forte demande en oxygène (H_2S, CH_4)
Manganèse total (mg/L)	**Affluent et effluent :** ● Journalier la première année; ● Bi-hebdomadaire après	● Indicateur de la charge total en Mn à retirer ● Indicateur des performances du procédé	$Mn_{total,\ affluent} > 1.2 * Mn_{total,affluent\ référence}$	1. Valider le maintien des performances d'enlèvement des contaminants 2. Étudier l'origine du changement de la qualité de l'eau observée 3. Investiguer la régularité des changements de l'eau brute 4. Envisager l'augmentation du temps de contact
			$Mn_{total,\ effluent} > 0.02$ mg/L	1. Investiguer l'origine des pertes de performances 2. Vérifier la qualité de l'eau brute et de l'effluent 3. Inspecter l'état du média 4. Réaliser plusieurs séquences de lavages courts successivement 5. Envisager l'augmentation du temps de contact

Tableau 9.4 (suite)

Paramètre	Fréquence[1]	Utilité du paramètre pour le diagnostic du procédé	Plage normale/ seuil d'alerte	Action corrective à mettre en place lors du dépassement de la plage normale (après validation que la calibration et la maintenance est à jour)
Manganèse dissous (mg/L)	**Affluent et effluent :** ● Journalier la première année; ● Hebdomadaire après	● Indicateur de la charge de Mn à oxyder dans le biofiltre ● Indicateur de la performance du procédé ● Indicateur indirect d'un dysfonctionnement du média filtrant ● Indicateur de la possibilité de colmatage des buses	$Mn_{dissous,\ affluent} > 1.2 * Mn_{dissous,\ affluent\ référence}$	1. Valider le maintien des performances d'enlèvement des contaminants 2. Étudier l'origine du changement de la qualité de l'eau observée 3. Investiguer la régularité des changements de l'eau brute 4. Envisager l'augmentation du temps de contact
			$Mn_{dissous,\ effluent} > 0.02$ mg/L	1. Investiguer l'origine des pertes de performances 2. Vérifier la qualité de l'eau brute et de l'effluent 3. Inspecter l'état du média 4. Inspecter la surface du média lors d'un lavage à l'air pour évaluer le colmatage des buses (de manière préventive) 5. Réaliser plusieurs séquences de lavages courts successivement 6. Envisager l'augmentation du temps de contact

Tableau 9.4 (suite)

Paramètre	Fréquence[1]	Utilité du paramètre pour le diagnostic du procédé	Plage normale/ seuil d'alerte	Action corrective à mettre en place lors du dépassement de la plage normale (après validation que la calibration et la maintenance est à jour)
Fer total (mg/L)	**Affluent et effluent :** ● Journalier la première année; ● Bi-hebdomadaire après	● Indicateur de la charge total en Fe à retirer ● Indicateur des performances du procédé	$Fe_{total,\ affluent} > 1.2 * Fe_{total,\ affluent\ référence}$	1. Valider le maintien des performances d'enlèvement des contaminants 2. Étudier l'origine du changement de la qualité de l'eau observée 3. Investiguer la régularité des changements de l'eau brute 4. Envisager l'augmentation du temps de contact
			$Fe_{total,\ effluent} > 0.04$ mg/L	1. Investiguer l'origine des pertes de performances 2. Vérifier la qualité de l'eau brute et de l'effluent 3. Inspecter l'état du média 4. Réaliser plusieurs séquences de lavages courts successivement 5. Envisager l'augmentation du temps de contact

Tableau 9.4 (suite)

Paramètre	Fréquence[1]	Utilité du paramètre pour le diagnostic du procédé	Plage normale/ seuil d'alerte	Action corrective à mettre en place lors du dépassement de la plage normale (après validation que la calibration et la maintenance est à jour)
Fer dissous (mg/L)	**Affluent et effluent :** ● Journalier la première année; ● Hebdomadaire après	● Indicateur de la charge de Fe à oxyder dans le biofiltre ● Indicateur de la performance du procédé ● Indicateur indirect d'un dysfonctionnement du média filtrant ● Indicateur de la possibilité de colmatage des buses	$Fe_{dissous,\ affluent} > 1.2 * Fe_{dissous,\ affluent\ référence}$	1. Valider le maintien des performances d'enlèvement des contaminants 2. Étudier l'origine du changement de la qualité de l'eau observée 3. Investiguer la régularité des changements de l'eau brute 4. Envisager l'augmentation du temps de contact
			$Fe_{dissous,\ effluent} > 0.04$ mg/L	1. Investiguer l'origine des pertes de performances 2. Vérifier la qualité de l'eau brute et de l'effluent 3. Inspecter l'état du média 4. Inspecter la surface du média lors d'un lavage à l'air pour évaluer le colmatage des buses (de manière préventive) 5. Mesurer l'activité biologique du média 6. Réaliser plusieurs séquences de lavages courts successivement 7. Envisager l'augmentation du temps de contact

Tableau 9.4 (suite)

Paramètre	Fréquence[1]	Utilité du paramètre pour le diagnostic du procédé	Plage normale/ seuil d'alerte	Action corrective à mettre en place lors du dépassement de la plage normale (après validation que la calibration et la maintenance est à jour)
Azote ammoniacal (mg NH_3-N/L)	**Affluent et effluent :** **Si présent :** ● Journalier la première année; ● Hebdomadaire après **Si absent :** ● Hebdomadaire la première année; ● Mensuel après	● Indicateur de la charge en contaminant à retirer ● Performance du procédé ● Permet de prévoir des pertes de performances pour les autres contaminants ● Indicateur pour la demande en chlore pour la désinfection	Azote ammoniacal $_{affluent}$ - Azote ammoniacal $_{affluent, référence}$ > 0.2 mg/L	1. Valider le maintien des performances d'enlèvement des contaminants 2. Étudier l'origine du changement de la qualité de l'eau observée 3. Investiguer la régularité des changements de l'eau brute 4. Envisager l'augmentation du temps de contact
			Azote ammoniacal$_{effluent}$ > 0.02 mg/L	1. Valider les changements de température de l'eau 2. Vérifier la concentration d'oxygène dissous et l'alcalinité dans le biofiltre 3. Investiguer l'origine des pertes de performances 4. Mesurer la concentration en nitrates et en nitrites à l'affluent et à l'effluent 5. Vérifier la qualité de l'eau brute et de l'effluent 6. Mesurer l'activité biologique du média 7. Envisager l'augmentation du temps de contact

Tableau 9.4 (suite)

Paramètre	Fréquence[1]	Utilité du paramètre pour le diagnostic du procédé	Plage normale/ seuil d'alerte	Action corrective à mettre en place lors du dépassement de la plage normale (après validation que la calibration et la maintenance est à jour)
H_2S (mg/L)	**Affluent :** **Si présent :** ● Journalier la première année; ● Hebdomadaire après **Si absent :** ● Hebdomadaire la première année; ● Mensuel après	● Indicateur des conditions réductrices de l'eau brute ● Influence fortement la performance du procédé ● Peut entraîner la réduction des oxydes de Mn et diminuer la capacité d'oxydation du biofiltre	$H_2S_{affluent} > 1.2 * H_2S_{affluent\ référence}$	1. Valider le maintien des performances d'enlèvement des contaminants 2. Étudier l'origine du changement de la qualité de l'eau observée 3. Investiguer la régularité des changements de l'eau brute 4. Augmenter le temps de contact avec l'oxygène avant filtration
			$H_2S_{affluent} > 0.3$ mg/L	1. Mesurer le pH à l'eau brute 2. Mesurer l'oxygène dissous après l'oxygénation 3. Envisager l'installation d'une tour d'aération
CH_4 (mg/L)	**Affluent :** **Si présent :** ● Journalier la première année; ● Hebdomadaire après **Si absent :** ● Hebdomadaire la première année; ● Mensuel après	● Indicateur des conditions réductrices de l'eau brute ● Influence fortement la performance du procédé	$CH_{4,affluent} > 1.2 * CH_{4,affluent\ référence}$	1. Valider le maintien des performances d'enlèvement des contaminants 2. Étudier l'origine du changement de la qualité de l'eau observée 3. Investiguer la régularité des changements de l'eau brute 4. Augmenter le temps de contact avec l'oxygène avant filtration
			$CH_{4,affluent} > 0.3$ mg/L	1. Mesurer le pH à l'eau brute 2. Mesurer l'oxygène dissous après l'oxygénation 3. Envisager l'installation d'une tour d'aération

Tableau 9.4 (suite)

Paramètre	Fréquence[1]	Utilité du paramètre pour le diagnostic du procédé	Plage normale/ seuil d'alerte	Action corrective à mettre en place lors du dépassement de la plage normale (après validation que la calibration et la maintenance est à jour)
Carbone organique total	**Affluent :** ● Hebdomadaire la première année; ● Mensuel après	● Indicateur de la charge organique de l'eau brute ● Indicateur du potentiel de complexation des ions métalliques (Fe, Mn)	$COT_{affluent} > 1.2*COT_{affluent\ référence}$	1. Valider le maintien des performances d'enlèvement des contaminants 2. Étudier l'origine du changement de la qualité de l'eau observée 3. Investiguer la régularité des changements de l'eau brute 4. Étudier la distribution et spéciation des métaux (Fe et Mn) entre les fractions dissoute, colloïdale et particulaire
Carbone organique dissous	**Affluent :** ● Mensuel la première année; ● en cas de dysfonctionnement après	● Permet de déterminer la fraction dissoute du carbone organique total	N.A.	N.A.
Carbone organique dissous biodégradable	**Affluent :** ● Mensuel la première année; ● en cas de dysfonctionnement après	● Permet de déterminer la fraction du carbone organique biodégradable ● Influence l'activité microbiologique dans le biofiltre	N.A.	N.A.
Phosphore (mg P/L)	**Affluent :** ● Mensuel la première année ● en cas de dysfonctionnement après	● Affecte la croissance microbiologique ● Indicateur du potentiel de complexation des ions métalliques (Fe, Mn)	< 10 µg P/L	1. Mesurer l'activité biologique du média 2. Évaluer l'ajout d'un microdosage de phosphore

Tableau 9.4 (suite)

Paramètre	Fréquence[1]	Utilité du paramètre pour le diagnostic du procédé	Plage normale/ seuil d'alerte	Action corrective à mettre en place lors du dépassement de la plage normale (après validation que la calibration et la maintenance est à jour)
Zinc (mg/L)	**Affluent :** ● Mensuel la première année; ● en cas de dysfonctionnement après	● Affecte l'activité microbiologique ● Peut modifier la structure et la réactivité des MnOx	Zn > 0.5 mg/L	1. Investiguer l'origine du Zn 2. Évaluer l'ajout d'un pré-traitement partiel du Zn 3. Évaluer une autre solution de traitement que la filtration biologique
Cuivre (mg/L)	**Affluent :** ● Mensuel la première année; ● en cas de dysfonctionnement après	● Affecte l'activité microbiologique ● Peut favoriser l'activité nitrifiante en cas de microdosage	Cu > 0.5 mg/L	1. Investiguer l'origine du Cu 2. Évaluer l'ajout d'un pré-traitement partiel du Cu 3. Évaluer une autre solution de traitement que la filtration biologique

[1]Lorsque la mesure est continue rapporter dans le rapport d'exploitation les statistiques journalières : moyenne, écart-type, min et max avec les heures associées aux extrêmes. Pour les mesures discrètes rapporter toutes les valeurs ainsi que les heures de prélèvements.[2]À pH élevé, il y a un changement des mécanismes d'enlèvement pouvant affecter la réactivité du média filtrant à long terme. [3]La mesure d'ORP réalisée de manière discrète est très peu précise.

CHAPITRE 10 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

L'objectif principal de cette thèse de doctorat était de repenser les méthodes de conception des procédés de biofiltration pour le traitement des eaux souterraines contaminées par le manganèse dans le contexte québécois, en s'appuyant sur une meilleure compréhension des mécanismes hydrobiogéochimiques contrôlant le fonctionnement du procédé. Les travaux réalisés ont mobilisé des approches complémentaires en microbiologie, minéralogie, géochimie, biochimie et physique afin d'élucider les mécanismes biogéochimiques se développant dans des biofiltres matures. Ces observations ont été combinées à des études pilotes complètes permettant de relier ces mécanismes aux conditions hydrauliques d'opération du procédé, dans le but d'identifier des leviers de conception pertinents pour le dimensionnement futur des procédés de biofiltration. Les résultats obtenus ont également mis en évidence l'importance d'un suivi et d'un entretien régulier de ces installations afin de maintenir leurs performances à long terme. Ces observations ont finalement été synthétisées sous la forme d'un premier guide opérationnel et de diagnostic des biofiltres pour le traitement du manganèse.

Les travaux réalisés dans cette thèse ont permis de clarifier les mécanismes contrôlant l'enlèvement du manganèse dans les biofiltres matures traitant les eaux souterraines. Les observations réalisées permettent de proposer une relecture du fonctionnement de ces systèmes, qui sont souvent décrits dans la littérature comme des procédés biologiques, alors que plusieurs mécanismes physico-chimiques jouent un rôle déterminant.

Les principales conclusions relatives aux mécanismes contrôlant le fonctionnement des biofiltres sont les suivantes :

- Les médias filtrants des biofiltres matures sont recouverts d'une couche d'oxydes de manganèse principalement constituée de birnessite turbostratique (δ-MnO_2). Cette phase minérale constitue la surface active principale responsable de l'enlèvement du Mn(II) dissous par adsorption et oxydation hétérogène.
- L'enlèvement du Mn(II) dans les biofiltres matures est majoritairement contrôlé par des mécanismes abiotiques associés à cette phase minérale. Les essais d'inhibition

microbiologique et les analyses biochimiques ont montré que l'oxydation biologique directe du Mn représente une fraction relativement faible de l'oxydation totale observée.

- Le mécanisme dominant d'enlèvement du Mn peut être décrit comme un processus autocatalytique adsorption–oxydation. Le Mn(II) est d'abord adsorbé sur la surface des MnOx puis oxydé pour former de nouveaux oxydes de Mn, ce qui permet la régénération continue des sites réactifs du média filtrant.
- La cinétique apparente d'enlèvement du Mn dans les biofiltres est principalement contrôlée par le transfert de masse externe entre la phase liquide et la surface du média filtrant. Les essais pilotes réalisés ont montré que la constante cinétique apparente augmente avec la vitesse de filtration, ce qui confirme que le transfert de masse constitue le mécanisme limitant dans une large gamme de conditions d'opération.
- La présence de fer dans l'eau brute modifie la structure et la réactivité du média filtrant. Les analyses minéralogiques ont montré que le fer précipite préférentiellement dans la partie supérieure du filtre sous forme d'oxydes mal cristallisés de type ferrihydrite.
- Ces oxydes de fer possèdent des propriétés d'adsorption et d'oxydation du Mn plus faibles que les oxydes de manganèse. Leur accumulation à la surface du média peut donc conduire à une passivation partielle de la surface active, entraînant une diminution de la performance d'enlèvement du Mn.
- Dans ce contexte, l'activité microbiologique joue un rôle indirect mais important. Bien que la contribution directe de l'oxydation biologique du Mn soit limitée, les microorganismes participent à la formation initiale des MnOx et au maintien à long terme de leur réactivité.
- La coexistence de bactéries oxydantes et réductrices du manganèse observée dans le biofilm suggère l'existence d'un cycle biogéochimique complexe du Mn dans le biofiltre, contribuant à la transformation et à la régénération des oxydes de manganèse.
- Ainsi, le fonctionnement d'un biofiltre mature peut être interprété comme l'interaction dynamique entre processus minéraux, hydrodynamiques et microbiologiques, opérant à différentes échelles temporelles et contrôlant conjointement la performance et la stabilité du système.

Les résultats obtenus dans cette thèse permettent également de remettre en question certains critères classiquement utilisés pour le dimensionnement des biofiltres destinés au traitement des eaux souterraines.

Les principales implications pour la conception et le dimensionnement des biofiltres sont les suivantes :

- Les approches de dimensionnement basées uniquement sur le temps de contact en fût vide ne permettent pas de représenter correctement les mécanismes contrôlant l'enlèvement du Mn dans les biofiltres matures.
- Les résultats obtenus montrent que la vitesse de filtration constitue un paramètre de conception déterminant, puisqu'elle contrôle le transfert de masse entre la phase liquide et la surface réactive du média filtrant.
- L'augmentation de la vitesse de filtration peut améliorer le transfert de masse vers la surface du média et conduire à une augmentation de la cinétique apparente d'enlèvement du Mn, jusqu'à atteindre un régime où le temps de contact devient limitant.
- Les essais pilotes réalisés ont montré que des performances satisfaisantes peuvent être obtenues à des vitesses de filtration nettement supérieures à celles généralement testées dans la littérature, lorsque la hauteur de média est suffisante.
- Dans ce contexte, le dimensionnement d'un biofiltre doit être interprété comme un compromis entre plusieurs variables d'ingénierie interdépendantes, notamment :
    - la vitesse de filtration,
    - la hauteur de média,
    - la surface de filtration.
- La hauteur de média et la surface de filtration peuvent être ajustées pour atteindre une performance donnée. Une augmentation de la hauteur de média permet notamment de compenser une cinétique apparente plus faible en augmentant le temps de contact en fût vide.
- La présence de fer dans l'eau brute constitue un facteur important à considérer lors du dimensionnement des biofiltres. L'accumulation d'oxydes de fer dans la partie supérieure du filtre peut entraîner une diminution de la réactivité de la surface active pour l'oxydation du Mn.

- Afin de limiter ce phénomène, la séparation spatiale des mécanismes d'enlèvement du fer et du manganèse peut constituer un levier de conception pertinent, permettant d'augmenter la durée des cycles à l'aide d'un média plus grossier en première couche.
- Cette compartimentalisation peut être réalisée par différentes configurations, telles que :
    - l'utilisation de filtres en série,
    - l'utilisation de filtres bicouches.
- Enfin, la régénération des sites d'adsorption se produisant en continu par oxydation du Mn adsorbé, la capacité d'enlèvement du biofiltre doit être interprétée comme une capacité de traitement journalière, dépendant du flux de Mn appliqué au système, plutôt que comme une capacité par cycle de filtration.

Les travaux réalisés dans cette thèse permettent également de proposer plusieurs éléments de réflexion pour l'exploitation et le diagnostic des biofiltres destinés au traitement du manganèse.

Les principales conclusions relatives à l'exploitation des biofiltres sont les suivantes :

- Le fonctionnement d'un biofiltre mature doit être considéré comme un système dynamique, dont la performance dépend de l'évolution progressive de la structure minérale et biologique du média filtrant.
- L'accumulation d'oxydes de manganèse constitue un élément essentiel du fonctionnement du procédé, puisqu'elle détermine la surface active disponible pour l'adsorption et l'oxydation du Mn(II).
- La précipitation d'oxydes de fer dans la partie supérieure du filtre peut modifier la structure du média et entraîner des variations de performance à long terme.
- Dans ce contexte, le suivi opérationnel des biofiltres devrait privilégier l'observation de l'état de surface du média filtrant et de la distribution des dépôts dans le lit filtrant, plutôt que la simple quantification de la masse totale d'oxydes présents dans le filtre.
- Les résultats obtenus dans cette thèse montrent notamment que la quantification globale du contenu en MnOx dans le média filtrant apporte peu d'informations pour diagnostiquer le fonctionnement d'un biofiltre mature.
- Les opérations de lavage jouent un rôle important dans le maintien des performances du procédé. Elles doivent permettre d'évacuer les dépôts susceptibles d'entraîner une

augmentation de la perte de charge ou une accumulation excessive de fer dans la partie supérieure du filtre.

- Le contrôle de la hauteur de média de manière annuelle est une des interventions les plus importantes pour maximiser la durée de fonctionnement du biofiltre.
- Cependant, ces opérations doivent également préserver la couche active d'oxydes de manganèse responsable de l'enlèvement du Mn.
- Les observations réalisées dans cette thèse ont également permis de proposer un premier cadre conceptuel pour le diagnostic du fonctionnement des biofiltres, basé sur l'identification des principaux mécanismes contrôlant la performance du procédé.
- Ce cadre conceptuel repose sur la mise en relation de plusieurs types d'observations :
    - les observations minéralogiques du média filtrant,
    - les observations microbiologiques du biofilm,
    - les observations hydrauliques liées au fonctionnement du filtre.
- L'intégration de ces différents indicateurs permet d'améliorer l'interprétation des variations de performance observées dans les installations existantes et constitue une base pour le développement futur d'outils de diagnostic et d'optimisation des biofiltres.

Finalement, en investiguant les mécanismes hydrobiogéochimiques contrôlant le fonctionnement des biofiltres et en utilisant ces résultats pour revisiter les méthodes de dimensionnement des biofiltres dans le contexte québécois, ce travail de recherche a permis de mettre en évidence plusieurs limitations dans les connaissances actuellement disponibles dans la littérature.

Les leviers de conception proposés dans cette thèse nécessitent la constitution d'une base de données regroupant différentes qualités d'eau brute afin de pouvoir généraliser les résultats obtenus à un large éventail d'installations de traitement. À plus long terme, une telle base de données pourrait permettre de développer des outils de conception capables de prédire les performances des biofiltres sans nécessiter la réalisation systématique d'essais pilotes lors de la conception de nouvelles installations.

La réalisation de cette thèse a mis en évidence la volonté des opérateurs et superviseurs d'usines de traitement de disposer d'un guide de suivi et de diagnostic des biofiltres. Bien que les expériences de terrain réalisées dans ce travail aient permis de proposer un premier cadre

conceptuel pour un tel guide, la littérature scientifique demeure très limitée quant aux actions opérationnelles pouvant être mises en place pour restaurer ou améliorer les performances d'un biofiltre en cas de dégradation temporaire du procédé.

Ces situations peuvent notamment survenir lors de périodes critiques d'exploitation, telles qu'une augmentation de la demande en eau, une baisse de la température de l'eau brute ou une augmentation ponctuelle de la charge en contaminants. L'identification de stratégies opérationnelles permettant de stabiliser les performances dans ces conditions représente un enjeu important, puisqu'elle pourrait éviter de devoir surdimensionner les installations pour faire face à ces situations. À cet égard, certaines mesures d'urgence pourraient être envisagées, telles que le dosage de cuivre ou l'ajout d'un oxydant ($KMnO_4$ ou Cl_2) à des concentrations sous-stœchiométriques afin de stimuler temporairement l'oxydation du manganèse. Toutefois, aucune étude systématique n'a été réalisée à ce jour pour évaluer l'efficacité ou les impacts potentiels de ces stratégies dans le contexte des biofiltres traitant les eaux souterraines, ce qui constitue une piste de recherche pertinente pour des travaux futurs.

Au-delà de ces mesures d'urgence, les résultats obtenus dans cette thèse montrent que le biofiltre mature doit être considéré comme un système dynamique dans lequel la birnessite évolue et se transforme au cours du temps. Il apparaît donc important de mieux comprendre les mécanismes prédominants menant à la formation de la birnessite d'origine biologique, ainsi que les conditions permettant de stimuler sa production. Ces informations permettraient (i) de réduire la période de démarrage des biofiltres et (ii) de disposer d'un levier d'action à long terme pour maintenir les capacités de régénération du média filtrant et la stabilité des performances du procédé.

RÉFÉRENCES

Abu Hasan, H., Sheikh Abdullah, S. R., Tan Kofli, N., & Kamarudin, S. K. (2012). Effective microbes for simultaneous bio-oxidation of ammonia and manganese in biological aerated filter system. *Bioresource Technology*, *124*, 355-363. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.08.055

Abu Hasan, H., Sheikh Abdullah, S. R., Tan Kofli, N., & Yeoh, S. J. (2016). Interaction of environmental factors on simultaneous biosorption of lead and manganese ions by locally isolated Bacillus cereus. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *37*, 295-305. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.03.038

Al-Dhabi, N. A., Esmail, G. A., & Valan Arasu, M. (2021). Effective degradation of tetracycline by manganese peroxidase producing Bacillus velezensis strain Al-Dhabi 140 from Saudi Arabia using fibrous-bed reactor. *Chemosphere*, *268*, 128726. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128726

Albers, C., Ellegaard-Jensen, L., Harder, C., Rosendahl, S., Knudsen, B., Ekelund, F., & Aamand, J. (2014). Groundwater Chemistry Determines the Prokaryotic Community Structure of Waterworks Sand Filters. *Environmental Science & Technology*, *49*. https://doi.org/10.1021/es5046452

Allard, S., Gutierrez, L., Fontaine, C., Croue, J. P., & Gallard, H. (2017). Organic matter interactions with natural manganese oxide and synthetic birnessite. *Sci Total Environ*, *583*, 487-495. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.120

Almquist, C., Krekeler, M., & Jiang, L. (2014). An investigation on the structure and catalytic activity of cryptomelane-type manganese oxide materials prepared by different synthesis routes. *Chemical Engineering Journal*, *252*, 249-262. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.102

Altschul, S. F., Gish, W., Miller, W., Myers, E. W., & Lipman, D. J. (1990). Basic local alignment search tool. *Journal of Molecular Biology*, *215*(3), 403-410. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0022-2836(05)80360-2

Amaral, C. D. B., Amais, R. S., Fialho, L. L., Schiavo, D., Amorim, T., Nogueira, A. R. A., Rocha, F. R. P., & Nóbrega, J. A. (2015). A novel strategy to determine As, Cr, Hg and V in drinking water by ICP-MS/MS [10.1039/C4AY02811B]. *Analytical Methods*, *7*(3), 1215-1220. https://doi.org/10.1039/C4AY02811B

American Public Health Association, A. W. W. A., Water Environment Federation. (2023). *Standard methods for the examination of water and wastewater* (L. L. Bridgewater, R. B. Baird, A. D. Eaton, E. W. Rice, A. American Public Health, A. American Water Works, & F. Water Environment, Eds. 24rd edition ed.). American Public Health Association.

Amini, N., Papineau, I., Storck, V., Bérubé, P. R., Mohseni, M., & Barbeau, B. (2018). Long-term performance of biological ion exchange for the removal of natural organic matter and ammonia from surface waters. *Water Research*, *146*, 1-9. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.07.057

An, Q., Jin, L., Deng, S., Li, Z., & Zhang, C. (2021). Removal of Mn(II) by a nitrifying bacterium Acinetobacter sp. AL-6: Efficiency And Mechanisms. *Environmental Science and Pollution Research*. https://doi.org/10.1007/s11356-021-12764-6

Andersson, A., Laurent, P., Kihn, A., Prévost, M., & Servais, P. (2001). Impact of temperature on nitrification in biological activated carbon (BAC) filters used for drinking water treatment. *Water Research*, *35*(12), 2923-2934. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00579-0

ANSES. (2016). *Avis de l'ANSES relatif à la révision de la limite de qualité pour le manganèse dans les eaux destinées à la consommation humaine*. https://www.anses.fr/en/system/files/EAUX2016SA0203.pdf

Araya-Obando, J. A., Rietveld, L. C., Quesada-González, A., Caballero-Chavarría, A., Pacini, V., & Romero-Esquivel, L. G. (2021). Start-up of bench-scale biofilters for manganese removal under tropical conditions: a comparative study using virgin pumice, silica sand, and anthracite filter media [10.1039/D1EW00093D]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, *7*(8), 1504-1515. https://doi.org/10.1039/D1EW00093D

Arora, H., Peldszus, S., Lamba-Rautapuro, N., Slawson, R., Kendall, B., & Huck, P. M. (2025). Evaluating manganese removal in groundwater using pilot scale biofilters: The role of filter media characteristics during start-up. *Water Research*, *268*, 122711. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2024.122711

Augère, B., & Peycru, P. (2014). *Biologie : tout-en-un BCPST 2e année / B. Augère, J.-F. Beaux, F. Cariou... [et al.] ; sous la direction de P. Peycru, D. Grandperrin et C. Perrier* ([Nouvelle édition] ed.). Dunod.

Bai, Y., Su, J., Ali, A., Chang, Q., Gao, Z., Wang, Y., & Liu, Y. (2022). Insights into the mechanism of Mn(II)-based autotrophic denitrification: Performance, genomic, and metabonomics. *Science of The Total Environment*, *810*, 151185. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151185

Bai, Y., Yang, T., Liang, J., & Qu, J. (2016). The role of biogenic Fe-Mn oxides formed in situ for arsenic oxidation and adsorption in aquatic ecosystems. *Water Research*, *98*, 119-127. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.03.068

Banh, A., Chavez, V., Doi, J., Nguyen, A., Hernandez, S., Ha, V., Jimenez, P., Espinoza, F., & Johnson, H. A. (2013). Manganese (Mn) oxidation increases intracellular Mn in *Pseudomonas putida* GB-1. *PLOS ONE*, *8*(10), e77835. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0077835

Bargar, J. R., Fuller, C. C., Marcus, M. A., Brearley, A. J., Perez De la Rosa, M., Webb, S. M., & Caldwell, W. A. (2009). Structural characterization of terrestrial microbial Mn oxides from Pinal Creek, AZ. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *73*(4), 889-910. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.10.036

Bargar, J. R., Webb, S. M., & Tebo, B. M. (2005). EXAFS, XANES and in-situ SRXRD characterization of biogenic manganese oxides produced in sea water. *Physica Scripta*, 888. https://doi.org/10.1238/physica.topical.115a00888

Bartow, E., & Bailey, W. T. (1927). Manganese in Iowa City Waters. *Proceedings of the Iowa Academy of Science*, *34*(1), 191-195.

Bierkens, M. F. P., & Wada, Y. (2019). Non-renewable groundwater use and groundwater depletion: a review. *Environmental Research Letters*, *14*(6), 063002. https://doi.org/10.1088/1748-9326/ab1a5f

Birkner, N., & Navrotsky, A. (2017). Thermodynamics of manganese oxides: Sodium, potassium, and calcium birnessite and cryptomelane. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *114*(7), E1046-E1053. https://doi.org/10.1073/pnas.1620427114

BNQ. (2023). *Fiche d'information technique : Technologie FERAZUR® – MANGAZUR®* [FTEP-VWS-EQPC-01VA](Technologies de traitement de l'eau potable, Issue. https://bnq.qc.ca/documents/nc/fr_ftep_vws_eqpc_01va_1.pdf

Boersma, A. S., Haukelidsaeter, S., Kirwan, L., Corbetta, A., Vos, L., Lenstra, W. K., Schoonenberg, F., Borger, K., van der Wielen, P. W. J. J., van Kessel, M. A. H. J., Slomp, C. P., & Lücker, S. (2025). Influence of filter backwashing on iron, manganese, and ammonium removal in dual-media rapid sand filters used for drinking water production. *Water Research*, *270*, 122809. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2024.122809

Bouchard, M., F., Sauvé, S., Barbeau, B., Legrand, M., Brodeur, M.-È., Bouffard, T., Limoges, E., Bellinger, D., C., & Mergler, D. (2011). Intellectual Impairment in School-Age Children Exposed to Manganese from Drinking Water. *Environmental Health Perspectives*, *119*(1), 138-143. https://doi.org/10.1289/ehp.1002321

Bouchard, M. F., Surette, C., Cormier, P., & Foucher, D. (2018). Low level exposure to manganese from drinking water and cognition in school-age children. *NeuroToxicology*, *64*, 110-117. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.neuro.2017.07.024

Boulos, L., Prévost, M., Barbeau, B., Coallier, J., & Desjardins, R. (1999). LIVE/DEAD BacLight : application of a new rapid staining method for direct enumeration of viable and total bacteria in drinking water. *J Microbiol Methods*, *37*(1), 77-86. https://doi.org/10.1016/s0167-7012(99)00048-2

Breda, I. L., Ramsay, L., & Roslev, P. (2017). Manganese oxidation and bacterial diversity on different filter media coatings during the start-up of drinking water biofilters. *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua*, *66*(8), 641-650. https://doi.org/10.2166/aqua.2017.084

Breda, I. L., Ramsay, L., & Søborg, D. A. (2016). The role of backwash in start-up of full-scale drinking water biofilters. *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua*, *65*(3), 234-243. https://doi.org/10.2166/aqua.2016.093

Breda, I. L., Ramsay, L., Søborg, D. A., Dimitrova, R., & Roslev, P. (2019). Manganese removal processes at 10 groundwater fed full-scale drinking water treatment plants. *Water Quality Research Journal*, *54*(4), 326-337. https://doi.org/10.2166/wqrj.2019.006

Breda, I. L., Søborg, D. A., Ramsay, L., & Roslev, P. (2019). Manganese removal processes during start-up of inoculated and non-inoculated drinking water biofilters. *Water Quality Research Journal*, *54*(1), 47-56. https://doi.org/10.2166/wqrj.2018.016

Brown, M. B., & Forsythe, A. B. (1974). Robust tests for the equality of variances. *Journal of the American Statistical Association*, *69*(346), 364-367.

Bruins, J., Vries, D., Petrusevski, B., Slokar, Y., & Kennedy, M. (2014). Assessment of manganese removal from over 100 groundwater treatment plants. *Aqua*, *63*, 268. https://doi.org/10.2166/aqua.2013.086

Bruins, J. H., Petrusevski, B., Slokar, Y. M., Huysman, K., Joris, K., Kruithof, J. C., & Kennedy, M. D. (2015a). Biological and physico-chemical formation of Birnessite during the ripening of manganese removal filters. *Water Research*, *69*, 154-161. https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.11.019

Bruins, J. H., Petrusevski, B., Slokar, Y. M., Huysman, K., Joris, K., Kruithof, J. C., & Kennedy, M. D. (2015b). Reduction of ripening time of full-scale manganese removal filters with manganese oxide-coated media. *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua*, *64*(4), 434-441. https://doi.org/10.2166/aqua.2015.117

Bruins, J. H., Petrusevski, B., Slokar, Y. M., Kruithof, J. C., & Kennedy, M. D. (2015). Manganese removal from groundwater: characterization of filter media coating. *Desalination and Water Treatment*, *55*(7), 1851-1863. https://doi.org/10.1080/19443994.2014.927802

Buliauskaitė, R., Wilfert, P., Suresh Kumar, P., de Vet, W. W. J. M., Witkamp, G.-J., Korving, L., & van Loosdrecht, M. C. M. (2020). Biogenic iron oxides for phosphate removal. *Environmental Technology*, *41*(2), 260-266. https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1496147

Burger, M. S., Mercer, S. S., Shupe, G. D., & Gagnon, G. A. (2008). Manganese removal during bench-scale biofiltration. *Water Research*, *42*(19), 4733-4742. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135408003564

Butler, A., & Homann, V. V. (2011). Metals, Acquisition by Marine Bacteria. In J. Reitner & V. Thiel (Eds.), *Encyclopedia of Geobiology* (pp. 565-568). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-9212-1_185

Butterfield, C., Soldatova, A., Lee, S.-W., Spiro, T., & Tebo, B. (2013). Mn(II, III) oxidation and MnO2 mineralization by an expressed bacterial multicopper oxidase. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, *110*. https://doi.org/10.1073/pnas.1303677110

Butterfield, C. N., Tao, L., Chacón, K. N., Spiro, T. G., Blackburn, N. J., Casey, W. H., Britt, R. D., & Tebo, B. M. (2015). Multicopper manganese oxidase accessory proteins bind Cu and heme. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Proteins and Proteomics*, *1854*(12), 1853-1859. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.bbapap.2015.08.012

Butterfield, C. N., & Tebo, B. M. (2017). Substrate specificity and copper loading of the manganese-oxidizing multicopper oxidase Mnx from Bacillus sp. PL-12. *Metallomics*, *9*(2), 183-191. https://doi.org/10.1039/c6mt00239k

Cai, Y., Yang, K., Qiu, C., Bi, Y., Tian, B., & Bi, X. (2023). A Review of Manganese-Oxidizing Bacteria (MnOB): Applications, Future Concerns, and Challenges. *Int J Environ Res Public Health*, *20*(2). https://doi.org/10.3390/ijerph20021272

Cai, Y. a., Li, D., Liang, Y., Luo, Y., Zeng, H., & Zhang, J. (2015). Effective start-up biofiltration method for Fe, Mn, and ammonia removal and bacterial community analysis. *Bioresource Technology*, *176*, 149-155. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.11.025

Cai, Y. a., Li, D., Liang, Y., Zeng, H., & Zhang, J. (2016). Operational parameters required for the start-up process of a biofilter to remove Fe, Mn, and NH3-N from low-temperature groundwater. *Desalination and Water Treatment*, *57*(8), 3588-3596. https://doi.org/https://doi.org/10.1080/19443994.2014.986203

Calderón-Tovar, I. L., Rietveld, L. C., Araya-Obando, J. A., Quesada-González, A., Caballero-Chavarría, A., & Romero-Esquivel, L. G. (2020). Autochthonous tropical groundwater bacteria involved in manganese(ii) oxidation and removal [10.1039/D0EW00704H]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, *6*(11), 3132-3141. https://doi.org/10.1039/D0EW00704H

Cartier, C., Laroche, L., Deshommes, E., Nour, S., Richard, G., Edwards, M., & Prévost, M. (2011). Investigating dissolved lead at the tap using various sampling protocols. *Journal AWWA*, *103*(3), 55-67. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.2011.tb11420.x

Cerrato, J. M., Falkinham, J. O., Dietrich, A. M., Knocke, W. R., McKinney, C. W., & Pruden, A. (2010). Manganese-oxidizing and -reducing microorganisms isolated from biofilms in chlorinated drinking water systems. *Water Research*, *44*(13), 3935-3945. https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.04.037

Cerrato, J. M., Hochella, M. F., Jr., Knocke, W. R., Dietrich, A. M., & Cromer, T. F. (2010). Use of XPS to Identify the Oxidation State of Mn in Solid Surfaces of Filtration Media Oxide Samples from Drinking Water Treatment Plants. *Environmental Science & Technology*, *44*(15), 5881-5886. https://doi.org/10.1021/es100547q

Chao, T. T. (1972). Selective Dissolution of Manganese Oxides from Soils and Sediments with Acidified Hydroxylamine Hydrochloride. *Soil Science Society of America Journal*, *36*(5), 764-768. https://doi.org/https://doi.org/10.2136/sssaj1972.03615995003600050024x

Chaput, D., Fowler, A., Seo, O., Duhn, K., Hansel, C., & Santelli, C. (2019). Mn oxide formation by phototrophs: Spatial and temporal patterns, with evidence of an enzymatic superoxide-mediated pathway. *Scientific Reports*, *9*. https://doi.org/10.1038/s41598-019-54403-8

Cheng, Q., Nengzi, L., Bao, L., Huang, Y., Liu, S., Cheng, X., Li, B., & Zhang, J. (2017). Distribution and genetic diversity of microbial populations in the pilot-scale biofilter for simultaneous removal of ammonia, iron and manganese from real groundwater. *Chemosphere*, *182*, 450-457. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.075

Cheng, Q., Nengzi, L., Xu, D., Guo, J., & Yu, J. (2016). Influence of nitrite on the removal of Mn(II) using pilot-scale biofilters. *Journal of Water Reuse and Desalination*, *7*(3), 264-271. https://doi.org/10.2166/wrd.2016.210

Cheng, Y., Zhang, S., Huang, T., & Ye, L. (2019). Arsenite removal from groundwater by ironmanganese oxides filter media: Behavior and mechanism. *Water Environment Research*, *91*(6), 536-545.

Cheng, Y., Zhang, Y., Xiong, W., & Huang, T. (2021). Simultaneous removal of tetracycline and manganese (II) ions from groundwater using manganese oxide filters: Efficiency and mechanisms. *Journal of Water Process Engineering*, *42*, 102158. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102158

Cholet, F., Vignola, M., Quinn, D., Ijaz, U. Z., Sloan, W. T., & Smith, C. J. (2025). Microbial ecology of drinking water biofiltration based on 16S rRNA sequencing: A meta-analysis. *Water Research*, *281*, 123684. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2025.123684

Conseil de l'Union Européenne. (1998). *Directive 98/83/CE du Conseil du 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine*. https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSLEG:1998L0083:20090807:FR:PDF

Corbera-Rubio, F., Laureni, M., Koudijs, N., Müller, S., van Alen, T., Schoonenberg, F., Lücker, S., Pabst, M., van Loosdrecht, M. C. M., & van Halem, D. (2023). Meta-omics profiling of full-scale groundwater rapid sand filters explains stratification of iron, ammonium and manganese removals. *Water Research*, *233*, 119805. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.119805

Cristiano, E., Hu, Y.-J., Sigfried, M., Kaplan, D., & Nitsche, H. (2011). A Comparison of Point of Zero Charge Measurement Methodology. *Clays and Clay Minerals*, *59*(2), 107-115. https://doi.org/10.1346/CCMN.2011.0590201

Dangeti, S., McBeth, J. M., Roshani, B., Vyskocil, J. M., Rindall, B., & Chang, W. (2020). Microbial communities and biogenic Mn-oxides in an on-site biofiltration system for cold Fe-(II)- and Mn(II)-rich groundwater treatment. *Science of The Total Environment*, *710*, 136386. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136386

Dangeti, S., Roshani, B., Rindall, B., McBeth, J. M., & Chang, W. (2017). Biofiltration field study for cold Fe(II)- and Mn(II)-rich groundwater: accelerated Mn(II) removal kinetics and cold-adapted Mn(II)-oxidizing microbial populations. *Water Quality Research Journal*, *52*(4), 229-242. https://doi.org/10.2166/wqrj.2017.006

Das, R., Liang, Z., Li, G., & An, T. (2020). A non-blue laccase of Bacillus sp. GZB displays manganese-oxidase activity: A study of laccase characterization, Mn(II) oxidation and prediction of Mn(II) oxidation mechanism. *Chemosphere*, *252*, 126619. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126619

Dashtban Kenari, S. L., & Barbeau, B. (2014). Pyrolucite fluidized-bed reactor (PFBR): A robust and compact process for removing manganese from groundwater. *Water Research*, *49*, 475-483. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.10.033

Dashtban Kenari, S. L., & Barbeau, B. (2017). Integrated pyrolucite fluidized bed-membrane hybrid process for improved iron and manganese control in drinking water. *Water Research*, *113*, 50-61. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.01.053

Davies, S. H. R., & Morgan, J. J. (1989). Manganese(II) oxidation kinetics on metal oxide surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, *129*(1), 63-77. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0021-9797(89)90416-5

de Vet, W. W. J. M., Kleerebezem, R., van der Wielen, P. W. J. J., Rietveld, L. C., & van Loosdrecht, M. C. M. (2011). Assessment of nitrification in groundwater filters for drinking water production by qPCR and activity measurement. *Water Research*, *45*(13), 4008-4018. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.05.005

de Vet, W. W. J. M., Rietveld, L. C., & van Loosdrecht, M. C. M. (2009). Influence of iron on nitrification in full-scale drinking water trickling filters. *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua*, *58*(4), 247-256. https://doi.org/10.2166/aqua.2009.115

Degrémont. (2016). *Mémento technique de l'eau* (11e édition ed.). Degrémont. https://www.suezwaterhandbook.com

Delgado, J. M. P. Q. (2007). Longitudinal and Transverse Dispersion in Porous Media. *Chemical Engineering Research and Design*, *85*(9), 1245-1252. https://doi.org/https://doi.org/10.1205/cherd07017

Di Battista, V., Smillovich, J., & Hausladen, D. (2024). Assessment of the suitability of greensand filtration for Mn removal for private wells. *Canadian Journal of Civil Engineering*, *51*(10), 1190-1195. https://doi.org/10.1139/cjce-2023-0560

DiChristina, T. J., Moore, C. M., & Haller, C. A. (2002). Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction by Shewanella putrefaciens requires ferE, a homolog of the pulE (gspE) type II protein secretion gene. *J Bacteriol*, *184*(1), 142-151. https://doi.org/10.1128/jb.184.1.142-151.2002

Diem, D., & Stumm, W. (1984). Is dissolved Mn2+ being oxidized by O2 in absence of Mn-bacteria or surface catalysts? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *48*(7), 1571-1573. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90413-7

Dion, L.-A., Saint-Amour, D., Sauvé, S., Barbeau, B., Mergler, D., & Bouchard, M. F. (2018). Changes in water manganese levels and longitudinal assessment of intellectual function in children exposed through drinking water. *NeuroToxicology*, *64*, 118-125. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.neuro.2017.08.015

DuBois, M., Gilles, K. A., Hamilton, J. K., Rebers, P. A., & Smith, F. (1956). Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances. *Analytical Chemistry*, *28*(3), 350-356. https://doi.org/10.1021/ac60111a017

Duckworth, O. W., Bargar, J. R., & Sposito, G. (2009). Coupled biogeochemical cycling of iron and manganese as mediated by microbial siderophores. *BioMetals*, *22*(4), 605-613. https://doi.org/10.1007/s10534-009-9220-9

Ducret, J., & Barbeau, B. (2024a). Modeling Mn(II) autocatalytic sorption on MnOx-coated filtration media. *Journal of Water Process Engineering*, *62*, 105408. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.105408

Ducret, J., & Barbeau, B. (2024b). A revised digestion method to characterize manganese content in solids. *MethodsX*, *12*, 102731. https://doi.org/10.1016/j.mex.2024.102731

Ducret, J., Manceau, A., Lacroix, C., Ménard, D., Dejoie, C., & Barbeau, B. (2025). Role of biofilm during groundwater biofiltration of manganese. *Scientific Reports*, *15*(1), 41330. https://doi.org/10.1038/s41598-025-25228-5

Dwivedi, P. N., & Upadhyay, S. N. (1977). Particle-Fluid Mass Transfer in Fixed and Fluidized Beds. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, *16*(2), 157-165. https://doi.org/10.1021/i260062a001

Earle, M., Stoddart, A., & Gagnon, G. (2023). Raw water biofiltration for surface water manganese control. *Scientific Reports*, *13*. https://doi.org/10.1038/s41598-023-36348-1

Earle, M. R., Breda, I. L., Stoddart, A. K., & Gagnon, G. A. (2021). Predicting manganese and iron precipitation in drinking water biofilters. *AWWA Water Science*, *3*(1), e1216. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/aws2.1216

Elhadidy, A. M., Van Dyke, M. I., Chen, F., Peldszus, S., & Huck, P. M. (2017). Development and application of an improved protocol to characterize biofilms in biologically active drinking water filters [10.1039/C6EW00279J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, *3*(2), 249-261. https://doi.org/10.1039/C6EW00279J

Emerson, D., & De Vet, W. (2015). The Role of FeOB in Engineered Water Ecosystems: A Review. *Journal AWWA*, *107*(1), E47-E57. https://doi.org/https://doi.org/10.5942/jawwa.2015.107.0004

Emerson, D., Fleming, E., & McBeth, J. (2010). Iron-Oxidizing Bacteria: An Environmental and Genomic Perspective. *Annual review of microbiology*, *64*, 561-583. https://doi.org/10.1146/annurev.micro.112408.134208

Environment, & Climate Change, C. (2025). Groundwater sources – Water overview. https://www.canada.ca/en/environment-climate-change/services/water-overview/sources/groundwater.html

Etcheberry, T., Peyre Lavigne, M., Trias, R., Brunner, S., Torres Zuluaga, J., Di Gioia, L., & Paul, E. (2021). Start-up strategies for nitrification and manganese oxidation on a single stage RSF for drinking water production. *Water Supply*, *22*(2), 2243-2256. https://doi.org/10.2166/ws.2021.369

Fadely, E., Gehin, G., Bone, S., Webb, S., Morales, V., & Peña, J. (2025). Enhanced Manganese Oxidation at the Biofilm–Fluid Interface Drives Pore-Scale Patterns in Mineral Precipitation. *Environmental Science & Technology*, *60*. https://doi.org/10.1021/acs.est.5c11326

Ferguson, G., McIntosh, J. C., Warr, O., Sherwood Lollar, B., Ballentine, C. J., Famiglietti, J. S., Kim, J.-H., Michalski, J. R., Mustard, J. F., Tarnas, J., & McDonnell, J. J. (2021). Crustal Groundwater Volumes Greater Than Previously Thought. *Geophysical Research Letters*, *48*(16), e2021GL093549. https://doi.org/https://doi.org/10.1029/2021GL093549

Fitch, A., Dejoie, C., Covacci, E., Confalonieri, G., Grendal, O., Claustre, L., Guillou, P., Kieffer, J., de Nolf, W., Petitdemange, S., Ruat, M., & Watier, Y. (2023). ID22 - the high-resolution powder-diffraction beamline at ESRF. *Journal of synchrotron radiation*, *30*(5), 1003-1012. https://doi.org/doi:10.1107/S1600577523004915

Food, & Agriculture Organization of the United, N. (2024). AQUASTAT – Portail de données sur l'eau et l'irrigation. https://data.apps.fao.org/aquastat/?lang=fr

Francis, C., & Tebo, B. (2001). cumA Multicopper Oxidase Genes from Diverse Mn(II)-Oxidizing and Non-Mn(II)-Oxidizing Pseudomonas Strains. *Applied and Environmental Microbiology*, *67*, 4272-4278. https://doi.org/10.1128/AEM.67.9.4272-4278.2001

Fritsch, S., Post, J. E., & Navrotsky, A. (1997). Energetics of low-temperature polymorphs of manganese dioxide and oxyhydroxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *61*(13), 2613-2616. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00121-X

Gao, T., Shen, Y., Jia, Z., Qiu, G., Liu, F., Zhang, Y., Feng, X., & Cai, C. (2015). Interaction mechanisms and kinetics of ferrous ion and hexagonal birnessite in aqueous systems. *Geochemical Transactions*, *16*(1), 16. https://doi.org/10.1186/s12932-015-0031-3

Gerencser, V. F., & Weaver, R. H. (1959). A new technique for the use of sodium azide (hydrazoic acid) as an inhibitive agent. *Appl Microbiol*, *7*(2), 113-115. https://doi.org/10.1128/am.7.2.113-115.1959

Gerke, T. L., Little, B. J., & Barry Maynard, J. (2016). Manganese deposition in drinking water distribution systems. *Science of The Total Environment*, *541*, 184-193. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.054

Gescher, J., & Kappler, A. (2013). *Microbial metal respiration : from geochemistry to potential applications*. Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-642-32867-1

Ghiorse, W. C., & Hirsch, P. (1979). An ultrastructural study of iron and manganese deposition associated with extracellular polymers of pedomicrobium-like budding bacteria. *Archives of Microbiology*, *123*(3), 213-226. https://doi.org/10.1007/BF00406653

Gleeson, T., Befus, K. M., Jasechko, S., Luijendijk, E., & Cardenas, M. B. (2016). The global volume and distribution of modern groundwater. *Nature Geoscience*, *9*(2), 161-167. https://doi.org/10.1038/ngeo2590

Gounot, A.-M. (1994). Microbial oxidation and reduction of manganese: Consequences in groundwater and applications. *FEMS Microbiology Reviews*, *14*(4), 339-349. https://doi.org/10.1111/j.1574-6976.1994.tb00108.x

Gouvernement du Québec. (2024). *Règlement sur la qualité de l'eau potable – Norme sur le manganèse*. https://www.environnement.gouv.qc.ca/eau/potable/brochure/annexe.htm

Gouzinis, A., Kosmidis, N., Vayenas, D. V., & Lyberatos, G. (1998). Removal of Mn and simultaneous removal of NH3, Fe and Mn from potable water using a trickling filter. *Water Research*, *32*(8), 2442-2450. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00471-5

Gülay, A., Çekiç, Y., Musovic, S., Albrechtsen, H.-J., & Smets, B. F. (2018). Diversity of Iron Oxidizers in Groundwater-Fed Rapid Sand Filters: Evidence of Fe(II)-Dependent Growth by Curvibacter and Undibacterium spp [Original Research]. *Frontiers in Microbiology*, *Volume 9 - 2018*. https://doi.org/10.3389/fmicb.2018.02808

Gülay, A., Musovic, S., Albrechtsen, H. J., & Smets, B. F. (2013). Neutrophilic iron-oxidizing bacteria: occurrence and relevance in biological drinking water treatment. *Water Supply*, *13*(5), 1295-1301. https://doi.org/10.2166/ws.2013.113

Hallajiqomi, M., & Eisazadeh, H. (2017). Adsorption of manganese ion using polyaniline and it's nanocomposite: Kinetics and isotherm studies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *55*, 191-197. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.06.045

Hansel, C. M. (2017). Chapter Two - Manganese in Marine Microbiology. In R. K. Poole (Ed.), *Advances in Microbial Physiology* (Vol. 70, pp. 37-83). Academic Press. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/bs.ampbs.2017.01.005

Harrington, J. M., Parker, D. L., Bargar, J. R., Jarzecki, A. A., Tebo, B. M., Sposito, G., & Duckworth, O. W. (2012). Structural dependence of Mn complexation by siderophores: Donor group dependence on complex stability and reactivity. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *88*, 106-119. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.04.006

Hatat-Fraile, M. M., & Barbeau, B. (2019). Performance of colorimetric methods for the analysis of low levels of manganese in water. *Talanta*, *194*, 786-794. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.11.003

Haukelidsaeter, S., Boersma, A., Piso, L., Lenstra, W., van Helmond, N., Schoonenberg, F., Pol, E., Colocho Hurtarte, L., van der Wielen, P., Behrends, T., Kessel, M., Lücker, S., & Slomp, C. P. (2024). Efficient chemical and microbial removal of iron and manganese in a rapid sand filter and impact of regular backwash. *Applied Geochemistry*, *162*, 105904. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2024.105904

Haukelidsaeter, S., Boersma, A. S., Behrends, T., Lenstra, W. K., van Helmond, N., Piso, L., Schoonenberg, F., van der Wielen, P., van Kessel, M., Lücker, S., & Slomp, C. P. (2025). Inoculation Improves Microbial Manganese Removal during the Start-Up of Rapid Sand Filters. *ACS ES T Water*, *5*(5), 2479-2489. https://doi.org/10.1021/acsestwater.5c00050

Haukelidsaeter, S., Boersma, A. S., Kirwan, L., Corbetta, A., Gorres, I. D., Lenstra, W. K., Schoonenberg, F. K., Borger, K., Vos, L., van der Wielen, P. W. J. J., van Kessel, M. A. H. J., Lücker, S., & Slomp, C. P. (2023). Influence of filter age on Fe, Mn and NH4+ removal in dual media rapid sand filters used for drinking water production. *Water Research*, *242*, 120184. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.120184

Hem, J. D. (1978). Redox processes at surfaces of manganese oxide and their effects on aqueous metal ions. *Chemical Geology*, *21*(3), 199-218. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0009-2541(78)90045-1

Hem, J. D., & Lind, C. J. (1983). Nonequilibrium models for predicting forms of precipitated manganese oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *47*(11), 2037-2046. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0016-7037(83)90219-3

Hendricks, D. W. (2006). *Water treatment unit processes : physical and chemical*. CRC Taylor & Francis.

Henkel, J. V., Vogts, A., Werner, J., Neu, T. R., Spröer, C., Bunk, B., & Schulz-Vogt, H. N. (2021). Candidatus Sulfurimonas marisnigri sp. nov. and Candidatus Sulfurimonas baltica sp. nov., thiotrophic manganese oxide reducing chemolithoautotrophs of the class Campylobacteria isolated from the pelagic redoxclines of the Black Sea and the Baltic Sea. *Systematic and Applied Microbiology*, *44*(1), 126155. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.syapm.2020.126155

Hétu, M.-È. (2025). Des avis d'ébullition inutiles contre le manganèse. *La Presse*. https://www.lapresse.ca/actualites/environnement/aqueducs-prives-abandonnes/eau-noire-et-reseaux-delabres/2025-06-30/des-avis-d-ebullition-inutiles-contre-le-manganese.php

Hill, A. S., & Lemieux, F. (2022). Beware of Legacy Manganese Issues in Distribution Systems. *Opflow*, *48*(1), 16-21. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/opfl.1633

Holm, S. (1979). A Simple Sequentially Rejective Multiple Test Procedure. *Scandinavian Journal of Statistics*, *6*(2), 65-70. http://www.jstor.org/stable/4615733

Houk, R. S. (1986). Mass spectrometry of inductively coupled plasmas. *Analytical Chemistry*, *58*(1), 97A-105A. https://doi.org/10.1021/ac00292a003

Hu, J., Dong, H., Xu, Q., Ling, W., Qu, J., & Qiang, Z. (2018). Impacts of water quality on the corrosion of cast iron pipes for water distribution and proposed source water switch strategy. *Water Research*, *129*, 428-435. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.10.065

Huang, J., Jones, A., Waite, T. D., Chen, Y., Huang, X., Rosso, K. M., Kappler, A., Mansor, M., Tratnyek, P. G., & Zhang, H. (2021). Fe(II) Redox Chemistry in the Environment. *Chemical Reviews*, *121*(13), 8161-8233. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c01286

Huang, J., Zhang, Y., & Zhang, Y. (2021). Preparation and characterization of manganese oxides supported on functionalized halloysite nanotubes with enhanced catalytic oxidation for toluene. *Applied Clay Science*, *209*, 106147. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106147

Hummer, D. R., Golden, J. J., Hystad, G., Downs, R. T., Eleish, A., Liu, C., Ralph, J., Morrison, S. M., Meyer, M. B., & Hazen, R. M. (2022). Evidence for the oxidation of Earth's crust from the evolution of manganese minerals. *Nature Communications*, *13*(1), 960. https://doi.org/10.1038/s41467-022-28589-x

INSPQ. (2017). *Guide sanitaire sur le manganèse dans l'eau potable*. https://www.inspq.qc.ca/sites/default/files/publications/2637_guide_sanitaire_manganese_eau_potable.pdf

International Mineralogical, A. (2025). IMA List of Approved Mineral Names. *RRUFF Project*. https://rruff.info/ima/

Islam, A. A., Goodwill, J. E., Bouchard, R., Tobiason , J. E., & Knocke, W. R. (2010). Characterization of filter media MnOx(s) Surfaces and Mn removal capabilit. *American Water Works Association*, *102*(9), 71.

Jiang, L., Cheng, Y., Huang, T., Qumu, G., Shi, F., & Miao, A. (2023). Removal of manganese from water by modified groundwater plant sludge: Mechanism and application as filter media. *Journal of Water Process Engineering*, *51*, 103418. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103418

Jiang, S., Kim, D.-G., Kim, J., & Ko, S.-O. (2010). Characterization of the Biogenic Manganese Oxides Produced by Pseudomonas putida strain MnB1. *Environmental Engineering Research*, *15*(4), 183-190. https://doi.org/10.4491/eer.2010.15.4.183

Johnson Jena, E., Webb Samuel, M., Thomas, K., Ono, S., Kirschvink Joseph, L., & Fischer Woodward, W. (2013). Manganese-oxidizing photosynthesis before the rise of cyanobacteria. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *110*(28), 11238-11243. https://doi.org/10.1073/pnas.1305530110

Johnson, K., Purvis, G., Lopez-Capel, E., Peacock, C., Gray, N., Wagner, T., März, C., Bowen, L., Ojeda, J., Finlay, N., Robertson, S., Worrall, F., & Greenwell, C. (2015). Towards a mechanistic understanding of carbon stabilization in manganese oxides. *Nature Communications*, *6*(1), 7628. https://doi.org/10.1038/ncomms8628

Johnson, K. L., McCann, C. M., Wilkinson, J.-L., Jones, M., Tebo, B. M., West, M., Elgy, C., Clarke, C. E., Gowdy, C., & Hudson-Edwards, K. A. (2018). Dissolved Mn(III) in water treatment works: Prevalence and significance. *Water Research*, *140*, 181-190. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.04.038

Jones, M. R., Luther, G. W., Mucci, A., & Tebo, B. M. (2019). Concentrations of reactive Mn(III)-L and MnO2 in estuarine and marine waters determined using spectrophotometry and the leuco base, leucoberbelin blue. *Talanta*, *200*, 91-99. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.03.026

Jones, M. R., Oldham, V. E., Luther, G. W., Mucci, A., & Tebo, B. M. (2019). Distribution of desferrioxamine-B-extractable soluble manganese(III) and particulate MnO2 in the St. Lawrence Estuary, Canada. *Marine Chemistry*, *208*, 70-82. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.marchem.2018.11.005

Kan, C.-C., Aganon, M. C., Futalan, C. M., & Dalida, M. L. P. (2013). Adsorption of Mn2+ from aqueous solution using Fe and Mn oxide-coated sand. *Journal of Environmental Sciences*, *25*(7), 1483-1491. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1001-0742(12)60188-0

Kanaya, K., & Okayama, S. (1972). Penetration and energy-loss theory of electrons in solid targets. *Journal of Physics D: Applied Physics*, *5*(1), 43. https://doi.org/10.1088/0022-3727/5/1/308

Kanungo, S. B., Parida, K. M., & Sant, B. R. (1981). Studies on MnO2—III. The kinetics and the mechanism for the catalytic decomposition of H2O2 over different crystalline modifications of MnO2. *Electrochimica Acta*, *26*(8), 1157-1167. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0013-4686(81)85093-1

Katsoyiannis, I. A., & Zouboulis, A. I. (2004). Biological treatment of Mn(II) and Fe(II) containing groundwater: kinetic considerations and product characterization. *Water Research*, *38*(7), 1922-1932. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.01.014

Kazemi, M., & Falamaki, C. (2015). Study on the kinetics and mechanism of the catalytic oxidation reaction of Mn2+ using clinoptilolite supported δ-MnO2 nano-catalyst. *Process Safety and Environmental Protection*, *94*, 65-71. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.psep.2014.12.006

Keithley, A. E., Ryu, H., Gomez-Alvarez, V., Harmon, S., Bennett-Stamper, C., Williams, D., & Lytle, D. A. (2023). Comprehensive characterization of aerobic groundwater biotreatment media. *Water Research*, *230*, 119587. https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.119587

Keithley, S. E., & Kirisits, M. J. (2018). An improved protocol for extracting extracellular polymeric substances from granular filter media. *Water Research*, *129*, 419-427. https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.11.020

Kessick, M. A., & Morgan, J. J. (1975). Mechanism of autoxidation of manganese in aqueous solution. *Environmental Science & Technology*, *9*(2), 157-159. https://doi.org/10.1021/es60100a008

Kijima, N., Yasuda, H., Sato, T., & Yoshimura, Y. (2001). Preparation and Characterization of Open Tunnel Oxide α-MnO2 Precipitated by Ozone Oxidation. *Journal of Solid State Chemistry*, *159*(1), 94-102. https://doi.org/https://doi.org/10.1006/jssc.2001.9136

Kim, B., Lingappa, U. F., Magyar, J., Monteverde, D., Valentine, J. S., Cho, J., & Fischer, W. (2022). Challenges of Measuring Soluble Mn(III) Species in Natural Samples. *Molecules*, *27*(5).

Kim, S. S., Bargar, J. R., Nealson, K. H., Flood, B. E., Kirschvink, J. L., Raub, T. D., Tebo, B. M., & Villalobos, M. (2011). Searching for biosignatures using electron paramagnetic resonance (EPR) analysis of manganese oxides. *Astrobiology*, *11*(8), 775-786. https://doi.org/10.1089/ast.2011.0619

Kitchaev, D. A., Dacek, S. T., Sun, W., & Ceder, G. (2017). Thermodynamics of Phase Selection in MnO2 Framework Structures through Alkali Intercalation and Hydration. *Journal of the American Chemical Society*, *139*(7), 2672-2681. https://doi.org/10.1021/jacs.6b11301

Knocke, W. R., Occiano, S., & Hungate, R. (1990). *Removal of Soluble Manganese From Water by Oxide-Coated Filter Media* (0-89867-508-1). (American Water Works Association Research Foundation Report #90557, Issue.

Knocke, W. R., Occiano, S. C., & Hungate, R. (1991). Removal of soluble manganese by oxide-coated filter media: sorption rate and removal mechanism issues. *Journal American Water Works Association*, *83*, 64-69.

Kondakis, X. G., Makris, N., Leotsinidis, M., Prinou, M., & Papapetropoulos, T. (1989). Possible health effects of high manganese concentration in drinking water. *Arch Environ Health*, *44*(3), 175-178. https://doi.org/10.1080/00039896.1989.9935883

Kruisdijk, E., Corbera-Rubio, F., Müller, S., Schoonenberg, F., Laureni, M., Nijboer, M., & van Halem, D. (2026). pH-based control of NH4+ and Mn2+ oxidation sequence in low-oxygen groundwater filters. *Water Research*, *293*, 125436. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2026.125436

Kruisdijk, E., van Breukelen, B. M., & van Halem, D. (2024). Simulation of rapid sand filters to understand and design sequential iron and manganese removal using reactive transport modelling. *Water Research*, *267*, 122517. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2024.122517

Kullar, S. S., Shao, K., Surette, C., Foucher, D., Mergler, D., Cormier, P., Bellinger, D. C., Barbeau, B., Sauvé, S., & Bouchard, M. F. (2019). A benchmark concentration analysis for manganese in drinking water and IQ deficits in children. *Environ Int*, *130*, 104889. https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.05.083

Kvech, S., & Edwards, M. (2001). Role of Aluminosilicate deposits in Lead and Copper Corrosion. *Journal AWWA*, *93*(11), 104-112. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.2001.tb09339.x

Lacroix, C. (2010). *Propriétés magnétiques de nanoagrégats ferromagnétiques encastrés dans une épicouche semi-conductrice* (Publication Number phd) École Polytechnique de Montréal]. https://publications.polymtl.ca/307/

Lan, S., Qin, Z., Wang, X., Yan, Y., Tang, Y., Feng, X., & Zhang, Q. (2021). Kinetics of Mn(II) adsorption and catalytic oxidation on the surface of ferrihydrite. *Science of The Total Environment*, *791*, 148225. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148225

Lane, K., Trueman, B. F., Locsin, J., & Gagnon, G. A. (2020). Inorganic contaminants in Canadian First Nation community water systems. *Journal of Water and Health*, *18*(5), 728-740. https://doi.org/10.2166/wh.2020.185

Lanson, B., Drits, V. A., Feng, Q., & Manceau, A. (2002). Structure of synthetic Na-birnessite: Evidence for a triclinic one-layer unit cell. *American Mineralogist*, *87*(11-12), 1662-1671. https://doi.org/10.2138/am-2002-11-1215

Learman, D. R., Voelker, B. M., Madden, A. S., & Hansel, C. M. (2013). Constraints on superoxide mediated formation of manganese oxides. *Frontiers in Microbiology*, *4*. https://doi.org/10.3389/fmicb.2013.00262

Learman, D. R., Wankel, S. D., Webb, S. M., Martinez, N., Madden, A. S., & Hansel, C. M. (2011). Coupled biotic–abiotic Mn(II) oxidation pathway mediates the formation and structural evolution of biogenic Mn oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *75*(20), 6048-6063. https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.07.026

Lefkowitz, J. P., Rouff, A. A., & Elzinga, E. J. (2013). Influence of pH on the Reductive Transformation of Birnessite by Aqueous Mn(II). *Environmental Science & Technology*, *47*(18), 10364-10371. https://doi.org/10.1021/es402108d

Li, H., Santos, F., Butler, K., & Herndon, E. (2021). A Critical Review on the Multiple Roles of Manganese in Stabilizing and Destabilizing Soil Organic Matter. *Environmental Science & Technology*, *55*(18), 12136-12152. https://doi.org/10.1021/acs.est.1c00299

Li, Q., Guéguen, C., & Hausladen, D. M. (2025). Impact of Organic Carbon on Manganese Release, Colloid Formation, and Aggregation in Surface and Groundwater. *Environmental Science & Technology*, *59*(22), 11229-11238. https://doi.org/10.1021/acs.est.5c01284

Li, Q., & Hausladen, D. M. (2025). Impact of organic carbon-Mn oxide interactions on colloid stability and contaminant metals in aquatic environments. *Water Research*, *280*, 123445. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2025.123445

Li, Q., Shi, M., Liao, Q., Li, K., Huang, X., Sun, Z., Yang, W., Si, M., & Yang, Z. (2024). Molecular response to the influences of Cu(II) and Fe(III) on forming biogenic manganese oxides by Pseudomonas putida MnB1. *Journal of Hazardous Materials*, *477*, 135298. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.135298

Li, Q., Xie, L., Jiang, Y., Fortner, J. D., Yu, K., Liao, P., & Liu, C. (2019). Formation and stability of NOM-Mn(III) colloids in aquatic environments. *Water Research*, *149*, 190-201. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.10.094

Li, X.-k., Chu, Z.-r., Liu, Y.-j., Zhu, M.-t., Yang, L., & Zhang, J. (2013). Molecular characterization of microbial populations in full-scale biofilters treating iron, manganese and ammonia containing groundwater in Harbin, China. *Bioresource Technology*, *147*, 234-239. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.08.008

Lide, D. R. (1975). *CRC handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data* (R. C. Weast, Ed. 56. ed ed.). CRC Pr. https://books.google.ca/books/about/CRC_Handbook_of_Chemistry_and_Physics.html?id=q2qJId5TKOkC&redir_esc=y

Lin, H., Szeinbaum, N. H., DiChristina, T. J., & Taillefert, M. (2012). Microbial Mn(IV) reduction requires an initial one-electron reductive solubilization step. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *99*, 179-192. https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.09.020

Locsin, J. A., Hood, K. M., Doré, E., Trueman, B. F., & Gagnon, G. A. (2022). Colloidal lead in drinking water: Formation, occurrence, and characterization. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, *53*(1), 110-136. https://doi.org/10.1080/10643389.2022.2039549

Lucchini, R., Apostoli, P., Perrone, C., Placidi, D., Albini, E., Migliorati, P., Mergler, D., Sassine, M. P., Palmi, S., & Alessio, L. (1999). Long-term exposure to "low levels" of manganese oxides and neurofunctional changes in ferroalloy workers. *NeuroToxicology*, *20*(2-3), 287-297.

Luo, Y., Tan, W., Suib, S. L., Qiu, G., & Liu, F. (2020). Epitaxial growth mechanism of heterogeneous catalytic oxidation of Mn(II) on manganite under oxic conditions. *Chemical Geology*, *547*, 119670. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119670

Luther, G. W. (2010). The Role of One- and Two-Electron Transfer Reactions in Forming Thermodynamically Unstable Intermediates as Barriers in Multi-Electron Redox Reactions. *Aquatic Geochemistry*, *16*(3), 395-420. https://doi.org/10.1007/s10498-009-9082-3

Lytle, D. A., & Nadagouda, M. N. (2010). A comprehensive investigation of copper pitting corrosion in a drinking water distribution system. *Corrosion Science*, *52*(6), 1927-1938. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.02.013

Madani, K. (2026). *Global Water Bankruptcy: Living Beyond Our Hydrological Means in the Post-Crisis Era*.

Madison, A. S., Tebo, B. M., & Luther, G. W. (2011). Simultaneous determination of soluble manganese(III), manganese(II) and total manganese in natural (pore)waters. *Talanta*, *84*(2), 374-381. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.01.025

Madoni, P., D., D., N., F., A., C., & and Rossi, F. (2001). Spatial Distribution of Microorganisms and Measurements of Oxygen Uptake Rate and Ammonia Uptake Rate Activity in a Drinking Water Biofilter. *Environmental Technology*, *22*(4), 455-462. https://doi.org/10.1080/09593332208618275

Mäkelä, M., Hildén, K., & Lundell, T. (2010). Oxalate decarboxylase: Biotechnological update and prevalence of the enzyme in filamentous fungi. *Applied microbiology and biotechnology*, *87*, 801-814. https://doi.org/10.1007/s00253-010-2650-z

Manceau, A. (2011). Critical evaluation of the revised akdalaite model for ferrihydrite. *American Mineralogist*, *96*(4), 521-533. https://doi.org/10.2138/am.2011.3583

Manceau, A., Lanson, M., & Geoffroy, N. (2007). Natural speciation of Ni, Zn, Ba, and As in ferromanganese coatings on quartz using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *71*(1), 95-128. https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.08.036

Manceau, A., Liao, J., Li, Y., & Mathon, O. (2024). *XANES spectra of manganese references* (Version V1) [Dataset]. Recherche Data Gouv. https://doi.org/doi:10.57745/ZW6KTP

Manceau, A., Marcus, M. A., & Grangeon, S. (2012). Determination of Mn valence states in mixed-valent manganates by XANES spectroscopy. *American Mineralogist*, *97*(5-6), 816-827. https://doi.org/10.2138/am.2012.3903

Manceau, A., Marcus, M. A., Tamura, N., Proux, O., Geoffroy, N., & Lanson, B. (2004). Natural speciation of Zn at the micrometer scale in a clayey soil using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *68*(11), 2467-2483. https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.11.021

Marcus, M. A., Manceau, A., & Kersten, M. (2004). Mn, Fe, Zn and As speciation in a fast-growing ferromanganese marine nodule. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *68*(14), 3125-3136. https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.01.015

Margat, J., & van der Gun, J. (2013). *Groundwater around the World: A Geographic Synopsis*. https://doi.org/10.1201/b13977

Masse-Dufresne, J., Baudron, P., Barbecot, F., Patenaude, M., Pontoreau, C., Proteau-Bédard, F., Menou, M., Pasquier, P., Veuille, S., & Barbeau, B. (2019). Anthropic and Meteorological Controls on the Origin and Quality of Water at a Bank Filtration Site in Canada. *Water*, *11*(12).

Masuko, T., Minami, A., Iwasaki, N., Majima, T., Nishimura, S.-I., & Lee, Y. C. (2005). Carbohydrate analysis by a phenol–sulfuric acid method in microplate format. *Analytical Biochemistry*, *339*(1), 69-72. https://doi.org/10.1016/j.ab.2004.12.001

Maynard, J. B. (2010). The Chemistry of Manganese Ores through Time: A Signal of Increasing Diversity of Earth-Surface Environments. *Economic Geology*, *105*(3), 535-552. https://doi.org/10.2113/gsecongeo.105.3.535

McCormick, N. E., Earle, M., Ha, C., Hakes, L., Evans, A., Anderson, L., Stoddart, A. K., Langille, M. G. I., & Gagnon, G. A. (2021). Biological and physico-chemical mechanisms accelerating the acclimation of Mn-removing biofilters. *Water Research*, *207*, 117793. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117793

McCormick, N. E., Earle, M., Stoddart, A. K., Langille, M. G. I., & Gagnon, G. A. (2023). Understanding the impact of different source water types on the biofilm characteristics and

microbial communities of manganese removing biofilters. *Environmental Science: Water Research & Technology*, *9*(1), 48-61. https://doi.org/10.1039/D2EW00568A

McKee, K. P., Vance, C. C., & Karthikeyan, R. (2016). Biological manganese oxidation by Pseudomonas putida in trickling filters. *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng*, *51*(7), 523-535. https://doi.org/10.1080/10934529.2016.1141618

MELCCFP. (2020). *Guide de conception des petites installations de production d'eau potable*. Gouvernement du Québec. https://cdn-contenu.quebec.ca/cdn-contenu/environnement/eau-potable/installations-municipales/guide-conception-petites-installations-eau-potable.pdf

MELCCFP. (2023). *Réseau de suivi des eaux souterraines du Québec* (Données Québec. https://www.donneesquebec.ca/recherche/dataset/rsesq

MELCCFP. (2025). *Guide de conception des installations de production d'eau potable : Volume 1*. https://cdn-contenu.quebec.ca/cdn-contenu/environnement/eau-potable/installations-municipales/guide-conception-installations-production-eau-potable-volume-1.pdf

MELCCFP, Bolduc, A., Robert, C., Parent, I., Massicotte, A., & Ricard, L. (2016). *Bilan de la qualité de l'eau potable au Québec 2010-2014*. https://www.environnement.gouv.qc.ca/eau/potable/bilans/bilan-qualite2010-2014.pdf

Michel, F. M., Ehm, L., Antao, S. M., Lee, P. L., Chupas, P. J., Liu, G., Strongin, D. R., Schoonen, M. A. A., Phillips, B. L., & Parise, J. B. (2007). The Structure of Ferrihydrite, a Nanocrystalline Material. *Science*, *316*(5832), 1726-1729. https://doi.org/10.1126/science.1142525

Miller, A. Z., Dionísio, A., Sequeira Braga, M. A., Hernández-Mariné, M., Afonso, M. J., Muralha, V. S. F., Herrera, L. K., Raabe, J., Fernandez-Cortes, A., Cuezva, S., Hermosin, B., Sanchez-Moral, S., Chaminé, H., & Saiz-Jimenez, C. (2012). Biogenic Mn oxide minerals coating in a subsurface granite environment. *Chemical Geology*, *322-323*, 181-191. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.07.005

Minnesota Department of Health. (2018). *Manganese in Drinking Water*. https://www.health.state.mn.us/communities/environment/water/docs/contaminants/mangnsefctsht.pdf

Mohammed, R., El-Maghrabi, H. H., Younes, A. A., Farag, A. B., Mikhail, S., & Riad, M. (2017). SDS-goethite adsorbent material preparation, structural characterization and the kinetics of the manganese adsorption. *Journal of Molecular Liquids*, *231*, 499-508. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.02.041

Morgan, J. J., & Stumm, W. (1964). Colloid-chemical properties of manganese dioxide. *Journal of Colloid Science*, *19*(4), 347-359. https://doi.org/10.1016/0095-8522(64)90036-4

Mouchet, P. (1992). From Conventional to Biological Removal of Iron and Manganese in France. *Journal AWWA*, *84*(4), 158-167. https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1992.tb07342.x

Myers, C. R., & Nealson, K. H. (1988). Bacterial manganese reduction and growth with manganese oxide as the sole electron acceptor. *Science*, *240*(4857), 1319-1321. https://doi.org/10.1126/science.240.4857.1319

Nico, P. S., Anastasio, C., & Zasoski, R. J. (2002). Rapid photo-oxidation of Mn(II) mediated by humic substances. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *66*(23), 4047-4056. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)01001-3

Oldham, V. E., Mucci, A., Tebo, B. M., & Luther, G. W. (2017). Soluble Mn(III)–L complexes are abundant in oxygenated waters and stabilized by humic ligands. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *199*, 238-246. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.11.043

Oswald, K., Graf, J. S., Littmann, S., Tienken, D., Brand, A., Wehrli, B., Albertsen, M., Daims, H., Wagner, M., Kuypers, M. M. M., Schubert, C. J., & Milucka, J. (2017). Crenothrix are major methane consumers in stratified lakes. *The ISME Journal*, *11*(9), 2124-2140. https://doi.org/10.1038/ismej.2017.77

Oulhote, Y., Mergler, D., Barbeau, B., Bellinger, D. C., Bouffard, T., Brodeur, M., Saint-Amour, D., Legrand, M., Sauvé, S., & Bouchard, M. F. (2014). Neurobehavioral function in school-age children exposed to manganese in drinking water. *Environ Health Perspect*, *122*(12), 1343-1350. https://doi.org/10.1289/ehp.1307918

Outram, J. G., Couperthwaite, S. J., & Millar, G. J. (2016). Comparitve analysis of the physical, chemical and structural characteristics and performance of manganese greensands. *Journal of Water Process Engineering*, *13*, 16-26. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.07.006

Outram, J. G., Couperthwaite, S. J., & Millar, G. J. (2017). Ferrous poisoning of surface MnO2 during manganese greensand operation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *5*(3), 3033-3043. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.06.006

Páez, C. A., Liquet, D. Y., Calberg, C., Lambert, S. D., Willems, I., Germeau, A., Pirard, J.-P., & Heinrichs, B. (2011). Study of photocatalytic decomposition of hydrogen peroxide over ramsdellite-MnO2 by O2-pressure monitoring. *Catalysis Communications*, *15*(1), 132-136. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.08.025

Parada, A. E., Needham, D. M., & Fuhrman, J. A. (2016). Every base matters: assessing small subunit rRNA primers for marine microbiomes with mock communities, time series and global field samples. *Environmental Microbiology*, *18*(5), 1403-1414. https://doi.org/10.1111/1462-2920.13023

Parkhurst, D. L., & Appelo, C. A. J. (2021). *Description of input and examples for PHREEQC version 3: a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations* [Report](6-A43). (Techniques and Methods, Issue. U. S. G. Survey. https://pubs.usgs.gov/publication/tm6A43

Peycru, P. (2017). *Biologie : tout-en-un BCPST 1re année / [par] B. Augère, T. Darribère, J.-M. Dupin... [et al.] ; sous la direction de P. Peycru, D. Grandperrin et C. Perrier* (4e édition ed.). Dunod.

Pinheiro, J. C., & Bates, D. M. (2000). Linear Mixed-Effects Models: Basic Concepts and Examples. In J. C. Pinheiro & D. M. Bates (Eds.), *Mixed-Effects Models in Sand S-PLUS* (pp. 3-56). Springer New York. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-0318-1_1

Pitteloud, C., Nagao, M., Itoh, K., & Kanno, R. (2008). The structure of manganese dioxide and position of proton studied by neutron diffraction with isotopic substitution. *Journal of Solid State Chemistry*, *181*(3), 467-472. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.11.030

Post, J. E. (1999). Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *96*(7), 3447-3454. https://doi.org/10.1073/pnas.96.7.3447

Post, J. E., McKeown, D. A., & Heaney, P. J. (2021). Raman spectroscopy study of manganese oxides: Layer structures. *American Mineralogist*, *106*(3), 351-366. https://doi.org/10.2138/am-2021-7666

Post, J. E., & Veblen, D. R. (1990). Crystal structure determinations of synthetic sodium, magnesium, and potassium birnessite using TEM and the Rietveld method. *American Mineralogist*, *75*(5-6), 477-489.

Pourahmad, H., Haddad, M., Claveau-Mallet, D., & Barbeau, B. (2019). Impact of media coating on simultaneous manganese removal and remineralization of soft water via calcite contactor. *Water Research*, *161*, 601-609. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.06.037

Props, R., Monsieurs, P., Mysara, M., Clement, L., & Boon, N. (2016). Measuring the biodiversity of microbial communities by flow cytometry. *Methods in Ecology and Evolution*, *7*(11), 1376-1385. https://doi.org/10.1111/2041-210X.12607

Ramsay, L., Breda, I. L., & Søborg, D. A. (2018). Comprehensive analysis of the start-up period of a full-scale drinking water biofilter provides guidance for optimization. *Drink. Water Eng. Sci.*, *11*(2), 87-100. https://doi.org/10.5194/dwes-11-87-2018

Ramsay, L., Du, F., Lund, M., He, H., & Søborg, D. A. (2020). Grain displacement during backwash of drinking water filters. *Water Supply*, *21*(1), 356-367. https://doi.org/10.2166/ws.2020.300

Ravel, B., & Newville, M. (2005). ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *Journal of synchrotron radiation*, *12*(4), 537-541. https://doi.org/doi:10.1107/S0909049505012719

Reed, J. J. (2020). The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties: Selected Values for Inorganic and C1 and C2 Organic Substances in SI Units. In: National Institute of Standards and Technology.

Ren, C.-Y., Xu, Q.-J., Alvarez, P. J. J., Zhu, L., & Zhao, H.-P. (2023). Simultaneous antibiotic removal and mitigation of resistance induction by manganese bio-oxidation process. *Water Research*, *244*, 120442. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.120442

Sahabi, D. M., Takeda, M., Suzuki, I., & Koizumi, J.-i. (2009). Removal of Mn2+ from water by "aged" biofilter media: The role of catalytic oxides layers. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, *107*(2), 151-157. https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2008.10.013

Sain, A. E., Griffin, A., & Dietrich, A. M. (2014). Assessing taste and visual perception of Mn(II) and Mn(IV). *Journal AWWA*, *106*(1), E32-E40. https://doi.org/https://doi.org/10.5942/jawwa.2014.106.0003

Santé Canada. (2019). *Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada : document technique – Manganèse*. https://www.canada.ca/content/dam/hc-sc/documents/services/publications/healthy-living/guidelines-canadian-drinking-water-quality-guideline-technical-document-manganese/pub-manganese-0212-2019-fra.pdf

Santos, V. P., Pereira, M. F. R., Órfão, J. J. M., & Figueiredo, J. L. (2009). Synthesis and Characterization of Manganese Oxide Catalysts for the Total Oxidation of Ethyl Acetate. *Topics in Catalysis*, *52*(5), 470-481. https://doi.org/10.1007/s11244-009-9187-3

Saratovsky, I., Wightman, P. G., Pastén, P. A., Gaillard, J.-F., & Poeppelmeier, K. R. (2006). Manganese Oxides: Parallels between Abiotic and Biotic Structures. *Journal of the American Chemical Society*, *128*(34), 11188-11198. https://doi.org/10.1021/ja062097g

Saravi, S. H., Honarparvar, S., & Chen, C.-C. (2018). Thermodynamic modeling of HCl-H2O binary system with symmetric electrolyte NRTL model. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, *125*, 159-171. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.05.024

Sarin, P., Snoeyink, V. L., Bebee, J., Jim, K. K., Beckett, M. A., Kriven, W. M., & Clement, J. A. (2004). Iron release from corroded iron pipes in drinking water distribution systems: effect of dissolved oxygen. *Water Research*, *38*(5), 1259-1269. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.11.022

Schlafer, S., & Meyer, R. L. (2017). Confocal microscopy imaging of the biofilm matrix. *Journal of Microbiological Methods*, *138*, 50-59. https://doi.org/10.1016/j.mimet.2016.03.002

Servais, P., Anzil, A., & Ventresque, C. (1989). Simple Method for Determination of Biodegradable Dissolved Organic Carbon in Water. *Applied and Environmental Microbiology*, *55*, 2732-2734. https://doi.org/10.1128/AEM.55.10.2732-2734.1989

Sharma, A., Gaidamakova Elena, K., Grichenko, O., Matrosova Vera, Y., Hoeke, V., Klimenkova, P., Conze Isabel, H., Volpe Robert, P., Tkavc, R., Gostinčar, C., Gunde-Cimerman, N., DiRuggiero, J., Shuryak, I., Ozarowski, A., Hoffman Brian, M., & Daly Michael, J. (2017). Across the tree of life, radiation resistance is governed by antioxidant Mn2+, gauged by paramagnetic resonance. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *114*(44), E9253-E9260. https://doi.org/10.1073/pnas.1713608114

Sharma, P., Tripathi, S., Chaturvedi, P., Chaurasia, D., & Chandra, R. (2021). Newly isolated Bacillus sp. PS-6 assisted phytoremediation of heavy metals using Phragmites communis: Potential application in wastewater treatment. *Bioresource Technology*, *320*, 124353. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124353

Shi, F., Yang, B., Xiong, Z., Cheng, Y., Ma, C., Huang, T., & Wen, G. (2025). Adsorption and catalytic oxidation removal of Mn2+ by MnO2 with different crystal structures: Structure-activity relationship and mechanism. *Water Research*, *273*, 123027. https://doi.org/10.1016/j.watres.2024.123027

Sly, L. I., Hodgkinson, M. C., & Arunpairojana, V. (1990). Deposition of manganese in a drinking water distribution system. *Appl Environ Microbiol*, *56*(3), 628-639. https://doi.org/10.1128/aem.56.3.628-639.1990

Soldatova, A. V., Balakrishnan, G., Oyerinde, O. F., Romano, C. A., Tebo, B. M., & Spiro, T. G. (2019). Biogenic and Synthetic MnO2 Nanoparticles: Size and Growth Probed with Absorption and Raman Spectroscopies and Dynamic Light Scattering. *Environmental Science & Technology*, *53*(8), 4185-4197. https://doi.org/10.1021/acs.est.8b05806

Soldatova, A. V., Butterfield, C., Oyerinde, O. F., Tebo, B. M., & Spiro, T. G. (2012). Multicopper oxidase involvement in both Mn(II) and Mn(III) oxidation during bacterial formation of MnO(2). *J Biol Inorg Chem*, *17*(8), 1151-1158. https://doi.org/10.1007/s00775-012-0928-6

Soldatova, A. V., Fu, W., Romano, C. A., Tao, L., Casey, W. H., Britt, R. D., Tebo, B. M., & Spiro, T. G. (2021). Metallo-inhibition of Mnx, a bacterial manganese multicopper oxidase complex. *J Inorg Biochem*, *224*, 111547. https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2021.111547

Soldatova, A. V., Romano, C. A., Tao, L., Stich, T. A., Casey, W. H., Britt, R. D., Tebo, B. M., & Spiro, T. G. (2017). Mn(II) Oxidation by the Multicopper Oxidase Complex Mnx: A Coordinated Two-Stage Mn(II)/(III) and Mn(III)/(IV) Mechanism. *Journal of the American Chemical Society*, *139*(33), 11381-11391. https://doi.org/10.1021/jacs.7b02772

Soldatova, A. V., Tao, L., Romano, C. A., Stich, T. A., Casey, W. H., Britt, R. D., Tebo, B. M., & Spiro, T. G. (2017). Mn(II) Oxidation by the Multicopper Oxidase Complex Mnx: A Binuclear Activation Mechanism. *Journal of the American Chemical Society*, *139*(33), 11369-11380. https://doi.org/10.1021/jacs.7b02771

Spasyuk, D., Mikhchian, M., Blanchard, P., Vu, M., & Reid, J. (2025). *Canadian Light Source XAS Database Data* (https://doi.org/10.5683/SP3/3B13C7B1-8845-45D6-B1E9-1C4613205461

Spiro, T., Bargar, J., Sposito, G., & Tebo, B. (2009). Bacteriogenic Manganese Oxides. *Accounts of chemical research*, *43*, 2-9. https://doi.org/10.1021/ar800232a

Stein, L. Y., La Duc, M. T., Grundl, T. J., & Nealson, K. H. (2001). Bacterial and archaeal populations associated with freshwater ferromanganous micronodules and sediments. *Environ Microbiol*, *3*(1), 10-18. https://doi.org/10.1046/j.1462-2920.2001.00154.x

Steinbacher, S. D., Priselac, K., Kandler, W., Savio, D., Vierheilig, J., Mayer, R., Demeter, K., Linke, R. B., Mach, R. L., Sommer, R., Lindner, G., Zuser, K., Kolm, C., Stevenson, M. E., Blaschke, A. P., Kirschner, A. K. T., Leifels, M., & Farnleitner, A. H. (2025). Seasonally recurring patterns of dominant Crenothrix spp. in a European alluvial drinking water well: Significance and potential indicator role. *Water Research*, *279*, 123406. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2025.123406

Štembal, T., Markić, M., Ribičić, N., Briški, F., & Sipos, L. (2005). Removal of ammonia, iron and manganese from groundwaters of northern Croatia—pilot plant studies. *Process Biochemistry*, *40*(1), 327-335. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.01.006

Stenvik, L. A., Hilmo, B. O., & Frengstad, B. S. (2022). Elevated manganese concentrations in groundwater wells after longtime abstraction with bank filtration: developing and testing of a sorption model for Ringerike waterworks, Norway. *Hydrogeology Journal*, *30*(7), 2059-2071. https://doi.org/10.1007/s10040-022-02538-w

Stoecker, K., Bendinger, B., Schöning, B., Nielsen, P. H., Nielsen, J. L., Baranyi, C., Toenshoff, E. R., Daims, H., & Wagner, M. (2006). Cohn's Crenothrix is a filamentous methane oxidizer with an unusual methane monooxygenase. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *103*(7), 2363-2367. https://doi.org/10.1073/pnas.0506361103

Stumm, W., & Morgan, J. J. (1996). *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. Wiley-Interscience.

Stumm, W., & Morgan, J. J. (2012). *Aquatic chemistry: Chemical equilibria and rates in natural waters* (Vol. 126). John Wiley & Sons.

Sun, L.-M., Meunier, F., Brodu, N., & Manero, M.-H. (2016). Adsorption - Aspects théoriques. *Techniques de l'Ingénieur*. https://www.techniques-ingenieur.fr

Sun, W., Kitchaev, D. A., Kramer, D., & Ceder, G. (2019). Non-equilibrium crystallization pathways of manganese oxides in aqueous solution. *Nature Communications*, *10*(1), 573. https://doi.org/10.1038/s41467-019-08494-6

Tali, R. (2007). Determination of average oxidation state of Mn in ScMnO3 and CaMnO3 by using iodometric titration. *Damascus Univ. J. Basic Sci.*, *23*, 9-19.

Tang, W., Liu, Y., Gong, J., Chen, S., & Zeng, X. (2019). Analysis of manganese oxidase and its encoding gene in Lysinibacillus strain MK-1. *Process Safety and Environmental Protection*, *127*, 299-305. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.04.002

Tao, L., Simonov, A. N., Romano, C. A., Butterfield, C. N., Tebo, B. M., Bond, A. M., Spiccia, L., Martin, L. L., & Casey, W. H. (2018). Probing Electron Transfer in the Manganese-Oxide-Forming MnxEFG Protein Complex using Fourier Transformed AC Voltammetry: Understanding the Oxidative Priming Effect [https://doi.org/10.1002/celc.201700563]. *ChemElectroChem*, *5*(6), 872-876. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/celc.201700563

Tao, L., Stich, T. A., Butterfield, C. N., Romano, C. A., Spiro, T. G., Tebo, B. M., Casey, W. H., & Britt, R. D. (2015). Mn(II) Binding and Subsequent Oxidation by the Multicopper Oxidase MnxG Investigated by Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy. *J Am Chem Soc*, *137*(33), 10563-10575. https://doi.org/10.1021/jacs.5b04331

Tao, L., Stich, T. A., Liou, S. H., Soldatova, A. V., Delgadillo, D. A., Romano, C. A., Spiro, T. G., Goodin, D. B., Tebo, B. M., Casey, W. H., & Britt, R. D. (2017). Copper Binding Sites in the Manganese-Oxidizing Mnx Protein Complex Investigated by Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy. *J Am Chem Soc*, *139*(26), 8868-8877. https://doi.org/10.1021/jacs.7b02277

Tao, L., Stich, T. A., Soldatova, A. V., Tebo, B. M., Spiro, T. G., Casey, W. H., & Britt, R. D. (2018). Mn(III) species formed by the multi-copper oxidase MnxG investigated by electron paramagnetic resonance spectroscopy. *JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry*, *23*(7), 1093-1104. https://doi.org/10.1007/s00775-018-1587-z

Team, R. C. (2023). *R: A language and environment for statistical computing*. In https://www.R-project.org/

Tebo, B. M., Bargar, J. R., Clement, B. G., Dick, G. J., Murray, K. J., Parker, D., Verity, R., & Webb, S. M. (2004). Biogenic manganese oxides: Properties and mechanisms of formation. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, *32*(1), 287-328. https://doi.org/10.1146/annurev.earth.32.101802.120213

Tekerlekopoulou, A. G., Pavlou, S., & Vayenas, D. V. (2013). Removal of ammonium, iron and manganese from potable water in biofiltration units: a review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, *88*(5), 751-773. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/jctb.4031

Therdkiattikul, N., Kidkhunthod, P., Chaiprapa, J., Limpiyakorn, T., Khan, E., Ratpukdi, T., & Siripattanakul-Ratpukdi, S. (2023). Initial stage of innovative cell-entrapped biofilter start-up for removal of manganese in water: Treatment performance, manganese speciation, and microbial community. *Journal of Water Process Engineering*, *54*, 103951. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103951

Therdkiattikul, N., Ratpukdi, T., Kidkhunthod, P., Chanlek, N., & Siripattanakul-Ratpukdi, S. (2020). Manganese-contaminated groundwater treatment by novel bacterial isolates: kinetic study and mechanism analysis using synchrotron-based techniques. *Scientific Reports*, *10*(1), 13391. https://doi.org/10.1038/s41598-020-70355-w

Thibault de Chanvalon, A., & Luther, G. W. (2019). Mn speciation at nanomolar concentrations with a porphyrin competitive ligand and UV–vis measurements. *Talanta*, *200*, 15-21. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.02.069

Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *87*(9-10), 1051-1069. https://doi.org/doi:10.1515/pac-2014-1117 (Pure and Applied Chemistry)

Tobiason, J., Bazilio, A., Goodwill, J., Mai, X., & Nguyen, C. (2016). Manganese Removal from Drinking Water Sources. *Current Pollution Reports*, *2*. https://doi.org/10.1007/s40726-016-0036-2

Tobiason, J. E., Islam, A. A., Knocke, W. R., Goodwill, J., Hargette, P., Bouchard, R., & Zuravnsky, L. (2008). *Characterization and performance of filter media for manganese control* (91215). Il y a une copie dans le répertoire Direction/Publications_Électroniques France

Toner, B., Fakra, S., Villalobos, M., Warwick, T., & Sposito, G. (2005). Spatially Resolved Characterization of Biogenic Manganese Oxide Production within a Bacterial Biofilm. *Applied and Environmental Microbiology*, *71*(3), 1300-1310. https://doi.org/10.1128/AEM.71.3.1300-1310.2005

Tong, S., Wei, H., Zhou, J., Yang, Y., Zhu, R., Chen, Q., Xie, X., Hu, Q., Hochella, M. F., Jr., & Liu, J. (2025). Atomic Insights into the Heterogeneous Crystallization of Manganese (Oxyhydr)oxides on Typical Iron (Oxyhydr)oxides: from Adsorption to Oxidation to

Crystallization. *Environmental Science & Technology*, *59*(8), 3961-3971. https://doi.org/10.1021/acs.est.4c10093

Tremblay, J., & Yergeau, E. (2019). Systematic processing of ribosomal RNA gene amplicon sequencing data. *GigaScience*, *8*(12), giz146. https://doi.org/10.1093/gigascience/giz146

Tripathy, S. S., Kanungo, S. B., & Mishra, S. K. (2001). The Electrical Double Layer at Hydrous Manganese Dioxide/Electrolyte Interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, *241*(1), 112-119. https://doi.org/https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7722

Trueman, B. F., Gregory, B. S., McCormick, N. E., Gao, Y., Gora, S., Anaviapik-Soucie, T., L'Hérault, V., & Gagnon, G. A. (2019). Manganese Increases Lead Release to Drinking Water. *Environmental Science & Technology*, *53*(9), 4803-4812. https://doi.org/10.1021/acs.est.9b00317

UNESCO. (2022). *The United Nations World Water Development Report 2022: Groundwater: Making the Invisible Visible*. https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000380751

United States Environmental Protection Agency (USEPA). (1996). *Method 3050B - Acid digestion of sediments, sludges, and soils (Revision)*.

US EPA. (2004). *Drinking Water Health Advisory for Manganese*. https://www.epa.gov/sites/default/files/2014-09/documents/support_cc1_magnese_dwreport_0.pdf

van Beek, C. G. E. M., Dusseldorp, J., Joris, K., Huysman, K., Leijssen, H., Schoonenberg Kegel, F., de Vet, W. W. J. M., van de Wetering, S., & Hofs, B. (2015). Contributions of homogeneous, heterogeneous and biological iron(II) oxidation in aeration and rapid sand filtration (RSF) in field sites. *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua*, *65*(3), 195-207. https://doi.org/10.2166/aqua.2015.059

van Beek, C. G. E. M., Hiemstra, T., Hofs, B., Nederlof, M. M., van Paassen, J. A. M., & Reijnen, G. K. (2012). Homogeneous, heterogeneous and biological oxidation of iron(II) in rapid sand filtration. *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua*, *61*(1), 1-13. https://doi.org/10.2166/aqua.2012.033

Vandenabeele, J., Vande Woestyne, M., Houwen, F., Germonpré, R., Vandesande, D., & Verstraete, W. (1995). Role of autotrophic nitrifiers in biological manganese removal from groundwater containing manganese and ammonium. *Microb Ecol*, *29*(1), 83-98. https://doi.org/10.1007/bf00217425

Vázquez-Ortega, A., & Fein, J. B. (2017). Thermodynamic modeling of Mn(II) adsorption onto manganese oxidizing bacteria. *Chemical Geology*, *464*, 147-154. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.12.040

Vijayaraghavan, K., & Yun, Y.-S. (2008). Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnology Advances*, *26*(3), 266-291. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2008.02.002

Vodyanitskii, Y. N. (2009). Mineralogy and geochemistry of manganese: A review of publications. *Eurasian Soil Science*, *42*(10), 1170-1178. https://doi.org/10.1134/S1064229309100123

Völker, H., Schweisfurth, R., & Hirsch, P. (1977). Morphology and ultrastructure of Crenothrix polyspora Cohn. *Journal of Bacteriology*, *131*(1), 306-313. https://doi.org/10.1128/jb.131.1.306-313.1977

Vries, D., Bertelkamp, C., Schoonenberg Kegel, F., Hofs, B., Dusseldorp, J., Bruins, J. H., de Vet, W., & van den Akker, B. (2017). Iron and manganese removal: Recent advances in modelling treatment efficiency by rapid sand filtration. *Water Research*, *109*, 35-45. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.11.032

Wan, W., Xing, Y., Qin, X., Li, X., Liu, S., Luo, X., Huang, Q., & Chen, W. (2020). A manganese-oxidizing bacterial consortium and its biogenic Mn oxides for dye decolorization and heavy metal adsorption. *Chemosphere*, *253*, 126627. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126627

Wang, R., Wang, S., Tai, Y., Tao, R., Dai, Y., Guo, J., Yang, Y., & Duan, S. (2017). Biogenic manganese oxides generated by green algae Desmodesmus sp. WR1 to improve bisphenol A removal. *Journal of Hazardous Materials*, *339*, 310-319. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.06.026

Wang, X., Xie, G.-J., Tian, N., Dang, C.-C., Cai, C., Ding, J., Liu, B.-F., Xing, D.-F., Ren, N.-Q., & Wang, Q. (2022). Anaerobic microbial manganese oxidation and reduction: A critical review. *Science of The Total Environment*, *822*, 153513. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153513

Wang, X., Yao, J., Wang, S., Pan, X., Xiao, R., Huang, Q., Wang, Z., & Qu, R. (2018). Phototransformation of estrogens mediated by Mn(III), not by reactive oxygen species, in the presence of humic acids. *Chemosphere*, *201*, 224-233. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.003

Wang, X., Yu, M., Wang, L., Lin, H., Li, B., Xue, C.-X., Sun, H., & Zhang, X.-H. (2020). Comparative genomic and metabolic analysis of manganese-oxidizing mechanisms in Celeribacter manganoxidans DY25T: Its adaptation to the environment of polymetallic nodules. *Genomics*, *112*(2), 2080-2091. https://doi.org/10.1016/j.ygeno.2019.12.002

Webb, S., Tebo, B., & Barger, J. (2005). Structural Influences of Sodium and Calcium Ions on the Biogenic Manganese Oxides Produced by the Marine Bacillus Sp., Strain SG1. *Geomicrobiology Journal - GEOMICROBIOL J*, *22*, 181-193. https://doi.org/10.1080/01490450590946013

WHO. (2021). *Manganese in drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for drinking-water quality*.

Wilke, M., Farges, F. o., Petit, P.-E., Brown, G. E., Jr., & Martin, F. o. (2001). Oxidation state and coordination of Fe in minerals: An Fe K-XANES spectroscopic study. *American Mineralogist*, *86*(5-6), 714-730. https://doi.org/10.2138/am-2001-5-612

Wintjens, R., Noel, C., May, A., Gerbod, D., Dufernez, F., Capron, M., Viscogliosi, E., & Rooman, M. (2004). Specificity and Phenetic Relationships of Iron- and Manganese-containing Superoxide Dismutases on the Basis of Structure and Sequence Comparisons. *The Journal of biological chemistry*, *279*, 9248-9254. https://doi.org/10.1074/jbc.M312329200

World Bank, G. (2022). *Groundwater Quality : A Strategic Approach*. http://documents.worldbank.org/curated/en/099630203212229575

Wright, M. H., Geszvain, K., Oldham, V. E., Luther, G. W., & Tebo, B. M. (2018). Oxidative Formation and Removal of Complexed Mn(III) by Pseudomonas Species [Original Research]. *Frontiers in Microbiology*, *9*. https://doi.org/10.3389/fmicb.2018.00560

Wright Mitchell, H., Farooqui Saad, M., White Alan, R., & Greene Anthony, C. (2016). Production of Manganese Oxide Nanoparticles by Shewanella Species. *Applied and Environmental Microbiology*, *82*(17), 5402-5409. https://doi.org/10.1128/AEM.00663-16

Wu, T., Fu, G. Y., Sabula, M., & Brown, T. (2014). Bacterial community in the biofilm of granular activated carbon (GAC) PreBiofilter in bench-scale pilot plants for surface water pretreatment. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, *30*(12), 3251-3262. https://doi.org/10.1007/s11274-014-1752-7

Wunder, L. C., Breuer, I., Willis-Poratti, G., Aromokeye, D. A., Henkel, S., Richter-Heitmann, T., Yin, X., & Friedrich, M. W. (2024). Manganese reduction and associated microbial communities in Antarctic surface sediments [Original Research]. *Frontiers in Microbiology*, *Volume 15 - 2024*. https://doi.org/10.3389/fmicb.2024.1398021

Xu, L., Zhang, Y., Ding, J., Liu, Shi, Y., Li, Z., Dang, Y., Cheng, N.-C., & Guo, B. (2020). Pore Structure and Fractal Characteristics of Different Shale Lithofacies in the Dalong Formation in the Western Area of the Lower Yangtze Platform. *Minerals*, *10*, 72. https://doi.org/10.3390/min10010072

Yang, H., Sun, W., Ge, H., & Yao, R. (2015). The oxidation of As(III) in groundwater using biological manganese removal filtration columns. *Environmental Technology*, *36*(21), 2732-2739. https://doi.org/10.1080/09593330.2015.1045039

Yang, H., Yan, Z., Du, X., Bai, L., Yu, H., Ding, A., Li, G., Liang, H., & Aminabhavi, T. M. (2020). Removal of manganese from groundwater in the ripened sand filtration: Biological oxidation versus chemical auto-catalytic oxidation. *Chemical Engineering Journal*, *382*, 123033. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123033

Yao, W., Gallagher, D. L., & Dietrich, A. M. (2021). Risks to children from inhalation of aerosolized aqueous manganese emitted from ultrasonic humidifiers can be greater than for corresponding ingestion. *Water Research*, *207*, 117760. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117760

Yaroshevsky, A. A. (2006). Abundances of chemical elements in the Earth's crust. *Geochemistry International*, *44*(1), 48-55. https://doi.org/10.1134/S001670290601006X

Yin, H., Liu, F., Feng, X., Hu, T., Zheng, L., Qiu, G., Koopal, L. K., & Tan, W. (2013). Effects of Fe doping on the structures and properties of hexagonal birnessites – Comparison with Co and Ni doping. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *117*, 1-15. https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.04.020

Yu, H., & Leadbetter, J. R. (2020). Bacterial chemolithoautotrophy via manganese oxidation. *Nature*, *583*(7816), 453-458. https://doi.org/10.1038/s41586-020-2468-5

Zapffe, C. (1933). The History of Manganese in Water Supplies and Methods for its Removal. *Journal AWWA*, *25*(5), 655-676. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1933.tb18262.x

Zeng, X., Xia, J., Wang, Z., & Li, W. (2015). Removal of iron and manganese in steel industry drainage by biological activated carbon. *Desalination and Water Treatment*, *56*(9), 2543-2550. https://doi.org/https://doi.org/10.1080/19443994.2014.963682

Zewen, Z. (2018). *Comparison of digestion methods applied for lead quantification in drinking water samples* Dalhousie University].

Zhao, S., González-Valle, Y. A., Elzinga, E. J., Saad, E. M., & Tang, Y. (2018). Effect of Zn(II) coprecipitation on Mn(II)-induced reductive transformation of birnessite. *Chemical Geology*, *492*, 12-19. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.05.031

Zheng, J., Li, D., Zeng, H., Yang, S., Zhang, Z., & Zhang, J. (2023). Effect of Fe(II) on manganese removal in biofilters: Microbial community, formation of manganese oxide and related mechanisms. *Journal of Water Process Engineering*, *56*, 104519. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.104519

Zhou, H., & Fu, C. (2020). Manganese-oxidizing microbes and biogenic manganese oxides: characterization, Mn(II) oxidation mechanism and environmental relevance. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, *19*(3), 489-507. https://doi.org/10.1007/s11157-020-09541-1

Zhu, W., Wilcoxen, J., Britt, R. D., & Richards, N. G. J. (2016). Formation of Hexacoordinate Mn(III) in Bacillus subtilis Oxalate Decarboxylase Requires Catalytic Turnover. *Biochemistry*, *55*(3), 429-434. https://doi.org/10.1021/acs.biochem.5b01340

ANNEXE A SUPPLEMENTAL MATERIAL, ARTICLE 1: A REVISED DIGESTION METHOD TO CHARACTERIZE MANGANESE CONTENT IN SOLIDS

Journal: MethodsX

Title: A revised digestion method to characterize manganese content in solids

Authors: Jérôme Ducret and Benoit Barbeau

Number of Text: 1 (Text A.1)

Number of Table: 3 (Table A.1, Table A.2, Table A.3)

Number of Figure: 1 (Figure A.1)

Text A.1: Determination of thermodynamic equilibrium constant

For each Mn oxide considered, the chemical equation used for the calculations is presented in Table A.3. The equations are balanced for a basic environment to trace the main pH found in biological water treatment for manganese removal.

Gibbs energy from the solubility equation has been calculated using Equations A.1 and A.2 using for each component their Gibbs energy of formation taken from NBS table (Reed, 2020), except for manganese oxides or hydroxides, for which this value depends on their mineralogy arrangement (Birkner & Navrotsky, 2017; Sun et al., 2019). Then, the solubility constant is determined using Equation A.3.

$$\alpha A + \beta B \leftrightarrow \gamma C + \delta D \qquad (A.1)$$

With (α,β,γ,δ): stoichiometric coefficients

$$\Delta G^{\circ}{}_{f} = \gamma \Delta_{f} G^{\circ}{}_{C} + \delta \Delta_{f} G^{\circ}{}_{D} - \left(\alpha \Delta_{f} G^{\circ}{}_{A} + \beta \Delta_{f} G^{\circ}{}_{B}\right) \qquad (A.2)$$

$$K_{sp} = e^{\frac{-\Delta G^{\circ}{}_{f}}{RT}} \qquad (A.3)$$

Table A.1: Examples of digestion methods formerly used to characterize Mn content in solids.

Chemicals used	**Temperature (°C)**	**Incubation time (h)**	**References**
0.2 M oxalic acid + 0.2 M ammonium oxalate	NS	overnight	Albers et al. (2014)
4 M HCl + 2 g/L oxalic acid	NS	NS	de Vet et al. (2011); Breda, Ramsay, et al. (2019)
3 M HNO_3	Boiling	NS	Bruins, Petrusevski, et al. (2015b)
9.3 M HNO_3	40 °C	30 min + 30 min sonication	Burger et al. (2008)
7.7 M HNO_3 + 15.4 M HNO_3 + H_2O_2 (30%) (optional: +HCl)	95 °C	4 h	United States Environmental Protection Agency (USEPA) (1996); McCormick et al. (2023)
12.4 M HCl	80 °C	NS	Tali (2007); Almquist et al. (2014)
0.5 M H_2SO_4 + 0.5 M oxalic acid	NS	NS	Kijima et al. (2001)
0.074 M HNO_3 + 6 g/L hydroxylamine sulfate	NS	2 h	Knocke et al. (1991); Cerrato, Hochella, et al. (2010)
0.148 M HNO_3 + 4 g/L hydroxylamine sulfate	NS	6 h	Tobiason et al. (2008); Islam et al. (2010)
0.01M HNO_3 + 0.1M $NH_2OH.HCl$	Room Temperature	0.5h	Chao (1972)

NS: not specified

Table A.2: Thermodynamic data of common manganese oxides and hydroxides

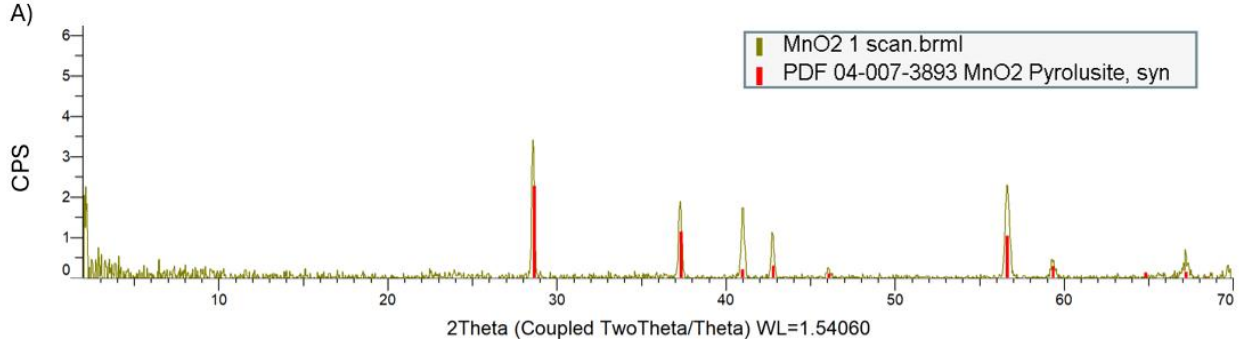
Minerals	Formula	AOS	$\Delta G°_f$ (kj/mol)	K_{sp}	Source
Pyrochroite	$Mn(OH)_2$	+II	-615.71	1.5×10^{-13}	Hem and Lind (1983)
Hausmannitte	Mn_3O_4	(+II,+III)	-1283.34	1.0×10^{-119}	
Bixbyte	Mn_2O_3	+III	-881.16	1.6×10^{-34}	Hem (1978)
Groutite	α-MnOOH	+III	-556.08	1.6×10^{-13}	Fritsch et al. (1997); Sun et al. (2019)
Feitknechtite	β-MnOOH	+III	-547.11	4.0×10^{-17}	Sun et al. (2019)
Manganite	γ-MnOOH	+III	-557.72	1.6×10^{-15}	Hem and Lind (1983)
Nsutite	γ-MnO_2	+IV	-461.91	Insoluble*	Kitchaev et al. (2017)
Ramsdellite	R-MnO_2	+IV	-460.00	Insoluble*	
K-Birnessite	δ-$(K,Mn)O_2$	+IV	-580.64	Insoluble*	Birkner and Navrotsky (2017)
Na-Birnessite	δ-$(Na,Mn)O_2$	+IV	-556.00	Insoluble*	
Ca-Birnessite	δ-$(Ca,Mn)O_2$	+IV	-546.65	Insoluble*	
Pyrolusite	β-MnO_2	+IV	-465.19	Insoluble*	Hem and Lind (1983)

*The calculation method is presented below. The thermodynamic equilibrium constant (K_{sp}) was calculated at 25°C and atmospheric pressure. *Mn(IV) oxides are completely insoluble, so no K_{sp} can be calculated for these species without considering a reduction of Mn(IV) to Mn(III) or Mn(II) (Tebo et al., 2004; Reed, 2020).*

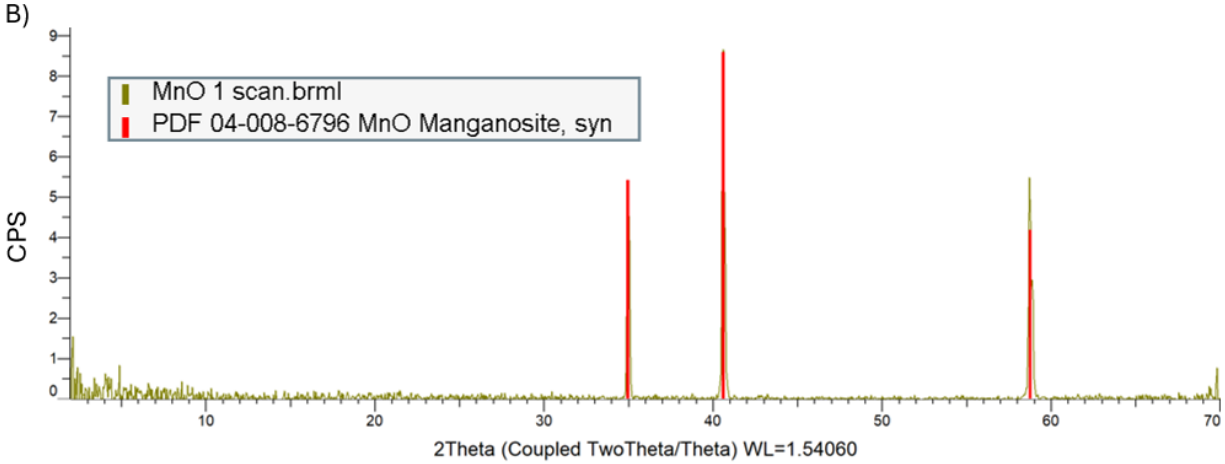
Table A.3: Chemical reaction for the solubility of Mn oxides presented in this study.

Manganese oxides	Solubility equilibria considered
Pyrochroite [$Mn(OH)_2$]	$Mn(OH)_2 \leftrightarrow Mn^{2+} + 2HO^-$
Hausmannite [Mn_3O_4]	$Mn_3O_4 + 4H_2O \leftrightarrow Mn^{2+} + 2Mn^{3+} + 4HO^-$
Bixbyite [Mn_2O_3]	$Mn_2O_3 + 3H_2O \leftrightarrow 2Mn^{3+} + 6HO^-$
Groutite [α-MnOOH]	$\alpha - MnOOH + H_2O \leftrightarrow Mn^{3+} + 3HO^-$
Feitknechtite [β-MnOOH]	$\beta - MnOOH + H_2O \leftrightarrow Mn^{3+} + 3HO^-$
Manganite [γ-MnOOH]	$\gamma - MnOOH + H_2O \leftrightarrow Mn^{3+} + 3HO^-$

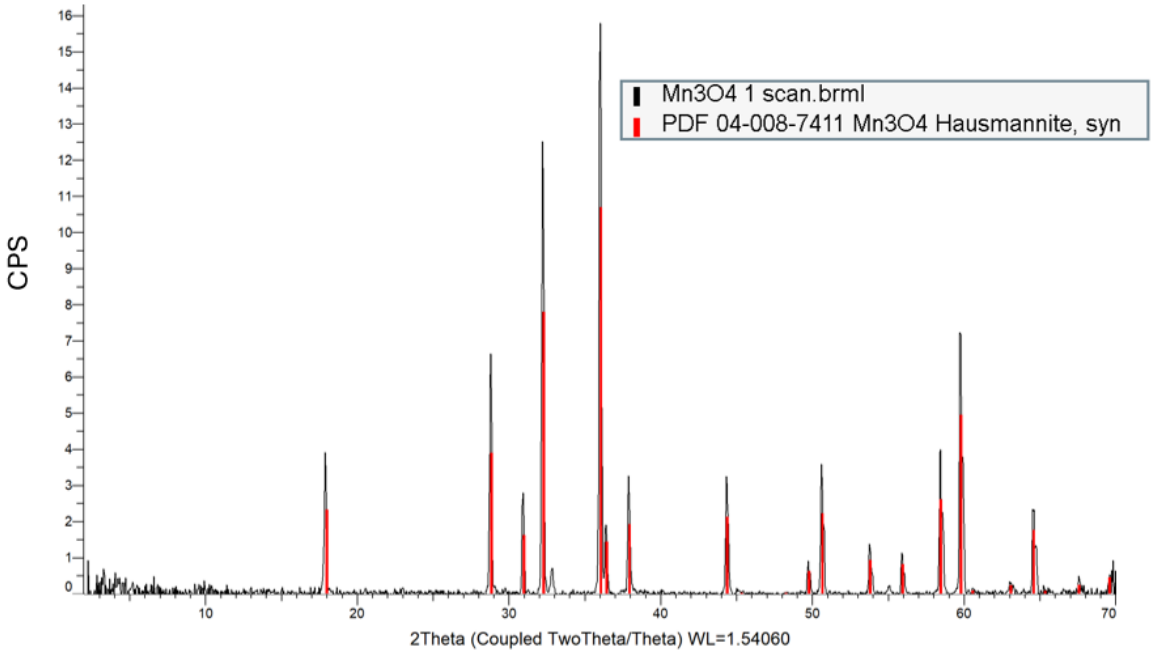
A)


MnO2 1 scan.brml
PDF 04-007-3893 MnO2 Pyrolusite, syn
CPS
2Theta (Coupled TwoTheta/Theta) WL=1.54060

B)


MnO 1 scan.brml
PDF 04-008-6796 MnO Manganosite, syn
CPS
2Theta (Coupled TwoTheta/Theta) WL=1.54060

C)


Mn3O4 1 scan.brml
PDF 04-008-7411 Mn3O4 Hausmannite, syn
CPS
2Theta (Coupled TwoTheta/Theta) WL=1.54060

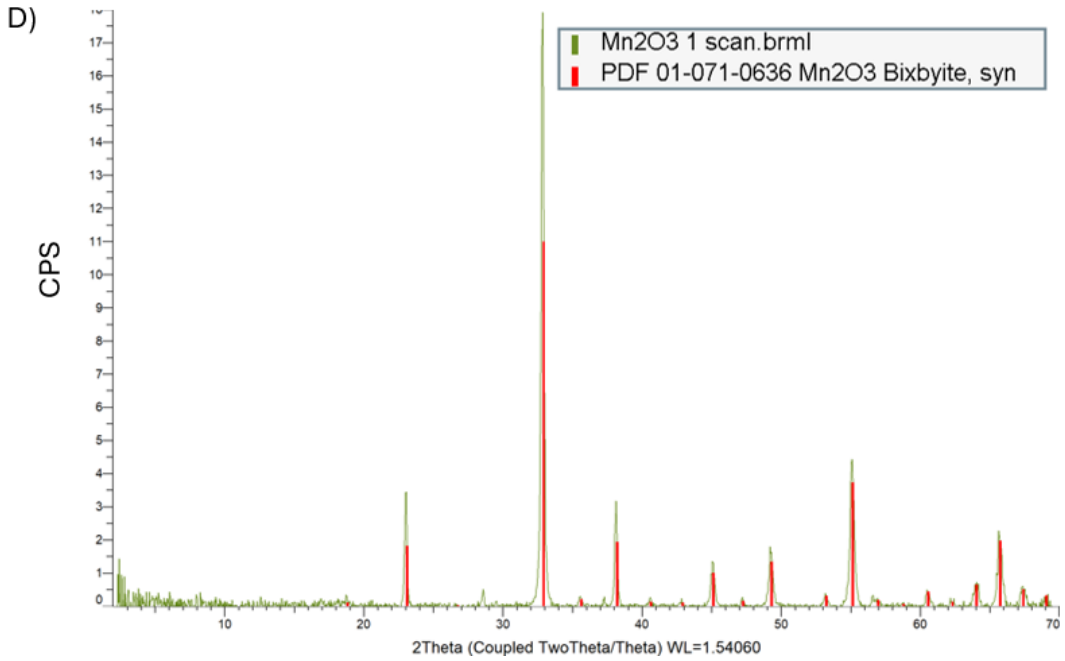


Figure A.1: XRD spectra used to determine the structure of (A) MnO_2; (B) MnO; (C) Mn_3O_4 and (D) Mn_2O_3.

ANNEXE B SUPPLEMENTAL MATERIAL, ARTICLE 2: ROLE OF BIOFILM DURING GROUNDWATER BIOFILTRATION OF MANGANESE

Journal: Scientific Reports

Title: Role of biofilm during groundwater biofiltration of manganese

Authors: Jérôme Ducret, Alain Manceau, Christian Lacroix, David Ménard, Catherine Dejoie and Benoit Barbeau

Number of Text: 6 (Text B.1, Text B.2, Text B.3, Text B.4, Text B.5, Text B.6)

Number of Table: 5 (Table B.1, Table B.2, Table B.3, Table B.4, Table B.5)

Number of Figure: 14 (Figure B.1, Figure B.2, Figure B.3, Figure B.4, Figure B.5, Figure B.6, Figure B.7, Figure B.8, Figure B.9, Figure B.10, Figure B.11, Figure B.12, Figure B.13, Figure B.14)

Text B.1: General characterization of the installation and sampling procedures

The filter (diameter = 3.0 m, initially 150 cm of sand depth, d_{10} =0.95 mm) was started in 2001 and it is fed at a mean water velocity of 12.5 m/h with aerated groundwater supplied from three wells (Figure B.1). According to the operating crew, the biofilter was backwashed once a month from 2001 to 2016 and then twice per month afterwards with an air-water backwash (3 min at 8.2 m/h) followed by a water-only backwash (6 min at 20 m/h).

Water quality was characterized before and after filtration using methods presented in Text A.2. The influent and effluent characteristics are presented in Table 5.1. The initial Mn concentration (0.39 mg/L) was completely removed by the biofilters which operated under favorable conditions for Mn removal (pH 7.7, 8.9 mg O_2/L, 14°C). The absence of consumption of BDOC during filtration indicates a low heterotrophic activity in biofilters which is coherent with the fact that ATP concentration was low and stable, and even slightly reduced in the filter effluent.

After opening the biofilter, we noticed a media height much higher than expected (2 m rather than 1.5m) and compaction reflecting media growth over the years (as presented in Figure B.2). On the

surface of the Mn biofilter, a thin rust-colored deposit was observed on top of the media, without strong adhesion, while the actual filtration media remained black in color (Figure B.3).

Biofilter coring was performed in July 2023 at the beginning and at the end of a biofiltration using a 1-inch stainless-steel core drill. The media was then separated in three samples (depths of 0-10 cm, 10-50 cm and 50-150 cm). For each depth range, the media was mixed with a sterilized spatula and sampled in sterile containers.

Text B.2: Water quality analysis

Water samples were collected at the influent and the effluent of the biofilter, just before coring the media. Physicochemical analysis of the water samples were performed onsite, immediately after the sampling using a multiparameter (HQ series, Hach®) for pH, dissolved oxygen, conductivity, a portable turbidimeter (2100Q, Hach®) for turbidity and oxido-reduction potential (ORP) tester (HI98120, Hannah® instruments) for the ORP and temperature. Total and dissolved organic carbon (TOC and DOC) were measured off- site in duplicate using the Persulfate-Ultraviolet method 5310C (American Public Health Association, 2023) with a Sievers M5310C Laboratory TOC Analyzer, before (TOC) and after filtration (DOC) using a 0.45µm supor™ PES membrane (Cytiva®) rinse with 1 L of ultrapure water (Milli-Q integral Water Purification System, Millipore, USA). A filter blank was used to validate the absence of release of organic carbon from the filter. Absorbance UV at 254 nm were measured after filtration using a UV/visible spectrophotometer (Ultrospec 3100 pro) according to method 5910B (American Public Health Association, 2023). Biodegradable dissolved organic carbon (BDOC) was quantified in duplicate after inoculating 125 mL of filtered (0.45µm) sample with autochthonous bacteria (harvested by filtration using a 2.7µm glass fiber filter (Whatman)) and a nutrient solution containing nitrogen and phosphorous (Servais et al., 1989). Biodegradable organic carbon corresponds to the difference between the organic carbon present at time 0 and after 28 days of incubation in dark at room temperature. Total and dissolved Mn and Fe were quantified by atomic absorption (PinAAcle™ 900F, PerkinElmer®) before and after filtration (0.45µm PVDF syringe filter (VWR)), acidified (1% HNO_3 (trace metal grade, FisherChemical)).

Adenosine triphosphate (ATP) analysis was performed using Quench-Gone™ Aqueous test (LuminUltra®). Briefly, 50mL of sample were filtered using Quench-Gone Syringe Filters (DIS-

SFQG), then 1 mL of Ultralyse™ 7 was filtered in the same filter and then harvested in 9 mL of phosphate buffer (pH 7.2, with KH_2PO_4 and $MgCl_2$, method 9050C) (American Public Health Association, 2023). 0.1 mL of the solution was mix with 0.1 mL of Luminase™ and the ATP was quantified by luminescence using a PhotonMaster™. A blank (only Lumiase™) and a positive (Luminase™ and Ultracheck™ 1) control were performed.

Text B.3: Biofilm detachment from the filter media

Approximatively 5 g of wet filter media were sonicated (three times) in autoclaved glass tube with 25 mL of autoclaved and filtered (0.22 µm, sterile membrane) phosphate buffer in an ultrasonic bath (110W, 40 kHz, model 15337416, Fisher Scientific) during 5 min. The number of sonication cycle was optimized to maximize recovery based on cytometry and ATP analysis (Figure B.4). The 75 mL of phosphate buffer resulting from the three-sonication cycles were then filtered on 40 µm cell-easy strainer (ref 542040, Greiner bio-one) to remove the larger particles which could cause interference. The biofilm extracted solution was characterized the same day that filter coring took place using various methods (see Materials and Methods).

Autoclaved and filtered (0.22µm, sterile MCE membrane, Millex-GS) phosphate buffer was used as dilution water, if needed. For each method a negative control (sterile buffer only) was used.

Text B.4: Biofilm composition analysis

Polysaccharides: Briefly, 1 mL of the sample (in glass tubes previously rinsed with 10% v/v trace metal grade HNO_3) were mixed with 3 mL of concentrate sulphuric acid (trace metal grade, FisherBrand) and 0.6 mL of a 5% (w/v) phenol solution (Anachemia Science). Then the mixture was incubated in a water bath at 90°C during 10 min. The sample was cooled at room temperature during 5 min and the absorbance was read at 490 nm in a spectrophotometer (Ultrospec 3100 pro, 1-cm cell). A 7-points calibration curve using D-(+)-glucose (Sigma Aldrich) was realized 8 points between 0 to 100 mg/L (R^2=0.9982).

Extracted biofilm solutions digestion was performed by mixing 5mL of the sample with 10mL HCl (37%, 3h, 95°C, Fisher Scientific) (Ducret & Barbeau, 2024b). Then, metal content was

determined by atomic absorption spectroscopy using a PinAAcle 900F spectrometer (PerkinElmer).

Mn AOS: A reactive solution of 0.04% (w/v) LBB (Sigma Aldrich) in acetic acid (175mM, Sigma Aldrich) was prepared according to the protocol established by Jones, Luther, et al. (2019). A volume of 0.1 mL of biofilm extracted solution (diluted if the absorbance read was > 1) was mixed with 0.1 mL of LBB reactive solution and 0.1 mL phosphate buffer. After 30 min of reaction, the absorbance was read at 630 nm on a micro-plate reader (Tristar2, Berthold Technologies). The quadratic calibration curve with seven points (R^2 = 0.9905) was constructed with triplicate measurements using 0 to 10 µM $KMnO_4$ solutions (Fisher Scientific) to determine the number of electrons exchanged between MnOx and LBB. The number of electrons exchanged in relation to the Mn concentration in the biofilm is used to determine the AOS of Mn in the biofilm according to equation B.1.

$$Mn\ AOS = \frac{C_{electron}\left(\frac{mol}{cm^3}\right)}{C_{Mn}\left(\frac{mol}{cm^3}\right)} + 2 \qquad (B.1)$$

Influence of LBB on biofilm oxidation of Mn(II): The total biofilm oxidative kinetic constants (measured with punctual spike of LBB on new wells) were significantly lower ($p < 0.05$) than the values obtained in the permanent presence of LBB (data not shown), which dissolved the MnOx present in the biofilm. Moreover, the addition of NaN_3, led to a reduction in biofilm oxidation capacity (data not shown). These two results indicate that the addition of LBB had little effect on the biofilm present in the sample, other than dissolving the MnOx present.

Text B.5: Bacterial quantification and identification.

Total/viable cells: Before flow cytometry, 300 µL of dilute biofilm extract was mixed with 3 µL of Na-EDTA (500mM) and 3 µL of SYBR Green I or 3 µL of a mix of SYBR Green I and Propidium Iodide for total and viables cells, respectively, incubated during 10 min at 37°C and then analyzed using a flow cytometer (BD Accuri™ C6 Plus, BDbiosciences).

MnOB isolation: For each sample, three dilutions (10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}) were made in duplicate and then incubated aerobically for four weeks at 30°C. A subset of 62 colonies were selected for their variable physiological characteristics (color, shape, etc.), subsequently isolated on a new agar medium and then inoculated in a Mn-oxidation broth media (same composition of the MnOB medium without agar) (Cerrato, Falkinham, et al., 2010). After a maximum of two weeks, the oxidation capacity of the isolates was validated in triplicate using the LBB method. If the concentration of MnOx in the culture broth was higher than the concentration of the negative control plus three times its standard deviation, the oxidation capacity of the isolate was considered positive (Cerrato, Falkinham, et al., 2010).

MnRB isolation: For each sample, three dilutions (10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}) were incubated in aerobic condition for 4 weeks at 30°C. Similar as for MnOB, a subset of 15 colonies were isolated on a new agar medium and then inoculated in a Mn-reducing broth media (same composition of the MnRB medium without agar) (Cerrato, Falkinham, et al., 2010). After a maximum of two weeks, the reducing capacity of the isolate was confirmed by quantifying Mn(II) in the broth medium a after 0.22 µm filtration (PVDF membrane). The absence of MnOx in the filtered sample was validated using the LBB method. If the concentration of Mn(II) (Mn dissolved minus MnOx) in the culture broth was higher than the concentration of the negative control plus three times its standard deviation, the Mn-reducing capacity of the isolate was confirmed (Cerrato, Falkinham, et al., 2010).

Procedure used for sequencing on the 16S rRNA genes: Genomic DNA was extracted from (i) 9 MnOB, 5 MnRB isolates and from 4 L of raw and filtered water using the FastDNA® Spin Kit (MP Biomedicals) and (ii) biofilm composite solution (10 mL) from media sampled at the top of the biofilter (with DNeasy Powersoil Pro kit, Qiagen).

Beta diversity analysis of the biofilm extracted from various solid samples, based on cytometry, revealed similar phenotypic diversity across the samples (Fig. S5). Therefore, sequencing was performed only on the biofilm from the top of the filter to focus on a representative section. Sequencing targeted the V4-V5 region of the 16S rRNA genes using an Illumina MiSeq Sequencer (McGill Genome Center, Canada) with the 515FB-926R primers (5'-GTGYCAGCMGCCGCGGTAA-3' and 5'- CCGYCAATTYMTTTRAGTTT-3') (Parada et al.,

2016). Sequences were processed using the AmpliconTagger pipeline (Tremblay & Yergeau, 2019). Each MnOB or MnRB sequence was composed of a single amplicon sequence variant (ASV) representing at least 70% of the sequences read, confirming that these were indeed pure strains. Associated ASVs were subsequently identified with the Standard Nucleotide BLAST using the core nucleotide database (core_nt) (Altschul et al., 1990).

Text B.6: Description of the Mn K-edge X-ray absorption spectra acquisition

Dry filters (top of the filter before and after backwash) were grounded and then loaded into a PTFE sample holder sealed with Kapton tape. The beamline was equipped with a Ge(220) monochromator combined with a Ketek AXAS-M (M5T1T10-H80-ML5BEV) silicon drift detector operating in fluorescence-yield detection mode. The incident energy was calibrated by setting the maximum of the first-derivative of the X-ray absorption near edge structure (XANES) of a Mn(0) foil at 6539.0 eV. Spectra of a Mn(0) foil reference were collected in parallel to those of the samples to verify the stability of the energy calibration during measurements. XANES spectra were recorded over the Mn K-edge region from -200 to -30 eV (step size 10eV, dwell time 2s), -30 to +40eV (step size 0.5eV, dwell time 2s) while extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectra were collected with a *k*-step resolution of 0.05 $Å^{-1}$. Two scans were collected per sample to increase signal-to-noise ratio.

Table B.1: Description of the experimental differences that enabled us to discriminate between three biological Mn oxidation pathways.

Biological Mn oxidation studied	**Description**	**Concentration of NaN_3 (M)**	**Addition of LBB**	**Explanation**
Total	MnOx + microbiological + EPS	0	Spiked after incubation (before measurement)	Until the LBB is added, the MnOx present in the solution can participate in the oxidation of Mn(II)
Microbiological with inhibition of the respiratory chain	EPS	0.015	Spiked before incubation	By adding LBB at the start of the incubation, MnOx present in the biofilm extract is reduced to Mn(II) + Addition of NaN_3 inhibits the respiratory chain

EPS: Extracellular Polymeric substances

Table B.2: Chemical composition of the coating, electron paramagnetic resonance (9.6 GHz) of the biofilter media as a function of depth, before and after the backwash, XANES results.

	Depth	**Chemical content (mg element/cm^3 of media)**				**EPR analysis**			**XANES analysis**			
		Mn	**Ca**	**Fe**	**Mg**	**H_{res} (G)**	**g factor**	**ΔH (G)**	**Mn AOS**	**%Mn (IV)**	**%Mn (III)**	**% Mn(II)**
Beginning of the cycle	**0-10 cm (S1)**	239±27	27.0±0.8	4.7±1.2	1.3±0.1	2631	2.56	2221	3.45	55	35	10
	10-50 cm	212±20	24.3±0.8	2.1±0.0	1.2±0.1	2771	2.43	2514	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	50-100 cm	199±14	25.4±2.3	1.8±0.1	2.2±0.3	2815	2.39	2119	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
End of the cycle	**0-10 cm (S2)**	206±3	27.6±1.3	3.7±0.9	2.2±0.1	2657	2.54	2542	3.56	63	30	7
	10-50 cm	200±36	23.8±2.2	1.9±0.5	1.2±0.2	2981	2.26	1874	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	50-100 cm	166±9	23.7±0.8	2.9±0.5	1.6±0.4	2000	3.35	3444	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

Chemical content is expressed as mean ± standard deviation. N.D.: not determined. The accuracy on AOS is estimated to 0.04 v.u.

Table B.3: Biochemical composition of the biofilm in function of depth, at the beginning and the end of the filtration cycle.

	Beginning of the filtration cycle			**End of the filtration cycle**		
Depth	**0-10cm**	**10-50cm**	**50-100cm**	**0-10cm**	**10-50cm**	**50-100cm**
Total cell counts (log(cell/cm^3))	7.17±0.02	7.16±0.03	7.17±0.02	7.02±0.05	6.92±0.01	7.03±0.01
Intact cell counts (log(cell/cm^3))	6.47±0.25	6.23±0.07	6.24±0.07	6.21±0.09	6.19±0.02	6.19±0.03
Proteins (mg BSA/cm^3)	1.82±0.39	1.86±0.67	1.48±0.4	1.22±0.87	0.81±0.36	1.42±0.14
Polysaccharides (mg D-glucose/cm^3)	3.11±0.18	3.33±0.14	3.40±0.08	2.09±0.20	2.20±0.02	2.80±0.02
Ratio proteins to polysaccharides (mg BSA/ mg D-glucose)	0.59±0.13	0.56±0.20	0.44±0.12	0.58±0.42	0.37±0.16	0.51±0.05
Biofilm Mn content (mg/cm^3)	31.67	36.21	35.70	23.53	23.87	28.72
Biofilm Fe content (mg/cm^3)	0.81	0.31	0.27	0.98	0.18	0.33
Mn average oxidation state in biofilm	3.28	3.26	3.53	3.63	3.45	3.46
ATP intracellular (ng/cm^3)	86.9	89.8	95.9	55.6	56.1	69.0
ATP extracellular (ng/cm^3)	0.8	3.3	2.7	0.3	2.7	1.3

Results are expressed by mean ± standard deviation.

Table B.4: Description of pure MnOB strains isolated by culture.

Order	**Family**	**Genus**	**Colony color**	**MnO_2 in the liquid culture (µg/L)**
Rhizobiales	*Unclassified*	*Unclassified*	Translucid	255.5±11.1
Burkholderiales	*Comamondaceae*	*Variovorax*	Beige	134.0±1.1
Burkholderiales	*Comamondaceae*	*Variovorax*	Pink	130.1±2.2
Burkholderiales	*Comamondaceae*	*Unclassified*	Pink	229.7±18.8
Burkholderiales	*Comamondaceae*	*Unclassified*	Beige	244.6±15.5
Burkholderiales	*Comamondaceae*	*Acidovorax*	Pink	168.5±3.3
Burkholderiales	*Comamondaceae*	*Acidovorax*	Beige	121.5±1.1
Caulobacterales	*Caulobacteraceae*	*Brevundimonas*	White orange	125.4±4.4

Table B.5: Description of pure MnRB strains isolated by culture.

Order	**Family**	**Genus**	**Colony color**	**Mn(II) in the liquid culture (mg/L)**
Caulobacterales	*Caulobacteraceae*	*Brevundimonas*	Dark brown	3.97
Bacillales	*Bacillaceae*	*Bacillus*	White yellow	8.06
Bacillales	*Bacillaceae*	*Bacillus*	White	6.61
Bacillales	*Bacillaceae*	*Bacillus*	White	19.06
Bacillales	*Bacillaceae*	*Bacillus*	White	5.57
Bacillales	*Bacillaceae*	*Bacillus*	White	6.79

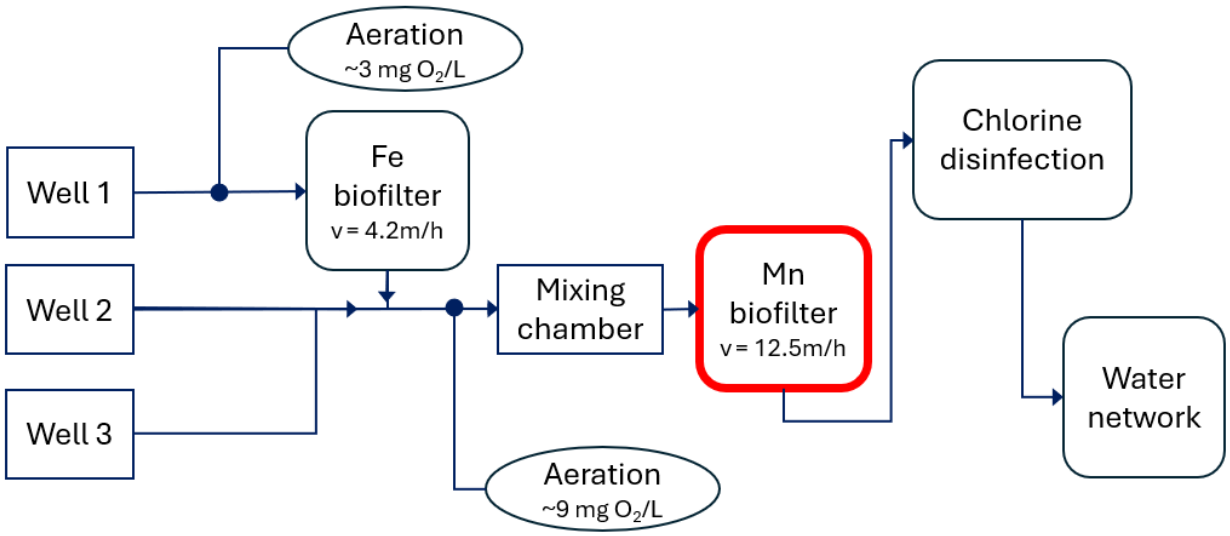


Figure B.1: Presentation of the water treatment plant of the municipality. The Mn biofilter studied is highlighted in red.

Figure B.2: Photo of the top of the cored biofilter. The media is close to the water distributor and that a thin rust-colored layer covers the top of the media.

Figure B.3: Photo of a media sample taken from the top of the cored biofilter

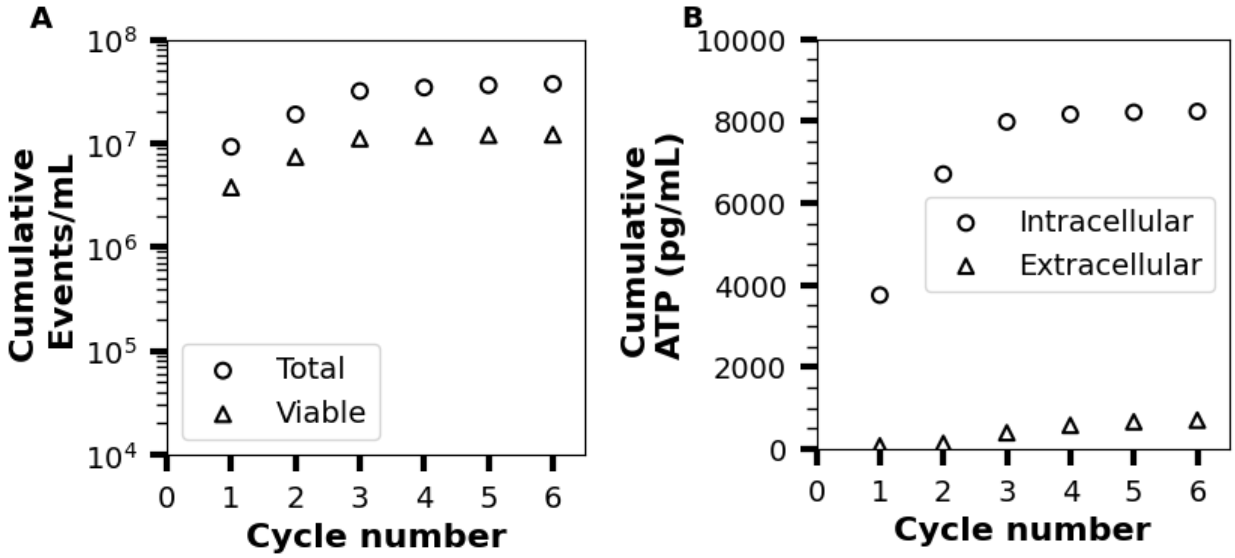


Figure B.4: Evolution of the cumulative total and viables events (A) or intracellular and extracellular ATP concentration (B) in the 25mL phosphate buffer solution after a 5min sonication cycle. An increase in extracellular ATP is noted from the 3rd cycle onwards, indicating that some of the extracted cells are beginning to be damaged.

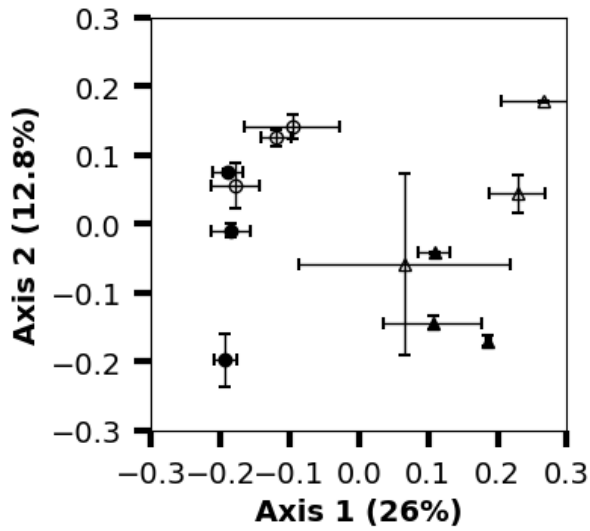


Figure B.5: Evaluation of the phenotype beta-diversity by PCoA realized on flow cytometry data. (●) viable, (▲) total, before (plain symbols) and after (empty symbols) backwash.

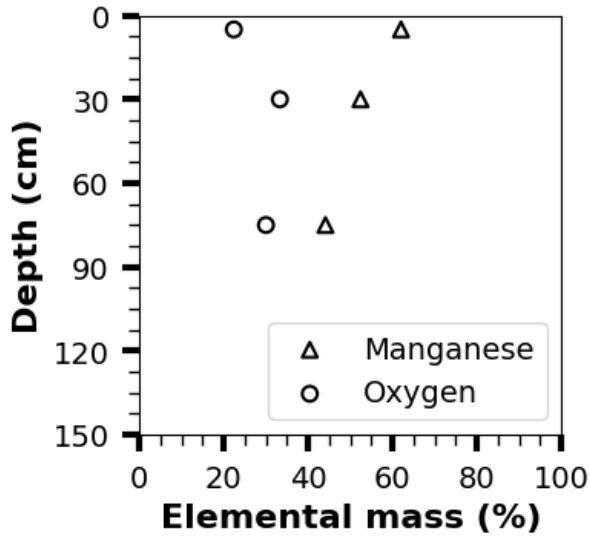


Figure B.6: Evolution of the composition of the surface (EDS penetration depth in MnO_2 at 10 keV is 0.8µm (Kanaya & Okayama, 1972)) by EDS analysis for Mn and Oxygen.

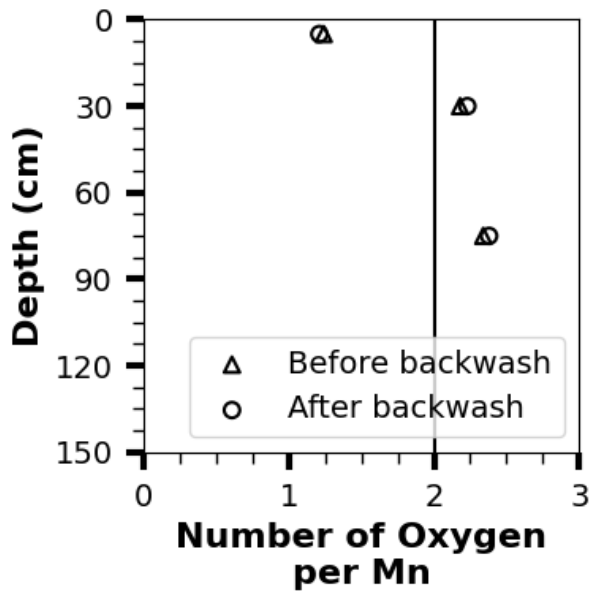


Figure B.7: Evolution of the number of oxygen atom per Mn atom on the surface before and after backwash (EDS penetration depth in MnO_2 at 10 keV is 0.8µm (Kanaya & Okayama, 1972)). The vertical line represents the number of oxygen atom per Mn atom for the whole coating determined by EDS of a cross-section of the media coating.

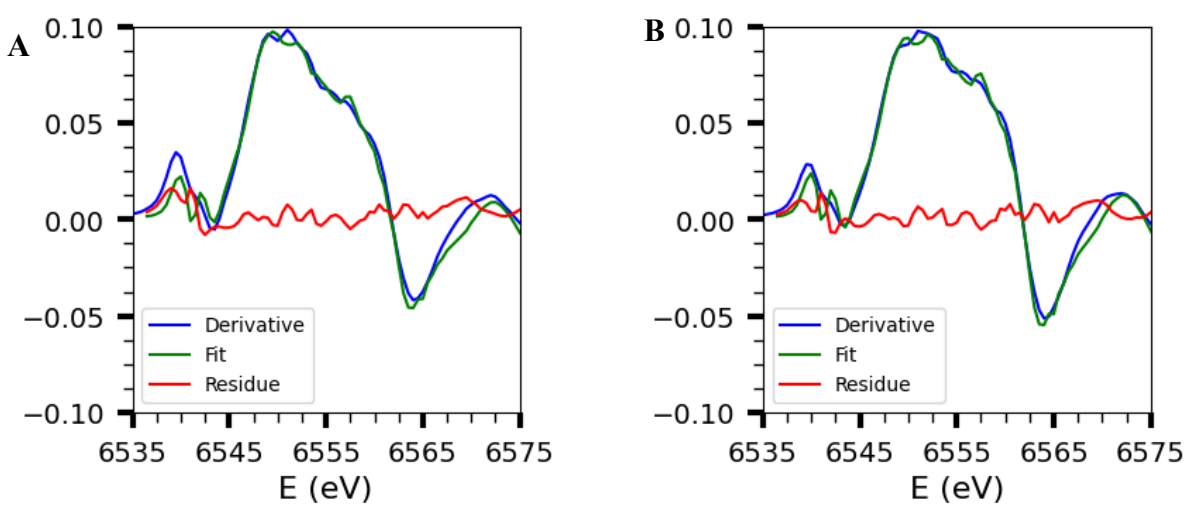


Figure B.8: Combo-fit-analysis of the XANES spectra derivatives for sample S1 beginning of the cycle (A), and for sample S2 end of the cycle (B).

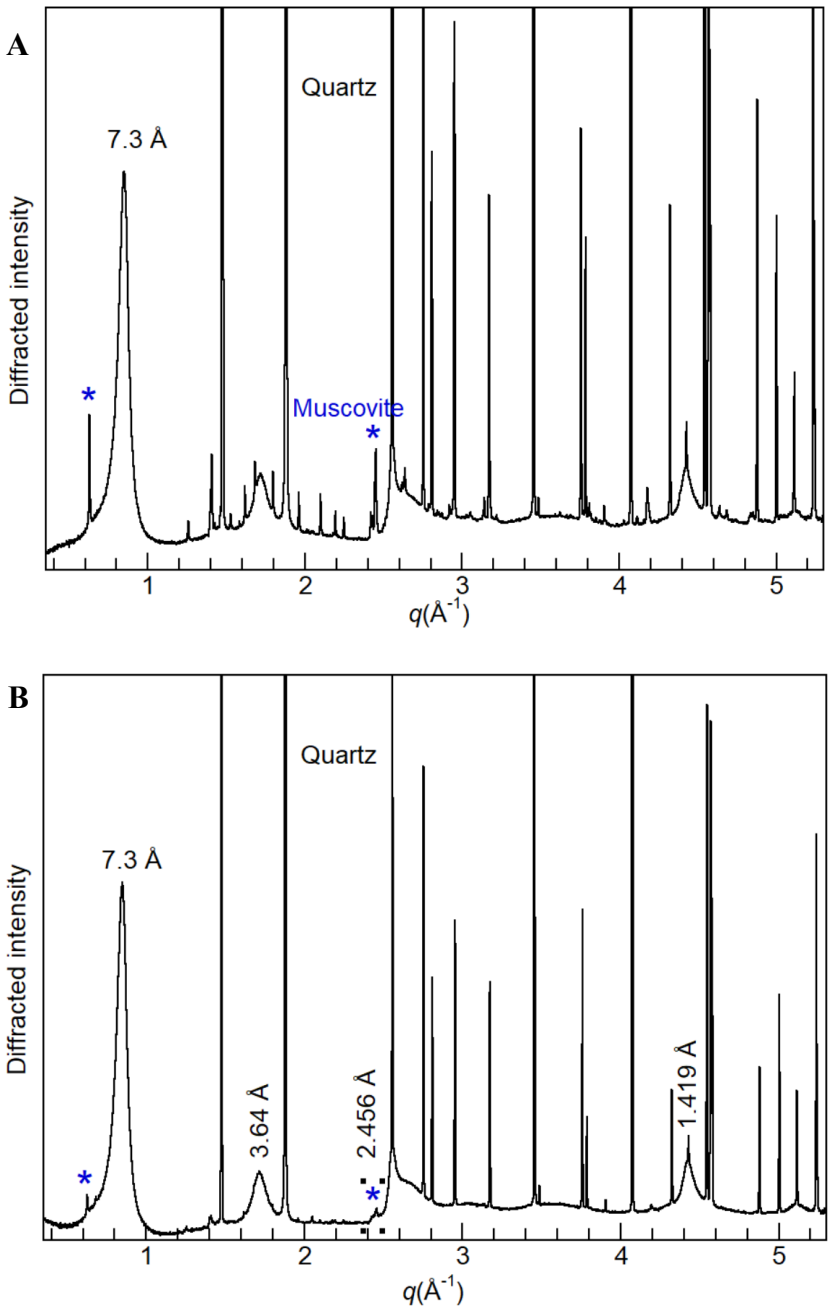


Figure B.9: XRD diffractogram of the media sample at the beginning of the cycle S1 (A) and at the end S2 (B). Three phases were identified: major quartz (most intense sharp lines), major δ-MnO_2 (broad lines), and minor muscovite 2M-1 (lower intensity sharp lines).

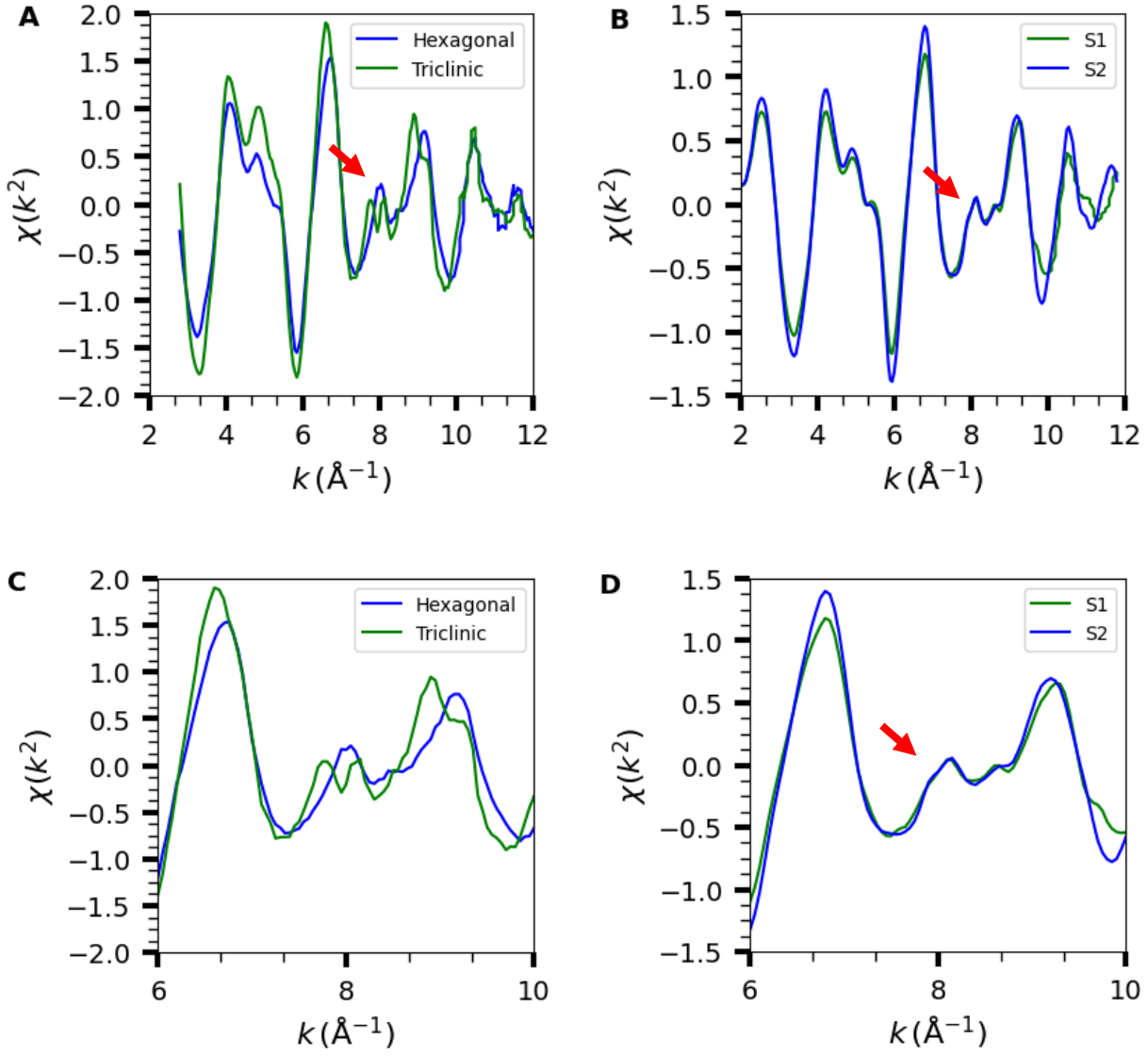


Figure B.10: EXAFS spectra of the hexagonal and triclinic birnessite (A) of the media samples (S1 and S2) (B). Figure C and D represent a zoom of the EXAFS spectra between k = 6 and 10 $Å^{-1}$ for the hexagonal and triclinic birnessite and for the media sample, respectively.

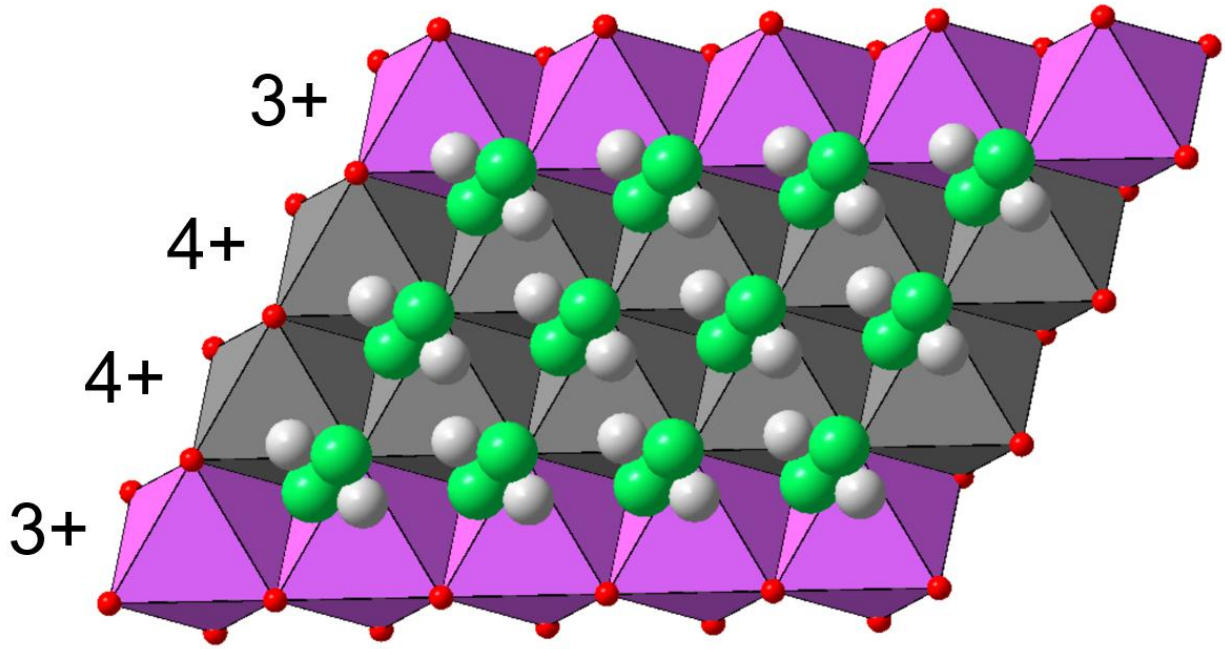


Figure B.11: Structure of triclinic birnessite projected in the ab plane. The Mn(III) and Mn(IV) cations are ordered in rows (Lanson et al., 2002).

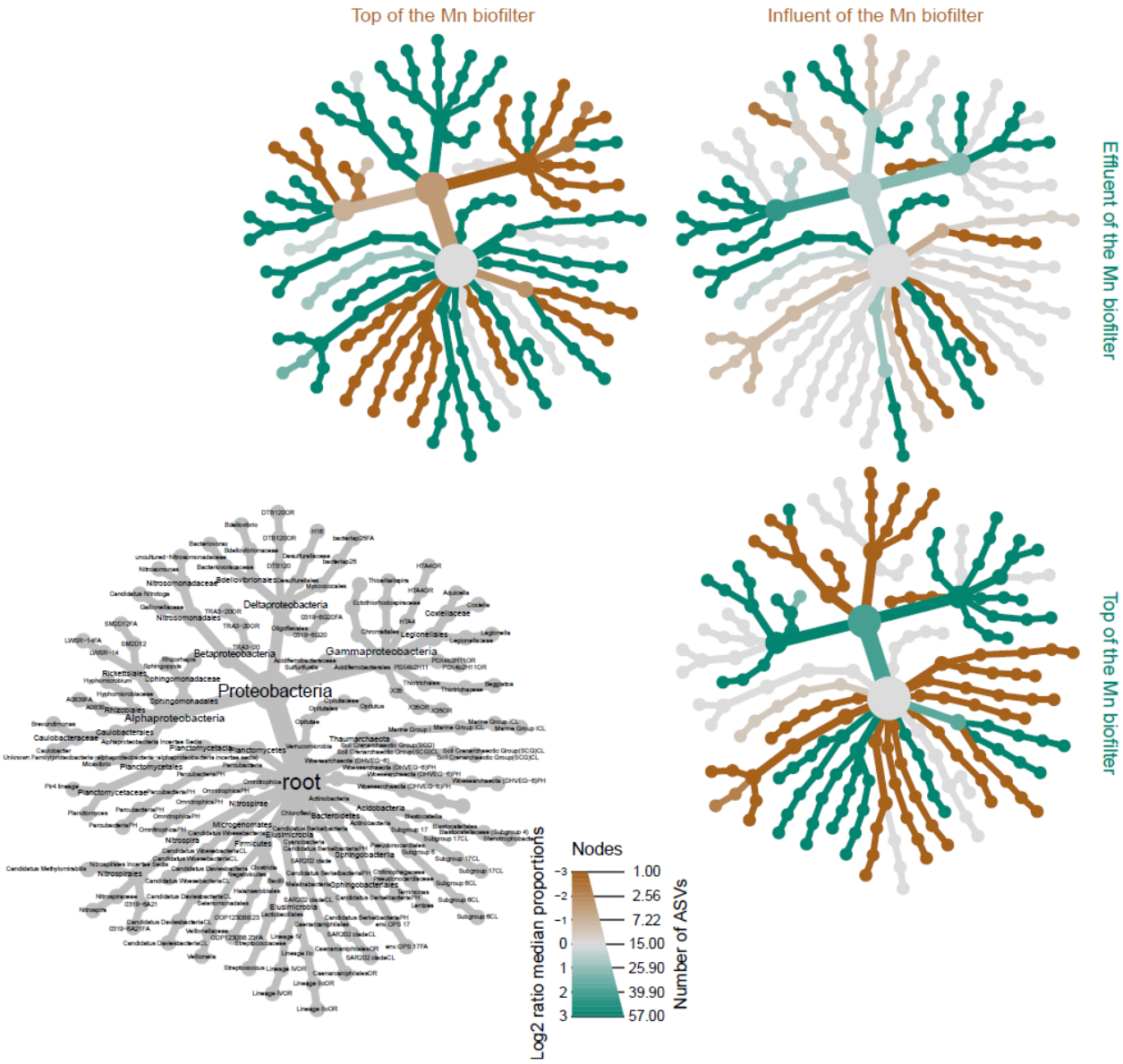


Figure B.12: Heat tree presenting the taxonomic classification of microbial communities in the biofilter based on 16S rRNA sequencing. The relative abundance of key bacterial taxa is shown for the top of the biofilter, the influent, and the effluent.

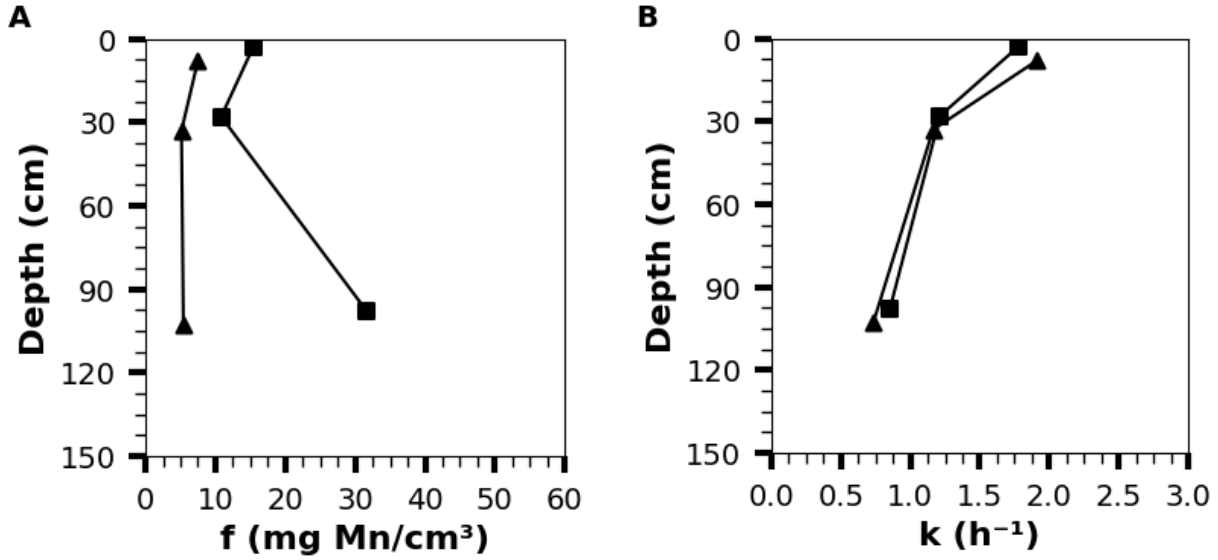


Figure B.13: Evolution of the kinetic parameters (A. factor f, B. k) of the Mn oxidation ((■) Total biofilm, (▲) microbiological with inhibition of respiratory chain) in function of depth, at the end of the cycle.

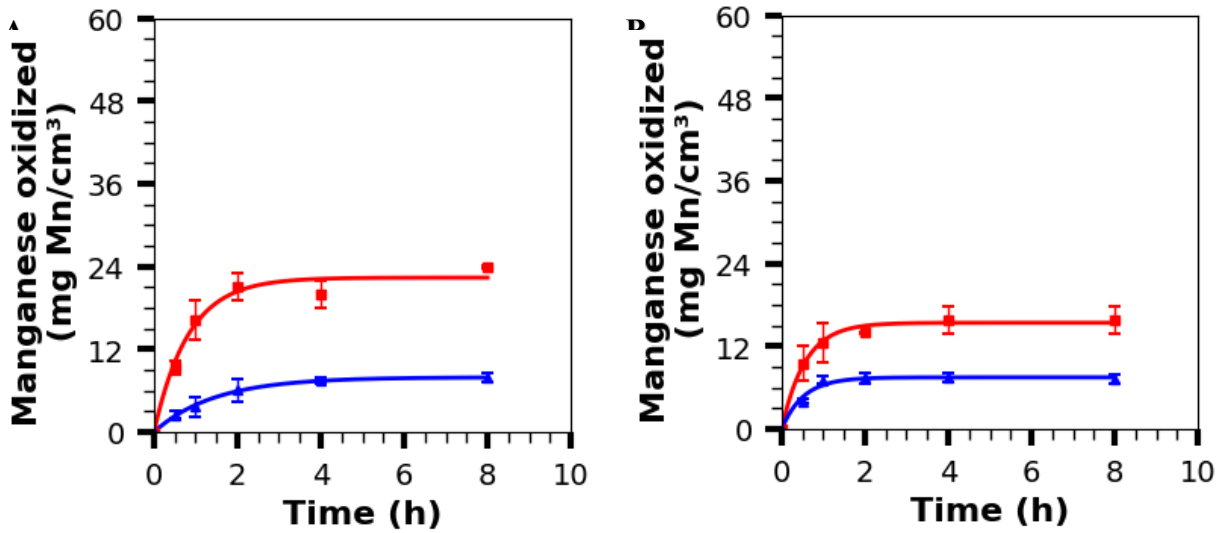


Figure B.14: Evolution of the formation of MnOx by the extracted biofilm by the different pathways studied ((■) Total biofilm, (▲) microbiological with inhibition of respiratory chain) for the top (A, B) at the beginning and at the end of the cycle respectively. Pseudo-first-order kinetic model (lines) was used to model to traduce the Mn oxidation.

ANNEXE C SUPPLEMENTAL MATERIAL, ARTICLE 3: IRON-INDUCED NANOSCALE RESTRUCTURING OF BIRNESSITE DRIVES FUNCTIONAL SHIFTS IN GROUNDWATER BIOFILTERS

Journal: Water Research (soumis à)

Title: Iron-Induced Nanoscale Restructuring of Birnessite Drives Functional Shifts in Groundwater Biofilters

Authors: Jérôme Ducret and Benoit Barbeau

Number of Text: 1 (Text C.1)

Number of Table: 6 (Table C.1, Table C.2, Table C.3, Table C.4, Table C.5, Table C.6)

Number of Figure: 10 (Figure C.1, Figure C.2, Figure C.3, Figure C.4, Figure C.5, Figure C.6, Figure C.7, Figure C.8, Figure C.9, Figure C.10)

Text C.1: Description of the EXAFS and XANES analysis

While XRD probes long-range structural order, the poorly ordered nature of these Fe precipitates necessitates local structural investigation (Manceau, 2011). Fe K-edge XANES spectra (Figure S2) exhibit a pre-edge feature centered at ~7112 eV with relatively low intensity and a main edge position consistent with Fe(III) predominantly in octahedral coordination (Wilke et al., 2001). Since the Fe K-edge EXAFS spectra of the different samples were highly similar (Figure S3), they were averaged to improve the signal-to-noise ratio.

To further constrain the local structure of the Fe phase, EXAFS spectra was modeled using a multi-shell approach (Manceau, 2011). The best-fit parameters are reported in Table S4. The first coordination shell consists of oxygen atoms at 1.91, 1.97 and 2.04 ± 0.01 Å, consistent with octahedrally coordinated Fe(III). The second-shell region is characterized by Fe–Fe distances at 3.02 and 3.10 ± 0.02 Å, attributable to edge-sharing FeO_6 octahedra, and at 3.47 ± 0.02 Å, corresponding to corner-sharing linkages. These distances are characteristic of nanocrystalline ferrihydrite-like structures (Manceau, 2011).

Models including only Fe–Fe scattering paths did not fully reproduce the EXAFS signal in the 2.0–2.3 Å (uncorrected for phase shift) region. Incorporation of a short Fe–Mn scattering path at 2.88

± 0.03 Å significantly improved the fit quality (Table S4), as reflected by a reduction in the R-factor and the reduced χ^2. This Fe–Mn distance is shorter than typical Fe–Fe edge-sharing distances in ferrihydrite (~3.02 Å) but closely matches the Mn–Mn periodicity in birnessite layers (~2.85 Å) (Post & Veblen, 1990).

Although similar distances may occur in face-sharing Fe octahedral configurations in certain dense Fe oxides (Manceau, 2011), the structural context and the absence of crystalline Fe phases in XRD support interpretation of this feature as Fe(III) species structurally associated with birnessite.

Table C.1: Description of the methods used to characterize water samples. More details can be found in Ducret et al. (2025).

Parameters	On-site/ off-site	Methods	Equipment used	Samples
pH	On-site	Not specified	Multiparameter (HQ series, Hach®)	Pre- and post-filtration, backwash water
Dissolved oxygen				
Conductivity				
Turbidity			Portable turbidimeter (2100Q, Hach®)	
ORP			ORP tester (HI98120, Hannah® instruments)	
Temperature				
Dissolved organic carbon (DOC)	Off-site	Persulfate-Ultraviolet method 5310C (after filtration 0.45µm) (American Public Health Association, 2023)	Sievers M5310C Laboratory TOC Analyzer	
Biodegradable dissolved organic carbon (BDOC)		Incubation in dark at room temperature for 20 days (Servais et al., 1989)		Pre- and post-filtration
Total Mn		1% (v/v) HNO_3 (Trace metal grade)	PinAAcle™ 900F, PerkinElmer®)	
Total Fe				
Dissolved Mn		Filtration 0.45 µm then 1% (v/v) HNO_3 (Trace metal grade)		Pre- and post-filtration, backwash water
Dissolved Fe				
ATP		Quench-Gone™ Aqueous test on phosphate buffer (method 9050C (American Public Health Association, 2023)	PhotonMaster™ (LuminUltra®)	

Table C.2: Main components of the media coating (in elemental mass percentage) determined by EDS for the predominantly Mn (Mn coating) and predominantly Fe (Fe coating) layer of a sample taken from the top of the filter and for the complete coating for a sample taken from the bottom of the biofilter.

Elemental mass %	**Top of the biofilter**		**Bottom of the biofilter**
	Mn coating	**Fe coating**	
O	31±5%	32±6%	38±4%
Mn	46±12%	3±6%	40±6%
Fe	15±10%	49±7%	13±4%
Ca	5±1%	4±1%	4±0%
Al	2±1%	3±4%	2±1%
P	0±0%	3±1%	0±0%

Each result corresponds to the mean ± standard deviation for 5 measurements per layer.

Table C.3: Chemical composition of the coating and electron paramagnetic resonance of the biofilter media in function of depth, before and after the backwash.

		Chemical content (mg element /cm^3 of media)				**EPR analysis**			**XANES analysis**			
	Depth	**Mn**	**Ca**	**Fe**	**Mg**	**H_{res} (Oe)**	**g factor**	**ΔH (Oe)**	**Mn AOS[1]**	**%Mn(IV)**	**%Mn(III)**	**%Mn (II)**
Beginning of cycle	**0-10cm**	162.2±6.6	18.4±0.6	65.2±3.4	2.4±0.0	2140	3.130	3353	3.65	71%	24%	5%
	10-30cm	155.0±2.1	19.9±1.7	64.0±1.9	2.4±0.1	1817	3.687	3245	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	30-50cm	178.4±5.0	20.2±0.9	71.0±3.4	2.5±0.1	1705	3.930	2791	3.61	67%	27%	6%
	50-100cm	164.8±3.4	19.5±0.8	65.1±1.2	2.5±0.1	2712	2.495	1677	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	100-150cm	158.3±0.5	17.9±0.3	64.3±1.5	2.5±0.1	1767	3.815	4006	3.65	71%	23%	6%
End of cycle	**0-10cm**	173.2±0.1	20.5±0.1	74.3±1.0	2.7±0.0	2198	3.061	3447	3.65	70%	24%	6%
	10-30cm	165.3±9.1	19.7±1.4	72.5±1.3	2.6±0.2	2132	3.149	3312	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	30-50cm	160.6±1.1	18.3±0.6	67.5±0.8	2.5±0.0	2124	3.164	3337	3.67	73%	22%	5%
	50-100cm	152.6±8.2	17.0±0.7	61.3±3.9	2.3±0.1	2002	3.353	3598	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	100-150cm	158.9±4.1	18.1±0.4	63.9±2.7	2.3±0.1	2113	3.176	3206	3.63	69%	25%	6%
Backwash water		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2.92	30%	32%	38%
Fe biofilter		491±38	45.2±0.8	56.1±1.9	1.6±0.01	2881	2.334	2340	3.32	47%	38%	15%

Chemical content is expressed by mean ± standard deviation. N.D.: not determined.[1] The accuracy on AOS is estimated to 0.04 v.u.

Table C.4: EXAFS parameters from the multi-shell fits of 2-line ferrihydrite without and with Mn scattering path

Model		**2-line Ferrihydrite model**	**2-line Ferrihydrite model with Mn scattering path**
Independent points		10.56	10.56
Number of variables		6 (4)[1]	7
Reduced chi-squared		52.61 (39.90)[1]	34.99
R-factor		0.00928 (0.0096)[1]	0.00456
Shell Fe-O	Coordination number (N)	3.37 ± 0.25	3.26 ± 0.21
	Interatomic distance (R)	1.91 ± 0.01 Å 1.97 ± 0.01 Å 2.04 ± 0.01 Å	1.90 ± 0.01 Å 1.96 ± 0.01 Å 2.01 ± 0.01 Å
	Standard deviation of the distance distribution (σ^2)	0.007 ± 0.001 Å 0.007 ± 0.001 Å 0.007 ± 0.001 Å	0.007 ± 0.001 Å 0.007 ± 0.001 Å 0.007 ± 0.001 Å
Shell Fe-Fe	Coordination number (N)	6*	6*
	Interatomic distance (R)	3.02 ± 0.02 Å (Edge-sharing) 3.10 ± 0.02 Å (Edge-sharing) 3.47 ± 0.02 Å (Corner-sharing)	3.01 Å* (Edge-sharing) 3.09 Å* (Edge-sharing) 3.47 Å* (Corner-sharing)
	Standard deviation of the distance distribution (σ^2)	0.030 ± 0.002 Å 0.030 ± 0.002 Å 0.030 ± 0.002 Å	0.030 Å* 0.030 Å* 0.030 Å*
Shell Fe-Mn	Coordination number (N)	N.D.	0.41 ± 0.63[2]
	Interatomic distance (R)	N.D.	2.88 ± 0.03 Å (Face-sharing)
	Standard deviation of the distance distribution (σ^2)	N.D.	0.004 ± 0.01 Å

*set parameters; [1] Statistical data corresponding to the fit in the case where the same parameters as those of the fit integrating Mn were fixed; [2] Although the coordination number of the Fe–Mn path exhibits a relatively large uncertainty due to the limited signal-to-noise ratio, its inclusion significantly improves both the R-factor and the reproduction of the 2.1–2.3 Å feature in the Fourier transform, supporting the presence of Fe–Mn interactions.

Table C.5: Main elementary components observable structures covering the media taken from the top of the biofilter.

Elemental mass %	Boules	Filaments
O	30±1%	23±2%
Mn	18±9%	0±0%
Fe	34±7%	19±7%
Ca	6±2%	7±3%
P	1±0%	5±1%
C	9±1%	43±7%

Each result corresponds to the mean ± standard deviation for 3 measurements per structure highlighted by red arrows in Figure 6.3.

Table C.6: Biochemical composition of the biofilm in function of depth, at the begin and at the end of the biofiltration cycle

	Fe-Mn biofilter											**Fe biofilter**
	Beginning of the cycle					**End of cycle**					**Back-wash**	
Depth (cm)	0-10	10-30	30-50	50-100	100-150	0-10	10-30	30-50	50-100	100-150		
Total cell counts (log(cell/cm^3))	9.02±0.01	9.11±0.00	8.96±0.06	9.20±0.00	9.34±0.04	9.27±0.00	9.09±0..01	9.01±0.02	8.82±0.00	8.93±0.01	9.61±0.01	7.52±0.00
Intact cell counts (log(cell/cm^3))	8.52±0.03	8.68±0.00	8.40±0.01	8.66±0.06	8.74±0.03	8.77±0.03	8.63±0.01	8.50±0.01	8.39±0.02	8.38±0.01	9.07±0.02	6.54±0.00
Proteins (mg BSA/cm^3)	4.51±0.02	6.05±0.01	2.98±0.00	5.03±0.02	8.08±0.31	7.83±0.02	6.08±0.00	4.92±0.04	4.49±0.00	5.99±0.02	17.29±0.05	3.48±0.51
Polysaccharides (mg glu/cm^3)	0.26±0.02	0.43±0.00	0.38±0.01	0.90±0.01	1.78±0.06	0.28±0.01	0.10±0.02	0.19±0.07	0.18±0.03	0.49±0.06	0.81±0.02	2.49±0.07
Ratio proteins to polysaccharides (mg BSA/ mg D-glucose)	17	14	7.9	5.6	4.5	28	62	27	25	12	21	1.4
Biofilm Mn content (mg/cm^3)	2.05	2.84	2.28	6.68	13.93	1.08	1.14	3.20	1.95	3.93	0.88	17.25
Biofilm Fe content (mg/cm^3)	2.00	2.29	2.05	4.12	7.48	2.68	2.03	2.75	1.76	2.04	8.96	6.92
Mn average oxidation state in biofilm	2.84	2.79	2.97	2.92	2.90	2.66	2.82	2.73	2.76	2.77	2.49	N.D.
ATP intracellular (ng/cm^3)	137.7	116.4	91.0	134.6	188.6	305.2	221.7	233.0	161.9	54.7	199.9	337.6
ATP extracellular (ng/cm^3)	5.7	22.3	6.1	9.3	20.6	1.6	3.5	3.0	4.3	9.9	16.8	0.6

N.D.: Not determined

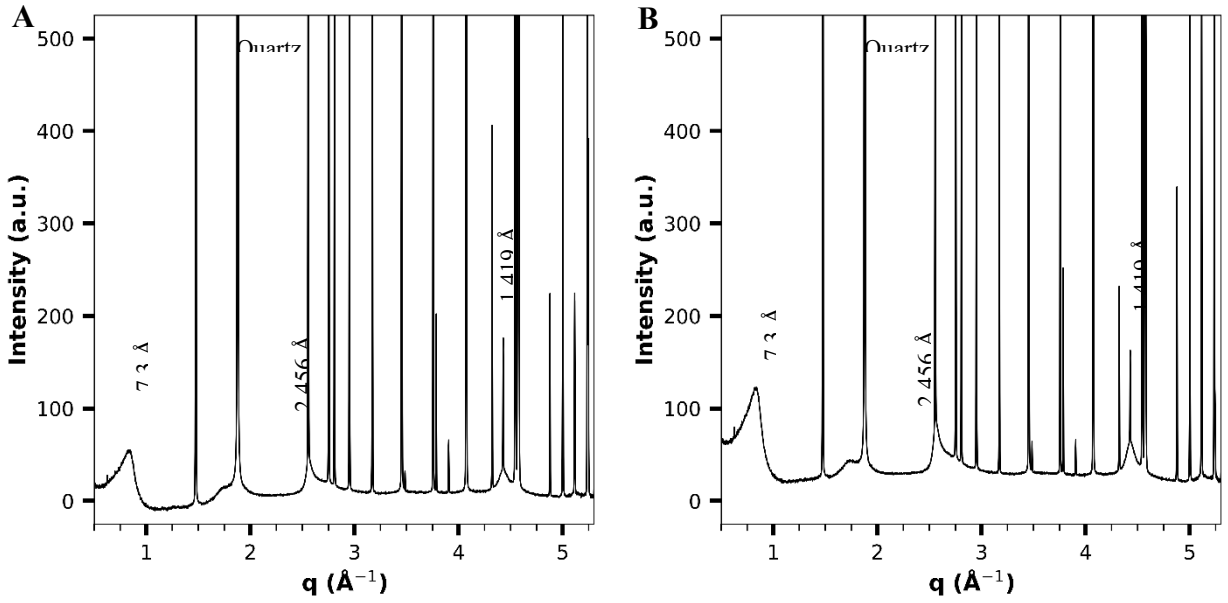


Figure C.1: XRD diffractogram of the media sample at the beginning of the cycle S1 (A) and at the end S2 (B) for the Fe-Mn biofilter. Two phases were identified: major quartz (most intense sharp lines), major δ-MnO_2.

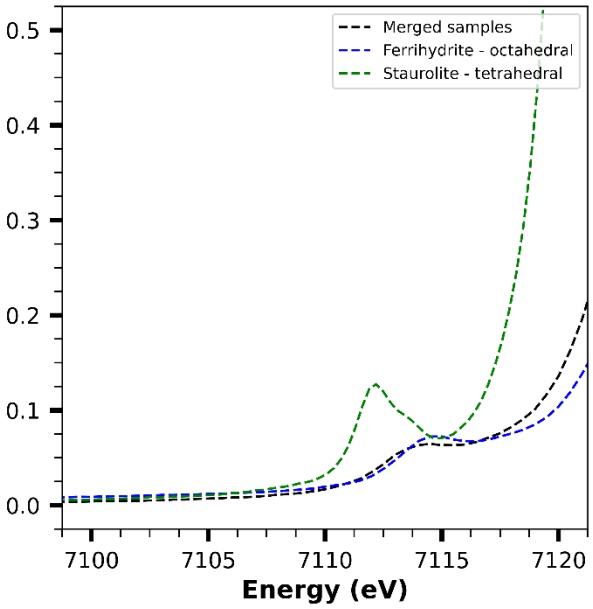


Figure C.2: Pre-edge of the XANES spectra of samples. An octahedral and tetrahedral spectra (Spasyuk et al., 2025) were used for comparison to determine the coordination of the Fe(III) in the structure.

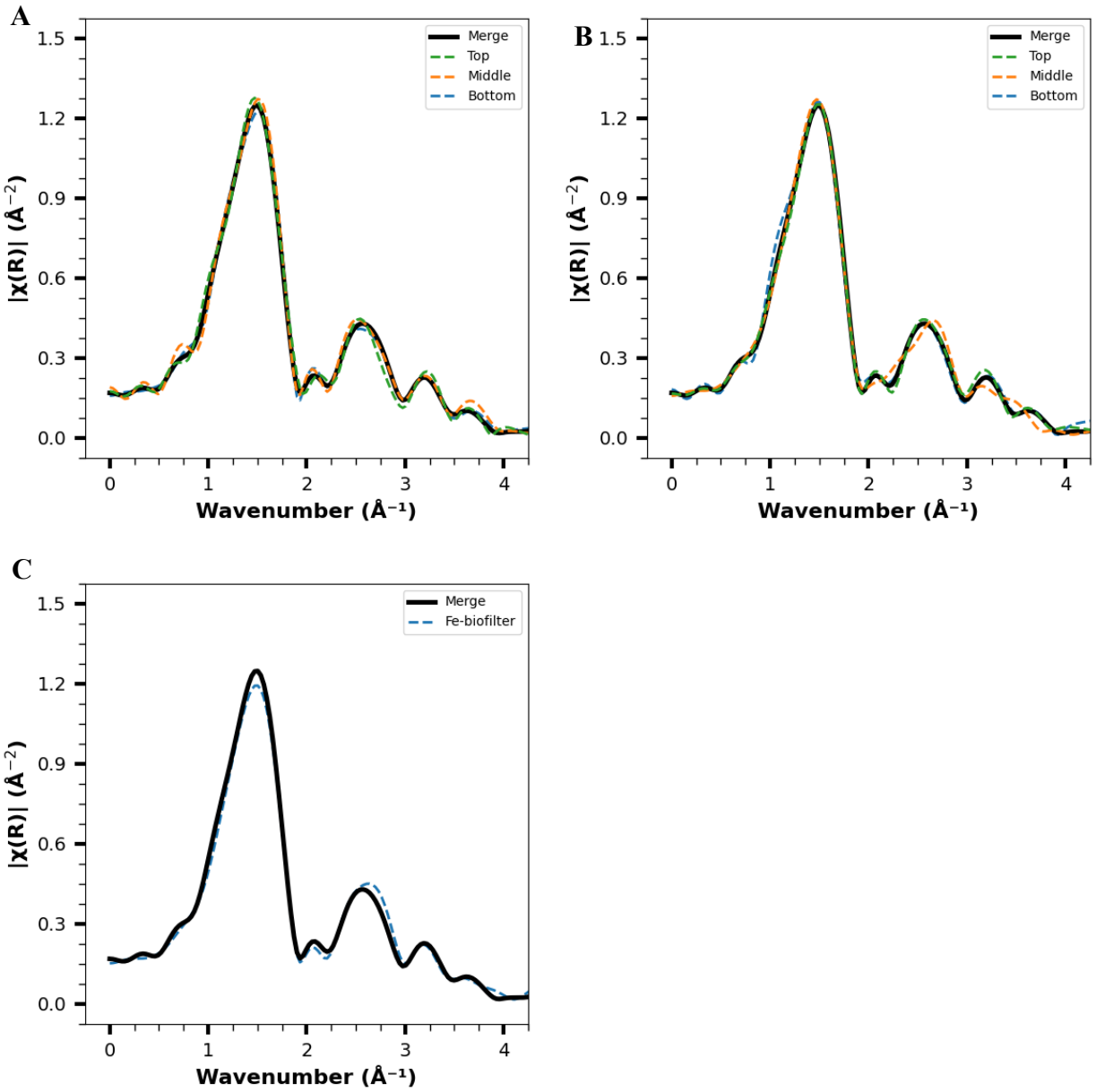


Figure C.3: Comparison of the Fourier-transformed Fe K-edge EXAFS spectra in R-space (magnitude) of the merge spectra with spectra of the samples sampled at the beginning of the cycle (A), at the end of the cycle (B) for the Fe-Mn biofilter and at the Fe-biofilter (C).

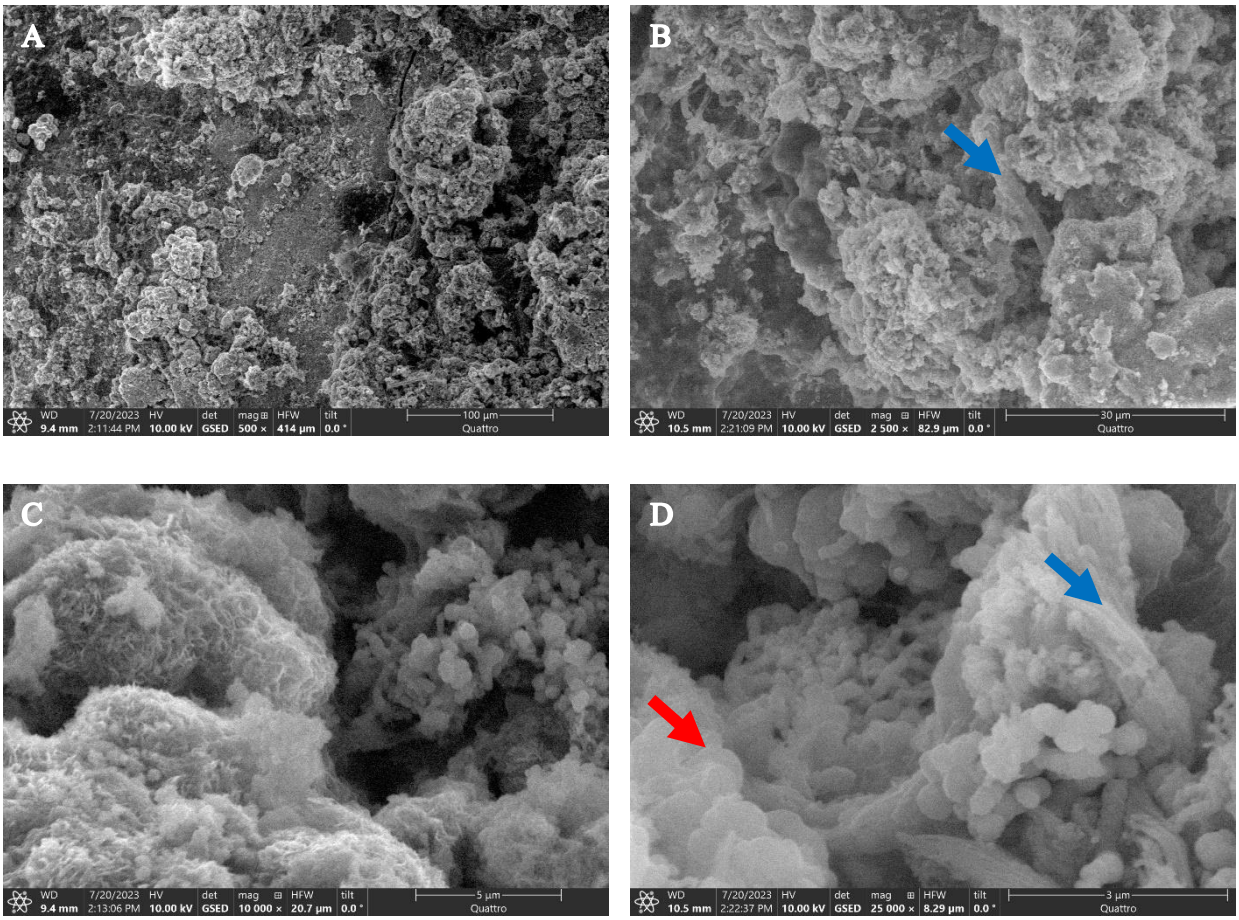


Figure C.4: Environmental scanning electron microscopy of media surface from samples recovered in the Fe biofilter at different magnitudes highlighting the biological structures present on the media surface (500X for A, 2500X for B, 10,000X for C and 25,000X for D). EDS analysis of the structure highlighted by the red arrow (Fe: 42.5%, O: 33.8%, C: 13.6%, Mn: 0.8%) confirms the high presence of iron in carbon-rich structures.

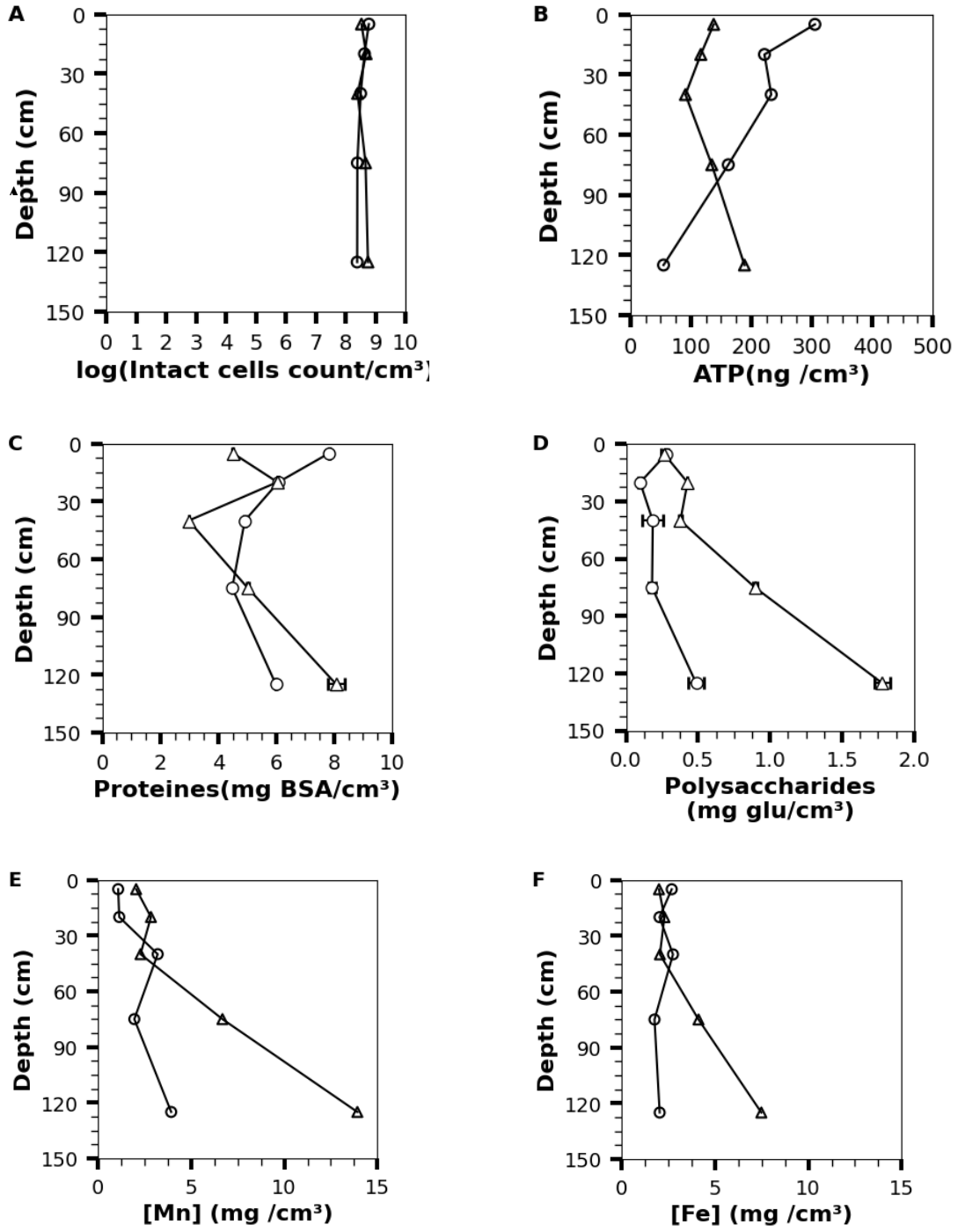


Figure C.5: Depth-related profiles of biochemical characteristics of the biofilm (A. Intact cells count, B. ATP, C. Proteins, D. Polysaccharides, E. Concentration of Mn in the biofilm, F. Concentration of Fe in the biofilm), at the beginning (Δ) and at the end (o) of the filtration cycle.

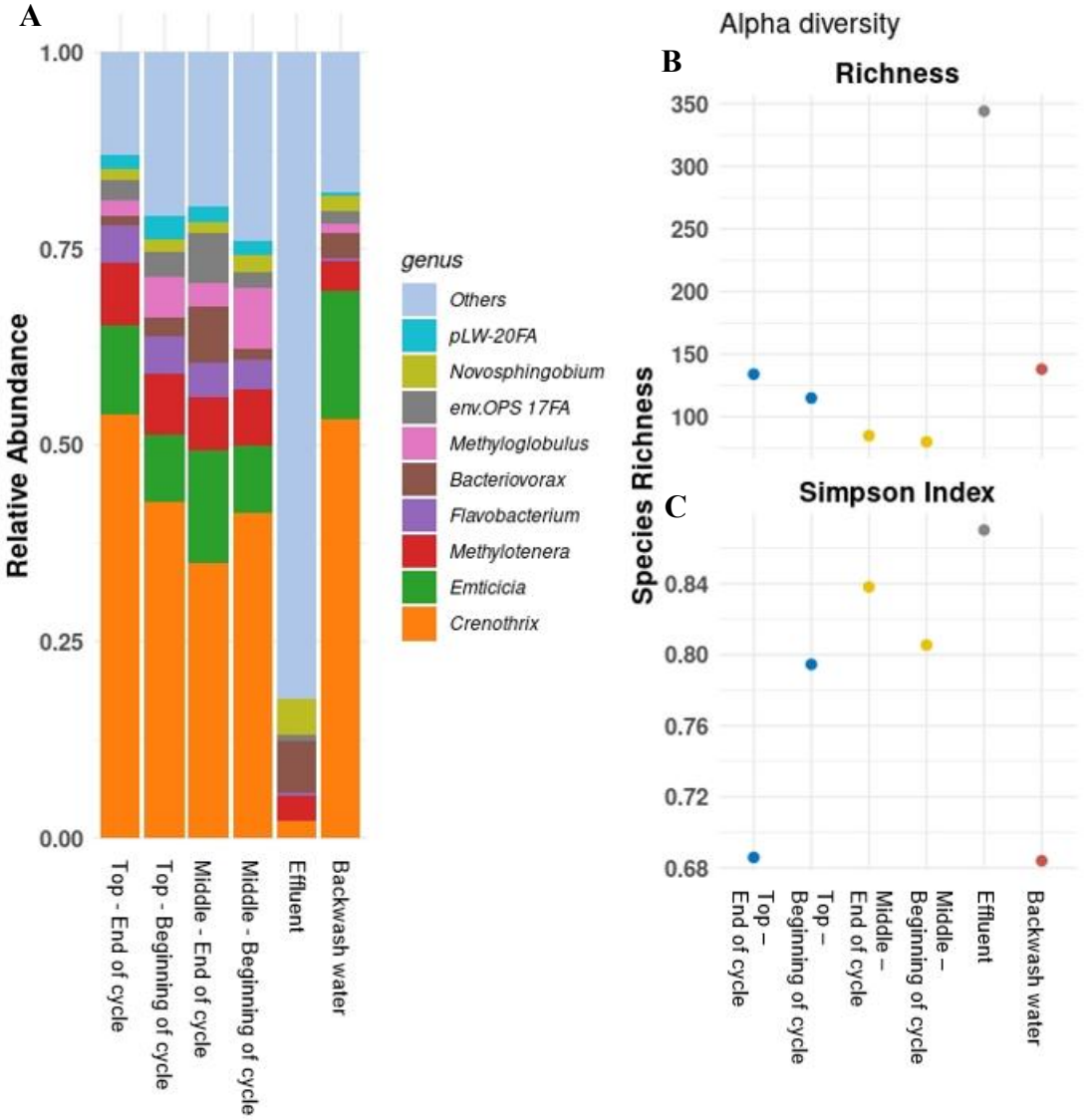


Figure C.6: A. Relative abundance of the most abundant genus, Alpha diversity indicator (B. Richness and C. Simpson Index) for the different samples of the Fe-Mn biofilter.

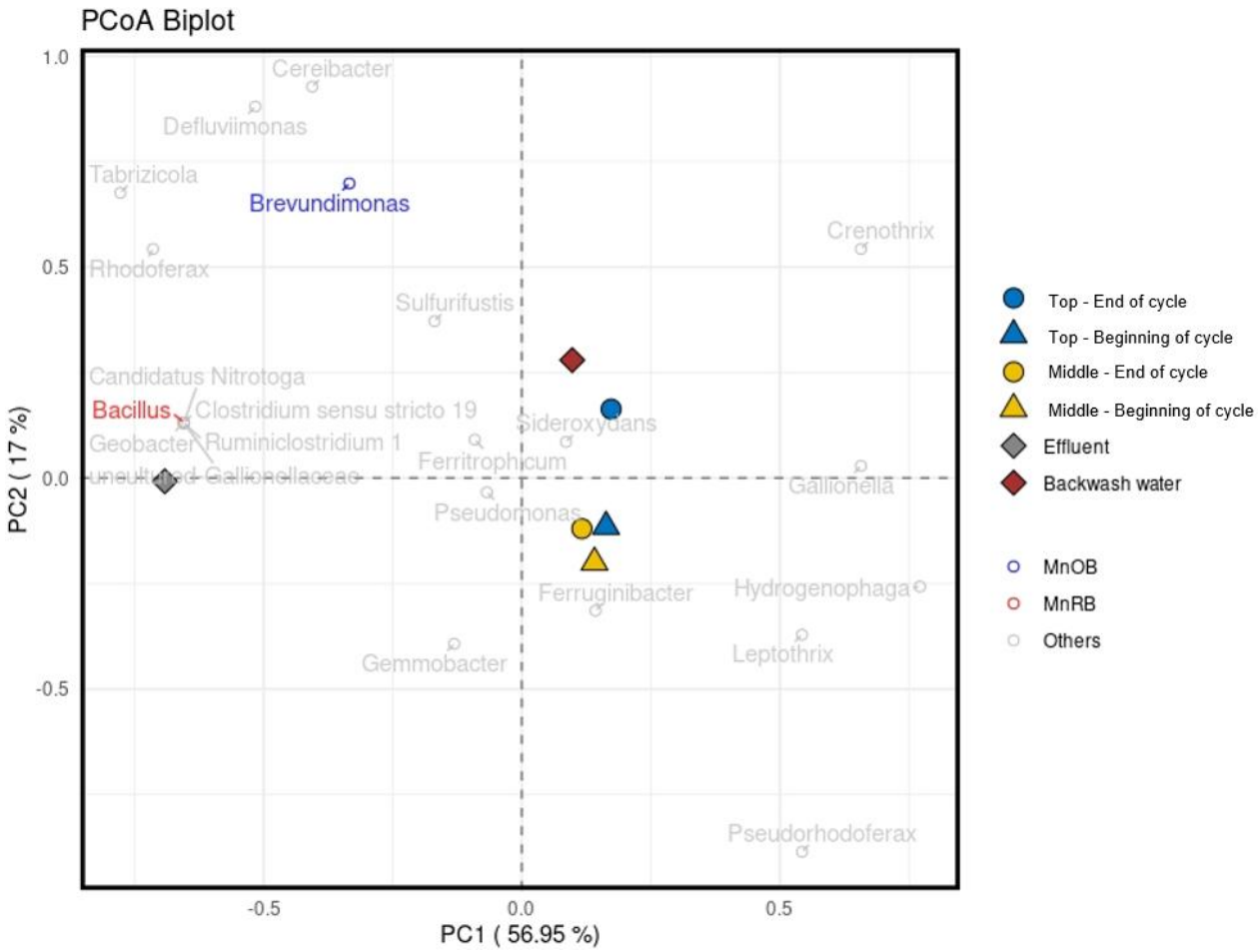


Figure C.7: PCoA biplot showing the distribution of the Fe-Mn biofilter samples along PC1 and PC2. Symbols represent sampling depth and cycle stage. Blue and red labels indicate Mn-oxidizing bacteria (MnOB) and Mn-reducing bacteria (MnRB) validated by culture, respectively; grey labels correspond to other genera known to be active in groundwater biofilters.

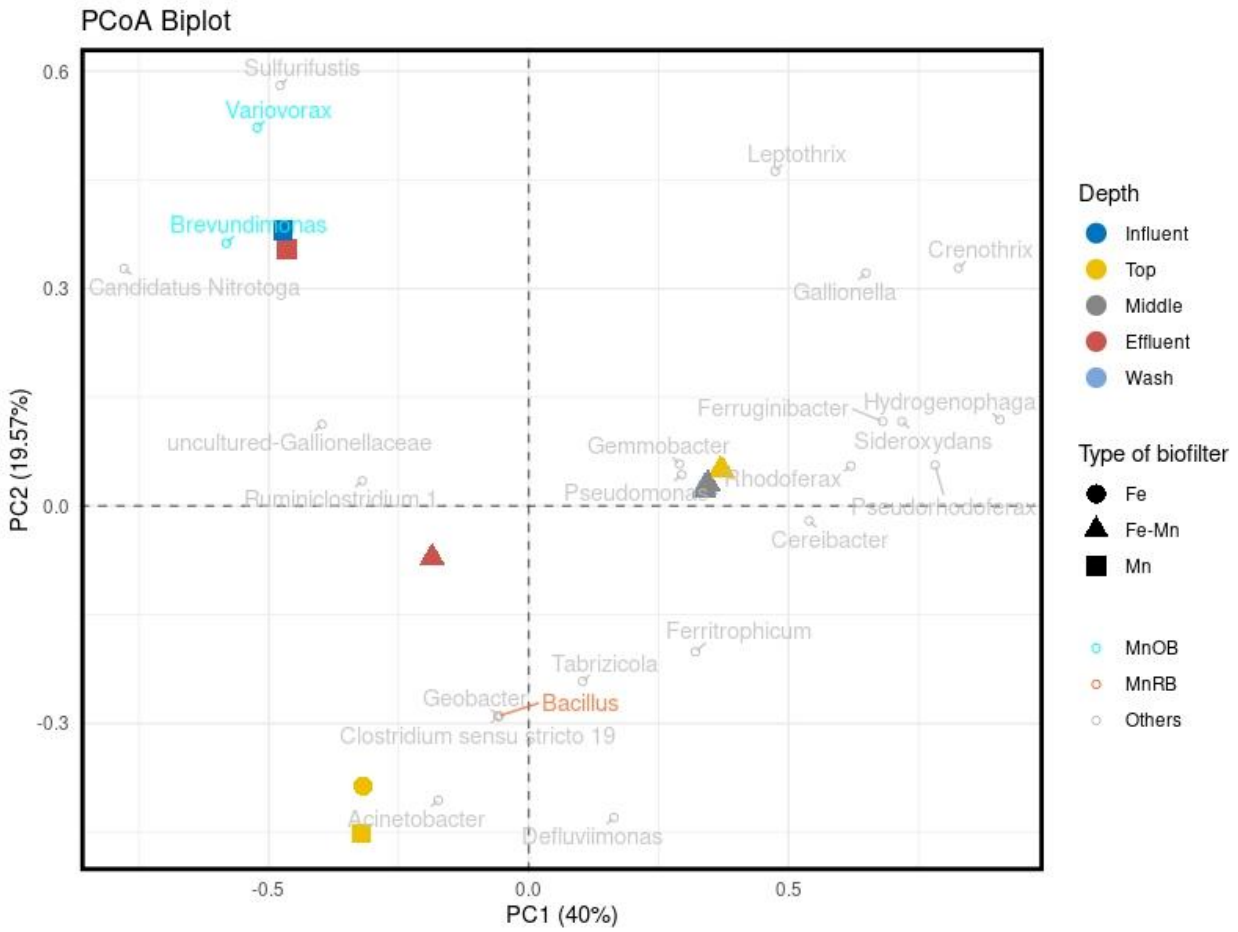


Figure C.8: PCoA biplot showing the distribution of the three biofilter samples along PC1 and PC2. Symbols represent sampling depths and location. Blue and red labels indicate Mn-oxidizing bacteria (MnOB) and Mn-reducing bacteria (MnRB) validated by culture, respectively; grey labels correspond to other genera known to be active in groundwater biofilters.

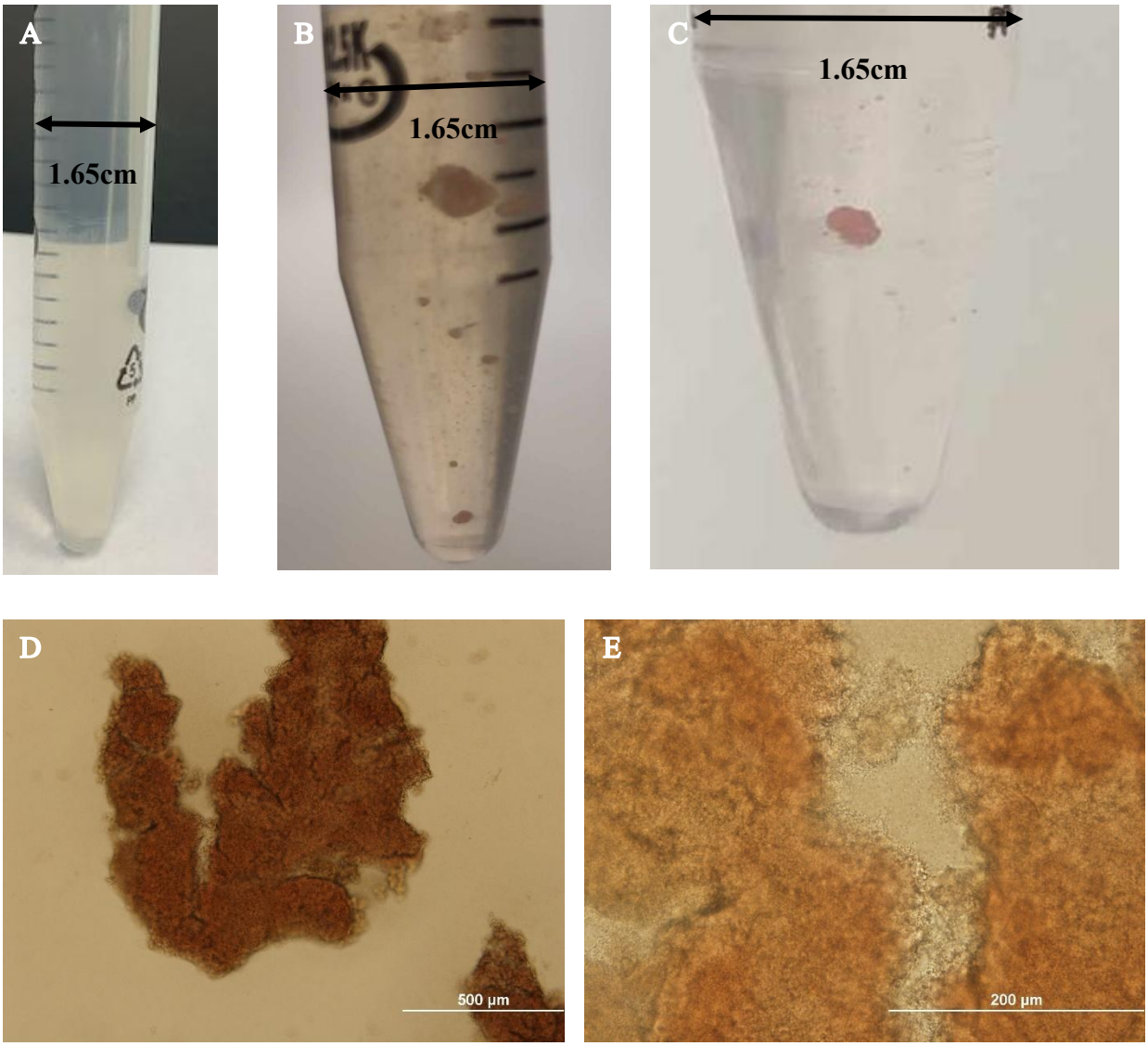


Figure C.9: Example of MnOB isolate in MnOB liquid culture medium blank (A); MnOB224 strain for which a brown precipitate is present in addition to a slight staining of the culture medium (B); MnOB215 strain in which a rapidly settling red precipitate has formed (C); Optical microscopy of the red precipitate at a magnification of 100x (D) and 400x (E) a granule can be seen at the center of the bacterial biofilm. The same conclusion can be made on the brown precipitate (data not shown).

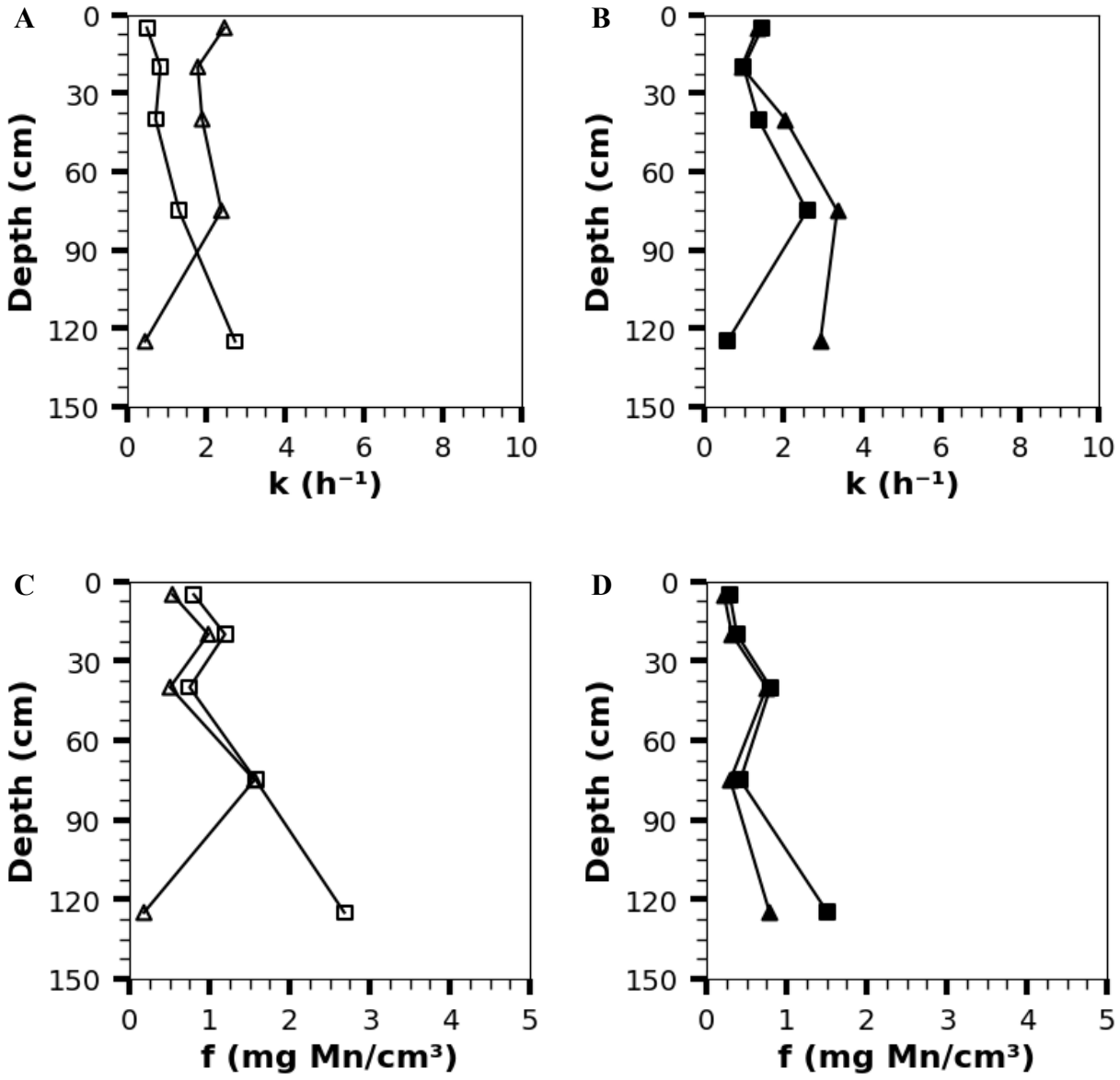


Figure C.10: Evolution of the kinetic parameters (A and B. k, C and D factor f) of the Mn oxidation ((■) Total biofilm, (▲) microbiological with inhibition of respiratory chain) in function of depth, at the beginning (A and C) and at the end (B and D) of the filtration cycle.

ANNEXE D SUPPLEMENTAL MATERIAL, ARTICLE 4: MODELLING MN(II) AUTOCATALYTIC SORPTION ON MNOX-COATED FILTRATION MEDIA

Journal: Journal of Water Process Engineering

Title: Modelling Mn(II) autocatalytic sorption on MnOx-coated filtration media

Authors: Jérôme Ducret and Benoit Barbeau

Number of Text: 5 (Text D.1, Text D.2, Text D.3, Text D.4, Text D.5)

Number of Table: 4 (Table D.1, Table D.2, Table D.3, Table D.4)

Number of Figure: 5 (Figure D.1, Figure D.2, Figure D.3, Figure D.4, Figure D.5)

Text D.1: Characterization of MnOx media

The media used in this study was collected from a pilot-scale manganese biofilter fed with groundwater (Saint-Donat, Canada) for six months in the spring of 2021. The influent Mn and Fe concentrations were 0.47±0.06 mg Mn/L and 0.2±0.1 mg Fe/L, respectively. The sampled media were stored at 4 °C in demineralized water for eight months. This storage method reduces the biological activity of the media by osmotic choc, while preventing possible changes to the MnOx coatings that can occur due to their exposure to disinfectants (such as NaOCl and NaOH) or autoclaving (Allard et al., 2017; Yang et al., 2020; McCormick et al., 2021).

To confirm the bacterial activity reduction after long-term storage, adenosine triphosphate (ATP) was measured in triplicate using a Quench-Gone Aqueous test kit (LuminUltra™). ATP was quantified in the supernatant of 3 × 5 g (wet weight) of a filtration media after sonication in phosphate buffer. The biological activity of the dry media was 12.0 ± 5.3 ng ATP/cm^3, which is negligible compared to the typical biological activity of surface water granular activated carbon biofilters (between 200 to 1000 ng ATP/cm^3) (Earle et al., 2023) or the Mn/Fe sand biofilter operating in the vicinity of Montreal (Canada) (380 ng ATP/cm^3).

The point of zero charge (pH_{pzc}) of the media was determined using a potentiometric titration method described previously (Tripathy et al., 2001; Cristiano et al., 2011). The BET surface area and average pore size were calculated using N_2 adsorption isotherm analysis (TriStar II Plus™,

micromeritics®). The media was characterized by X-Ray Diffraction (XRD) (D8 Advance, Bruker®), scanning electron microscopy coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS) (FEG-SEM JSM-7600F™, Jeol®), and EDS X-max™ (Oxford Instruments®) at Polytechnique Montreal CM2 laboratories. These analyses were performed to determine the mineralogy of the virgin media and to validate the presence of a MnOx coating around the media grains. The Mn content of the media was determined through atomic absorption spectroscopy using a PinAAcle 900F spectrometer (PerkinElmer). Prior to the analysis, samples were prepared by acid digestion using 15 mL of 12.4 M HCl added to 0.5 g of dry media and heated at 95°C for 2.5 h (Ducret & Barbeau, 2024b). Finally, electron paramagnetic resonance (EPR) spectra of the media before and after uptake were obtained using a homemade EPR spectrometer (Lacroix, 2010) operating at 9.4 GHz at room temperature (approximately 22°C). The spectrometer was designed, assembled, and operated at the Department of Physical Engineering at Polytechnique Montreal. The MnOx coating of the media was classified as biologically or chemically formed, according to the reference values proposed by Kim et al. (2011).

Text D.2: Preliminary characterization of the aged media

The virgin media was a mixture of 92% quartz (SiO_2) and 8% albite ($NaAlSi_3O_8$) as identified by XRD (data not shown). After six months of operation in the pilot filter, the media was coated by a MnOx mesoporous layer (average pore diameter of 109 Å) of a depth of approximately 25 µm, as estimated by SEM-EDS (Figure D.2). The nitrogen adsorption–desorption isotherms (Figure D.2D) exhibited a physisorption Type IV isotherm with H3 loops, according to the IUPAC classification (Thommes et al., 2015). Type-IV isotherms are characteristic of mesoporous adsorbents. The hysteresis loop is typical of "non-rigid aggregates of plate-like particles" (Thommes et al., 2015), corresponding to a wedge-shaped pore (Xu et al., 2020). The specific surface area determined by the BET desorption isotherm of N_2 at 77 K was 1.93 m^2/g. The point of zero charge was calculated to be 2.6, while the Mn content and the relative density were respectively quantified as 5.7 ± 1.2 mg Mn/g and 2.649 ± 0.003.

The EPR spectrum from the media before the experiment exhibited a linewidth ΔH of 609 gauss, corresponding to the limit of the biotic origin, as defined by Kim et al. (2011). At the end of the uptake study, the five samples analyzed with EPR exhibited a mean linewidth ΔH of 1727 ± 479

gauss (> 1200 gauss), corresponding to an abiotic origin of the manganese oxides (Kim et al., 2011). This finding confirms that the Mn uptake during the column tests was due to abiotic mechanisms.

Text D.3: Description of the uptake column experiment conditions tested.

Mini column description : diameter = 31.75 mm, media depth = 5.0 cm, volume = 119 cm3, EBCT = 0.13 min, Filtration rate = 23.5 m/h

Composition of the solution: 50 mg CaCO3/L of bicarbonate, 25 mg CaCO3/L of hardness

pH tested: 6.0, 6.5, 7.0, 7.5, 8.0, 8.5 and 9.0

Initial concentration tested: 0.50, 0.75, 1.00, 1.50 mg Mn/L

Temperature: 4 and 20°C

Text D.4: Description of the models used to describe the influence of pH and temperature on the generalizable adsorption-oxidation model

Figure D.3A present the variations of k_{ad} in function of pH, the dotted curve represents a second order model depending on pH value (Equation D.1) to predict the value of k_{ad} depending of pH (error on k_{ad} of 45.7% for the individual fit).

$$k_{ad} = B * pH^2 + D * pH + E \qquad (D.1)$$

Figure D.3B present the variations of k_{ox} in function of temperature, the dotted curve represents the Arrhenius law applied to k_{ox} (Equation D.2) to predict the value of k_{ox} depending of temperature (error on k_{ox} of 39.3% for the individual fit).

$$k_{ox} = A * e^{-\frac{E_a}{RT}} \qquad (D.2)$$

Figure D.3C present the variations of $q_{Mn(II),e}$ in function of C_0 and temperature, the dotted curve represents an empirical model second order model (Equation D.3) depending on the temperature and the initial concentration (error on k_{ad} of 24.4% for the individual fit).

$$q_{Mn(II),e} = F * {C_0}^{G*(T-H)} \qquad (D.3)$$

The generalizable version of the adsorption-oxidation model is described by combining the Equation 7.15 with the Equation D.1, D.2 and D.3. The letter A to H are the constants of the generalizable adsorption-oxidation model.

Text D.5: Description of the statistical analysis used to determine the impact of the pH and the temperature on the constant of the adsorption-oxidation model

Statistical analyses (Kruskal-Wallis) were performed to determine the impact of the different conditions on the three parameters of the model. No operational conditions tested in this article impact statistically the k_{ad} value, so we chose a value of k_{ad} constant. While temperature impact statistically k_{ox} (p-value = 0.028), so we used an Arrhenius law (Equation D.2) to traduce the effect of temperature on k_{ox}.

The effect of temperature on $q_{Mn(II),e}$ is not statistical at 95%, but close (p-value = 0.055). While the initial concentration impact did not impact statistically the value of $q_{Mn(II),e}$ (p-value = 0.31). We chose to use the same equation (Equation D.3) as for the 6-months media for $q_{Mn(II),e}$ because it's remains a system submitted to the isotherm equilibrium.

The three equations used in this model give the best results in simulations (other equations have been tested).

Table D.1: Parameters of Freundlich and Langmuir isotherms for the abiotic uptake experiments for all conditions tested.

Temperature	**pH**	**Langmuir**			**Freundlich**		
		b (L/mg Mn)	q_{mL} (mg Mn/g)	R^2	K_f	n	R^2
4°C	6	3.0275	0.4290	0.9819	0.3382	1.784	0.9975
	6.5	7.2911	0.2757	0.7829	0.3000	2.444	0.9092
	7	2.2906	0.2432	0.9056	0.8412	2.1097	0.9429
	7.5	2.0805	0.2602	0.9328	0.1895	1.8886	0.8959
	8	3.1978	0.2027	0.9402	0.1574	2.6539	0.8879
	8.5	5.6609	0.3704	0.5811	0.3913	2.260	0.6431
	9	1.9790	0.5522	0.991	0.3999	1.697	0.9558
20°C	6	13.7278	0.3209	0.7995	0.4416	2.453	0.8782
	6.5	6.5191	0.4512	0.9935	0.5337	2.042	0.9978
	7	2.6361	0.3421	0.8152	0.2777	1.9171	0.799
	7.5	5.3731	0.2258	0.9192	0.2251	2.4295	0.9489
	8	2.4780	0.3329	0.9483	0.2523	2.0416	0.9244
	8.5	18.8686	0.3413	0.8723	0.4713	2.786	0.9297
	9	12.7044	0.3641	0.9509	0.4955	2.384	0.9867

Table D.2: Pseudo first order kinetics and pseudo second order kinetics parameters for all the conditions tested.

		Pseudo first order kinetics				**Pseudo second order kinetics**			
Temperature (°C)	**C_0 (mg Mn/L)**	**k_1**	**R^2**	**Relative error on q_e (%)**	**Relative error on C(t) (%)**	**k_2**	**R^2**	**Relative error on q_e (%)**	**Relative error on C(t) (%)**
pH = 6									
4	0.5	0.0112	0.9949	9.3	16.7		0.9727	22.0	20.0
	0.75	0.0119	0.9959	2.7	5.1	0.1738	0.9866	14.4	14.6
	1.0	0.0113	0.9948	4.1	6.2	0.1543	0.9840	17.2	12.6
	1.5	0.0116	0.9808	6.3	7.7	0.2592	0.9314	29.4	14.4
20	0.5	0.0155	0.9923	8.6	29.6	0.4021	0.9839	9.8	34.6
	0.75	0.0126	0.9936	11.8	22.1	0.2887	0.9785	14.9	17.9
	1.0	0.0126	0.9954	9.5	20.8	0.2005	0.9735	17.3	24.1
	1.5	0.0118	0.9930	5.3	8.8	0.1095	0.9885	15.3	14.5
pH = 6.5									
4	0.5	0.0118	0.9960	5.9	12.7	0.3349	0.9779	20.0	23.4
	0.75	0.0111	0.9951	0.2	2.7	0.0433	0.9999	39.7	1.9
	1.0	0.0108	0.9933	5.3	7.3	0.2567	0.9607	26.5	14.4
	1.5	0.0106	0.9874	6.3	6.7	0.2931	0.9172	32.6	12.4
20	0.5	0.0145	0.9964	7.8	23.3	0.2553	0.9889	6.8	26.6
	0.75	0.0137	0.9946	10.8	27.3	0.3053	0.9734	15.8	28.3
	1.0	0.0134	0.9924	8.1	16.9	0.2337	0.9662	19.6	25.1
	1.5	0.0125	0.9942	7.6	12.8	0.1204	0.9782	15.2	15.7

Table D.2 (suite)

Temperature (°C)	C_0 (mg Mn/L)	k_1	R^2	Relative error on q_e (%)	Relative error on C(t) (%)	k_2	R^2	Relative error on q_e (%)	Relative error on C(t) (%)
pH = 7									
4	0.5	0.0126	0.9863	13.6	22.7	0.2549	0.9974	0.2	7.5
	0.75	0.0103	0.9914	1.3	1.9	0.1045	0.9978	5.0	4.9
	1.0	0.0126	0.9852	0.3	2.0	0.7603	0.8222	37.7	9.6
	1.5	0.0097	0.9865	1.8	2.2	0.1687	0.9842	20.6	5.3
20	0.5	0.0123	0.9909	0.4	3.2	0.3142	0.9808	18.1	13.8
	0.75	0.0115	0.9887	9.5	12.7	0.0275	0.9827	86.5	16.7
	1.0	0.0112	0.9916	4.8	4.5	0.1004	0.9976	6.7	3.7
	1.5	0.0114	0.9886	1.6	2.8	0.1119	0.9878	14.7	7.5
pH = 7.5									
4	0.5	0.0143	0.9553	3.9	4.6	1.0180	0.9030	33.7	14.1
	0.5	0.0109	0.9858	12.5	7.0	-5.282	0.4951	86.3	25.5
	0.5	0.0099	0.9942	2.0	3.0	0.3229	0.9866	21.5	8.6
	0.75	0.0095	0.9951	2.5	3.2	0.4218	0.9028	35.5	10.8
	1.0	0.0105	0.9854	3.3	2.4	0.2361	0.9700	27.7	8.2
	1.5	0.0111	0.9901	4.4	5.5	0.1834	0.9675	26.0	12.4
20	0.5	0.0107	0.9943	2.2	3.5	0.4593	0.9606	27.9	12.4
	0.5	0.0122	0.9886	2.3	3.2	0.0008	0.9880	1085.0	61.6
	0.5	0.0111	0.9886	3.4	5.7	-1.856	0.8601	86.2	63.6
	0.75	0.0117	0.9971	4.1	4.6	0.2978	0.9778	20.0	10.0
	1.0	0.0111	0.9961	3.7	3.9	0.1915	0.9888	16.4	7.9
	1.5	0.0126	0.9938	5.3	8.7	0.1104	0.9762	15.3	15.0

Table D.2 (suite)

Temperature (°C)	C_0 (mg Mn/L)	k_1	R^2	Relative error on q_e (%)	Relative error on C(t) (%)	k_2	R^2	Relative error on q_e (%)	Relative error on C(t) (%)
pH = 8									
4	0.5	0.0120	0.9748	5.7	3.8	0.0691	0.9956	41.5	2.6
	0.75	0.0107	0.9940	3.1	3.2	0.3945	0.9522	28.1	9.3
	1.0	0.0091	0.9814	0.8	2.1	0.3653	0.9573	35.4	7.1
	1.5	0.0099	0.9867	13.1	4.9	-36.65	0.0050	93.1	16.5
20	0.5	0.0114	0.9969	1.9	3.5	0.1148	0.9992	12.7	4.7
	0.75	0.0114	0.9906	7.3	8.9	0.0674	0.9981	26.8	2.4
	1.0	0.0119	0.9865	5.1	3.5	0.0376	0.9794	195.8	304.0
	1.5	0.0096	0.9913	8.0	4.7	-2.582	0.1918	82.9	25.6
pH = 8.5									
4	0.5	0.0123	0.9940	1.8	2.9	0.6383	0.9606	26.5	11.6
	0.5	0.0129	0.9966	3.4	7.5	0.2410	0.9936	8.1	17.0
	0.75	0.0136	0.9832	8.5	21.9	0.3630	0.9552	21.5	35.3
	1.0	0.0111	0.9910	9.0	12.1	0.2768	0.9610	23.0	14.2
	1.5	0.0125	0.9923	2.7	5.4	0.2454	0.6554	38.9	26.5
20	0.5	0.0115	0.9800	2.6	6.7	1.8011	0.9185	108.7	123.0
	0.5	0.0141	0.9943	10.9	45.2	0.2348	0.9945	4.6	34.1
	0.75	0.0114	0.9974	4.2	4.9	0.2008	0.9828	12.1	8.4
	0.75	0.0136	0.9958	8.1	19.0	0.2107	0.9787	13.2	23.5
	1.0	0.0136	0.9949	11.8	28.2	0.2643	0.9445	20.1	30.3
	1.5	0.0117	0.9940	6.6	11.6	0.1474	0.9686	22.2	19.3

Table D.2 (suite)

Temperature (°C)	C_0 (mg Mn/L)	k_1	R^2	Relative error on q_e (%)	Relative error on C(t) (%)	k_2	R^2	Relative error on q_e (%)	Relative error on C(t) (%)
pH = 9									
4	0.5	0.0113	0.9969	5.9	10.8	0.3153	0.9836	16.4	16.8
	0.75	0.0123	0.9933	8.6	13.5	0.4488	0.9162	26.2	20.0
	1.0	0.0106	0.9983	4.8	8.5	0.1409	0.9853	16.5	14.9
	1.5	0.0114	0.9823	10.4	11.4	0.3334	0.9070	29.0	13.1
20	0.5	0.0160	0.9956	10.3	38.2	0.4025	0.9763	11.4	41.2
	0.75	0.0134	0.9915	13.1	30.6	0.2810	0.9747	14.5	23.7
	1.0	0.0134	0.9939	10.7	24.0	0.1985	0.9801	14.4	22.8
	1.5	0.0122	0.9937	9.2	15.1	0.1076	0.9925	10.6	12.9

Table D.3: Adsorption-Oxidation kinetics parameters for all the conditions tested. For the generalized adsorption-oxidation model, bold values (n=15) were used for validation of the model while other values (n=48) were used for the calibration.

Temperature (°C)	**C_0 (mg Mn/L)**	**k_{ad}**	**k_{ox}**	**$q_{Mn2+,e}$**	**Relative error on C(t) (%)**
pH = 6					
4	0.5	0.04604	0.00545	0.06805	0.034
	0.75	0.02252	0.00353	0.12034	0.013
	1.0	0.02627	0.00440	0.13479	0.012
	1.5	0.06493	0.00742	0.13055	0.081
20	0.5	0.03414	0.00237	0.08529	0.074
	0.75	0.03848	0.00334	0.11415	0.038
	1.0	0.03478	0.00350	0.16333	0.061
	1.5	0.03413	0.00487	0.19259	0.059
pH = 6.5					
4	0.5	0.03025	0.00425	0.08254	0.027
	0.75	0.01754	0.00367	0.10624	0.002
	1.0	0.03250	0.00552	0.11049	0.020
	1.5	0.05455	0.00769	0.11614	0.043
20	0.5	0.02633	0.00187	0.11026	0.042
	0.75	0.04111	0.00339	0.12176	0.101
	1.0	0.04348	0.00434	0.15264	0.194
	1.5	0.03299	0.00366	0.22395	0.057

Table D.3 (suite)

Temperature (°C)	C_0 (mg Mn/L)	k_{ad}	k_{ox}	$q_{Mn2+,e}$	Relative error on C(t) (%)
pH = 7					
4	0.5	0.03396	0.00251	0.08168	0.005
	0.75	0.01722	0.00521	0.07283	0.002
	1.0	0.02123	0.00380	0.08664	0.029
	1.5	0.04024	0.00978	0.06762	0.012
20	0.5	0.02062	0.00351	0.07506	0.012
	0.75	0.04194	0.00455	0.09472	0.024
	1.0	0.02295	0.00338	0.10427	0.012
	1.5	0.02258	0.00428	0.16166	0.023
pH = 7.5					
4	0.5	0.08591	0.01025	0.03139	0.070
	0.5	0.00435	0.00000	0.11055	0.014
	0.5	0.02641	0.00686	0.04925	0.004
	0.75	0.02434	0.00661	0.06295	0.005
	1.0	0.01304	0.00435	0.09766	0.006
	1.5	0.03703	0.00626	0.14461	0.041
20	0.5	0.02336	0.00510	0.05857	0.006
	0.5	0.01674	0.00306	0.08250	0.013
	0.5	0.00887	0.00077	0.12476	0.083
	0.75	0.02474	0.00383	0.08897	0.012
	1.0	0.02568	0.00460	0.10364	0.013
	1.5	0.02731	0.00334	0.22964	0.036

Table D.3 (suite)

Temperature (°C)	C_0 (mg Mn/L)	k_{ad}	k_{ox}	$q_{Mn2+,e}$	Relative error on C(t) (%)
pH = 8					
4	0.5	0.01201	0.00297	0.07286	0.016
	0.75	0.02519	0.00507	0.07130	0.006
	1.0	0.03626	0.01129	0.04858	0.003
	1.5	0.00271	0.00000	0.30641	0.042
20	0.5	0.01958	0.00335	0.07612	0.001
	0.75	0.02743	0.00333	0.10302	0.011
	1.0	0.01170	0.00212	0.14668	0.006
	1.5	0.00528	0.00071	0.27813	0.089
pH = 8.5					
4	0.5	0.02156	0.00357	0.05885	0.021
	0.5	0.02361	0.00303	0.08453	0.028
	0.75	0.06859	0.00559	0.10145	0.286
	1.0	0.03695	0.00459	0.11499	0.033
	1.5	0.01912	0.00225	0.25142	0.102
20	0.5	0.02418	0.00403	0.06972	0.084
	0.5	0.03508	0.00257	0.11042	0.058
	0.75	0.02218	0.00330	0.09279	0.002
	0.75	0.03004	0.00267	0.14778	0.040
	1.0	0.04095	0.00328	0.18397	0.182
	1.5	0.03409	0.00464	0.20189	0.060

Table D.3 (suite)

Temperature (°C)	C_0 (mg Mn/L)	k_{ad}	k_{ox}	$q_{Mn2+,e}$	Relative error on C(t) (%)
pH = 9					
4	0.5	0.02717	0.00398	0.07117	0.008
	0.75	0.03850	0.00429	0.09952	0.053
	1.0	0.02400	0.00424	0.13758	0.011
	1.5	0.07339	0.00653	0.12994	0.071
20	0.5	0.03571	0.00220	0.10324	0.105
	0.75	0.04433	0.00330	0.13210	0.076
	1.0	0.03867	0.00328	0.17195	0.098
	1.5	0.03895	0.00413	0.20734	0.058

Table D.4: Adsorption-Oxidation kinetics parameters for all the conditions tested on the 6-years old media.

Temperature (°C)	C_0 (mg Mn/L)	k_{ad}	k_{ox}	$q_{Mn2+,e}$	Relative error on C(t) (%)
pH = 7					
4	0.5	0.0008	0.0001	0.6665	0.13
20	0.5	0.0024	0.0001	0.5491	0.07
pH = 7.5					
4	0.5	0.0069	0.0101	0.1738	0.02
	0.75	0.9221	0.0216	0.0811	0.24
	1.0	0.0019	0.0019	0.6773	0.01
	1.5	0.0144	0.0075	0.3423	0.39
20	0.5	0.0027	0.0001	0.5939	0.05
	0.75	0.0019	0.0001	0.8301	0.07
	1.0	0.0029	0.0007	0.9421	0.16
	1.5	0.0023	0.0013	1.3029	0.03
pH = 8					
4	0.5	0.0026	0.0057	0.2954	0.01
20	0.5	0.0026	0.0003	0.5177	0.03

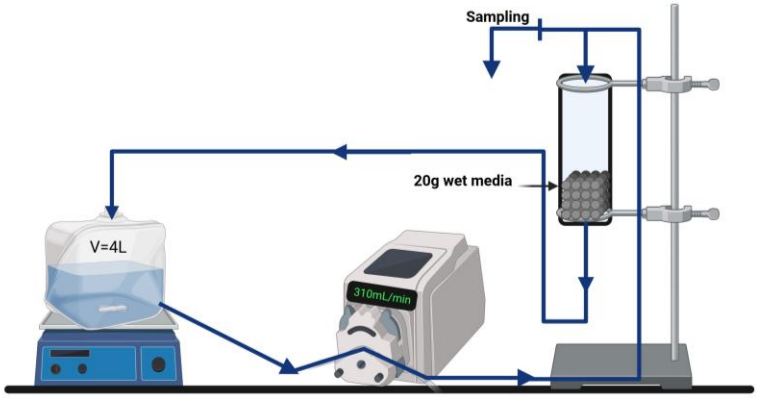


Figure D.1: Experimental set-up for conducting the Mn(II) uptake experiments using small columns with downflow recirculation.

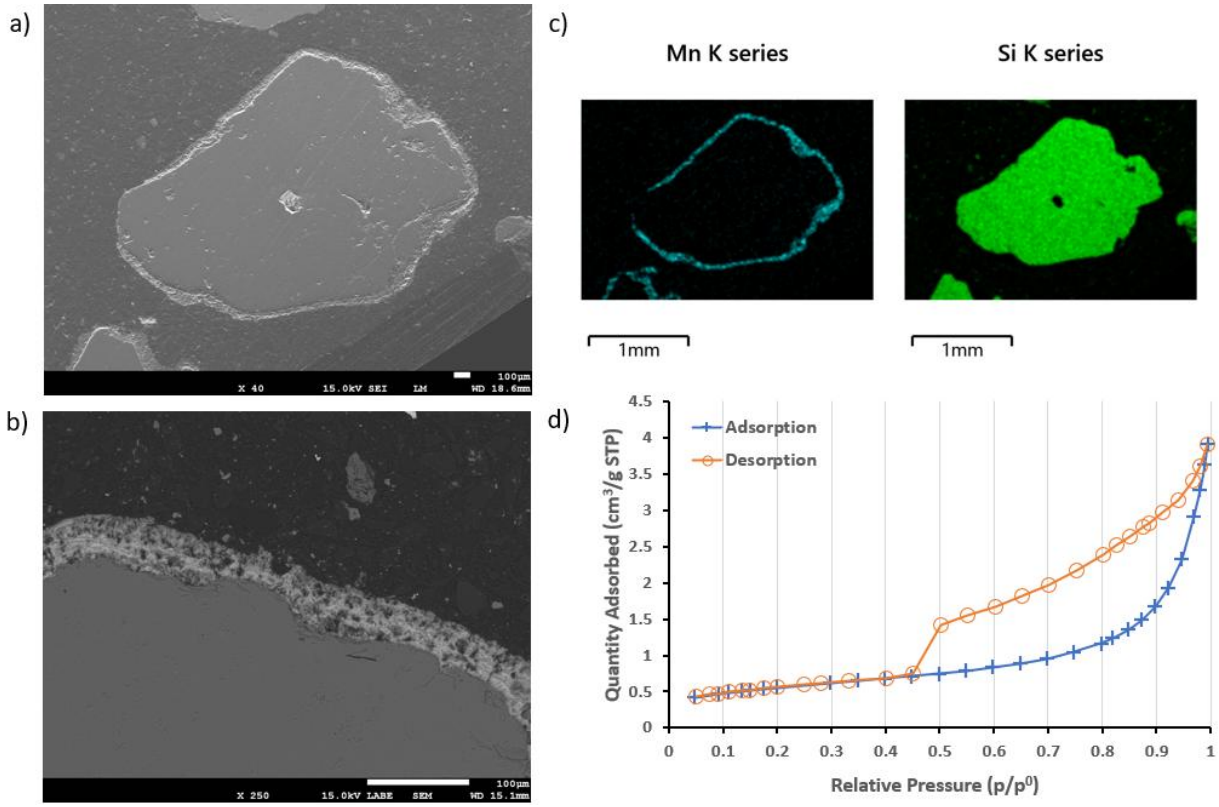


Figure D.2: a) Scanning electron microscopy (x40) of the media studied, b) Scanning electron microscopy (x250) of the media studied, c) Mapping of Mn K series and Si K series of a grain of the media studied, d) Nitrogen adsorption and desorption isotherms (77K) for the media studied.

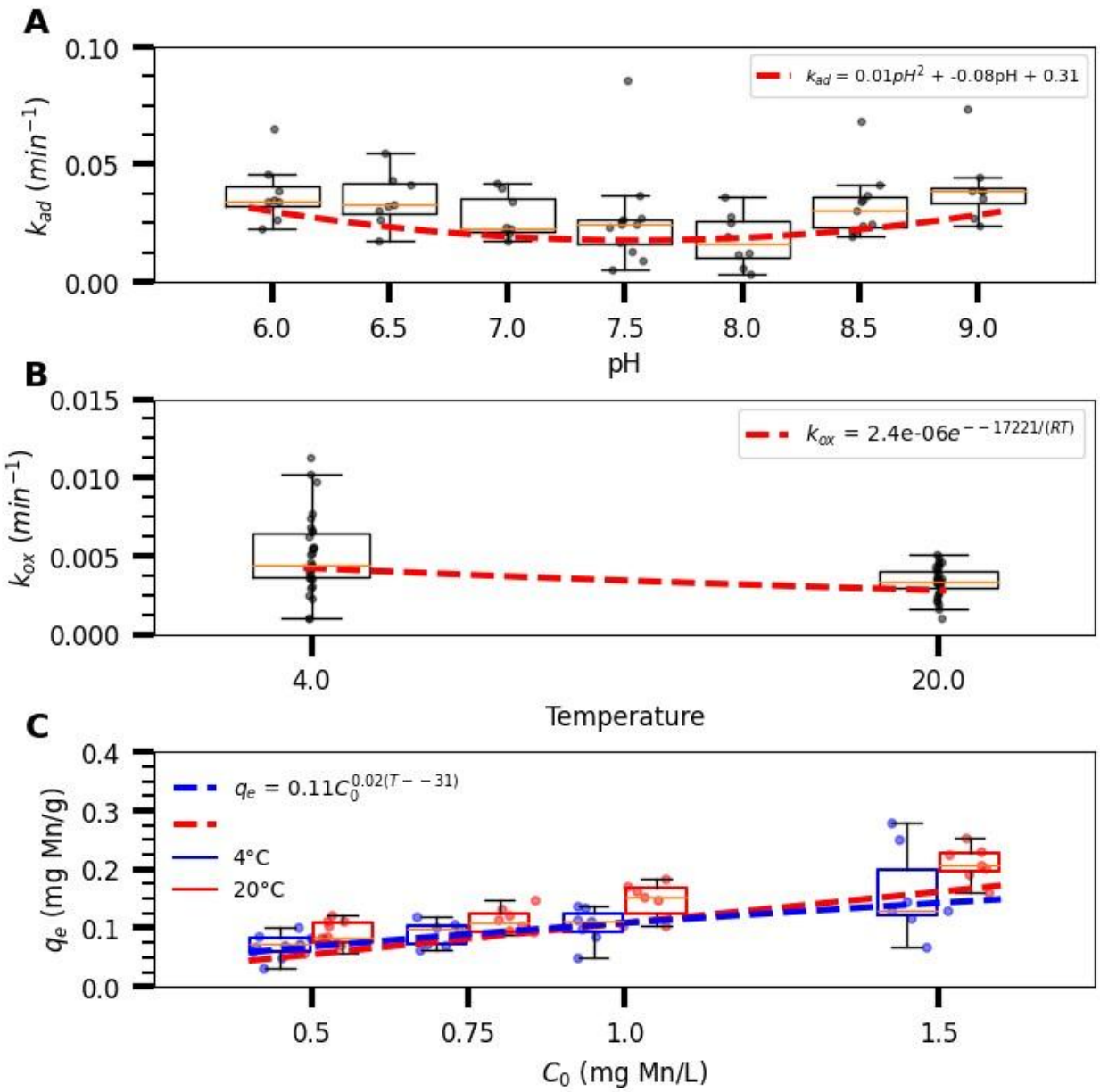


Figure D.3: Variations of the constant determined by individual fit for each uptake column (n=64) for the operational conditions statistically impacting the parameters, the dotted curves represent the model used for the constant (Equation D.1, Equation D.2 and Equation D.3). A) k_{ad} in function of pH. B) k_{ox} in function of temperature. C) $q_{Mn(II),e}$ in function of initial concentration and temperature.

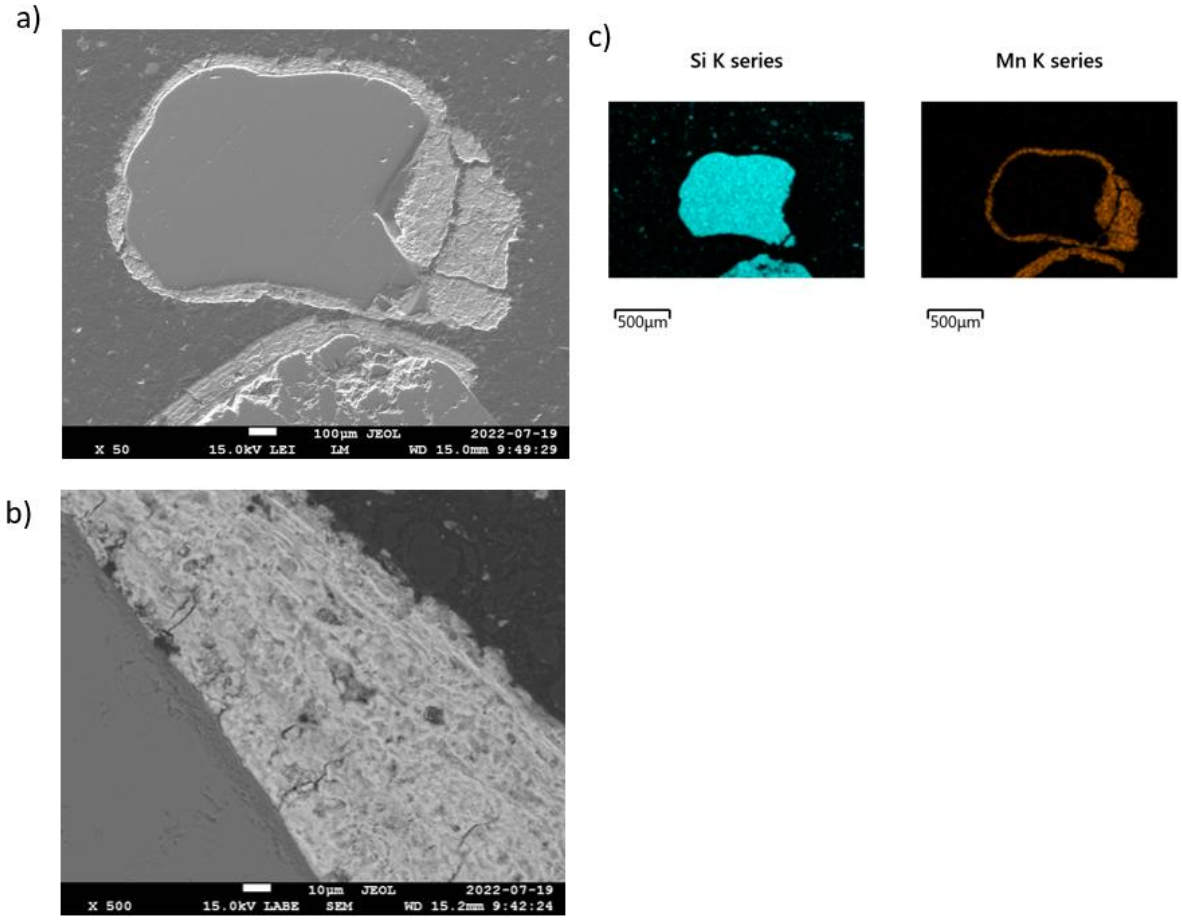


Figure D.4: a) Scanning electron microscopy (x50) of the 6-years old media studied, b) Scanning electron microscopy (x500) of the 6-years old media studied, c) Mapping of Mn K series and Si K series of a grain of the media studied. PZC = 5.1 (potentiometric titration), Manganese content = 32±3 mg Mn/g (acid digestion) and EPR signal from the media before the experiment linewidth ΔH = 2406 gauss, corresponding to a physico-chemical origin (Kim et al., 2011).

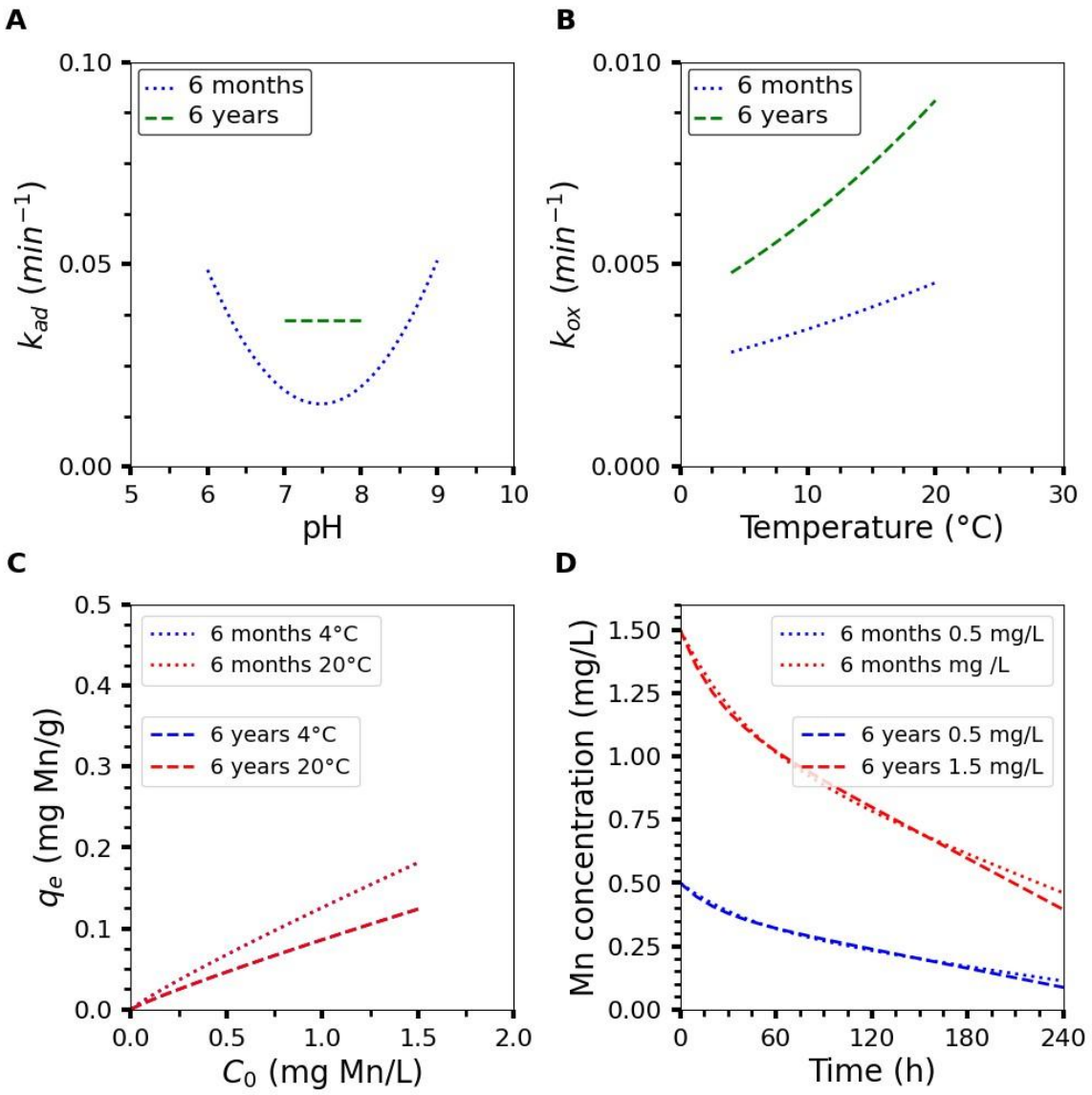


Figure D.5: Variations of the fitted parameters as a function of significant operational parameters for both studied media: A) Variations of k_{ad} as a function of pH, B) k_{ox} as a function of temperature, C) and q_e as a function of initial concentration and temperature (results for both temperatures are superimposed). D) Simulated Mn(II) concentration using the adsorption–oxidation model for uptake at 20 °C at pH 7 for initial Mn(II) concentrations of 0.5 and 1.5 mg/L for both media.

ANNEXE E SUPPLEMENTAL MATERIAL, ARTICLE 5: MOVING BEYOND CONTACT TIME: MASS TRANSFER–CONTROLLED MANGANESE REMOVAL IN HIGH-RATE BIOLOGICAL FILTERS

Journal: Water Research (soumis à)

Title: Moving beyond contact time: Mass transfer–controlled manganese removal in high-rate biological filters

Authors: Jérôme Ducret, Esther Bonnin and Benoit Barbeau

Number of Text: 1 (Text E.1)

Number of Table: 3 (Table E.1, Table E.2, Table E.3)

Number of Figure: 7 (Figure E.1, Figure E.2, Figure E.3, Figure E.4, Figure E.5, Figure E.6, Figure E.7)

Text S1: Backwashing and inoculation procedure

Backwashing procedure:

For each biofilter system, the same procedure for backwashing was used. Backwashing was started when the headloss reached 10 PSI or each 2 weeks (to limit the formation of a crust on the surface), except in the case of 50 m/h cycles, which were carried out over a single day (for phase 1) or three days (for phase 2). The biofilters were backwashed according to the following procedure:

1. Lowering the water level to 10 cm above the media
2. Backwashing with air for 2 minutes
3. Backwash with water at 40% expansion for 6 to 15 minutes (until turbidity reaches around 10 NTU or for a maximum of 15 minutes)
4. Return to service with filtration at the drain for at least 10 minutes.

Due to the finer media used for catalytic filtration, a maximum cycle time of 3 days has been set based on the Fe and Mn concentrations in the raw water. The catalytic filter was backwashed according to the following procedure:

1. Lowering the water level to 10 cm above the media
2. Backwash with water for 10 minutes to expand the media by 40%.
3. Return to service with filtration at the drain for at least 10 minutes.

Inoculation of biofilter:

For phase 1, the sand used as media was taken directly from a full-scale biofilter operating in the same municipality the night before the pilots were put into operation and kept in the municipality's raw water to minimize changes in the characteristics. The filters containing GAC were inoculated by recirculating backwash water from the three biofilters in operation in the municipality directly into the pilots for a period of 2 hours for each pilot (FeB and MnBBC).

For phase 2, the biofilter pilot was inoculated by recirculating backwash water (80L for each pilot) from the pilots of phase 1 at a flow rate between 2 to 5 m/h.

For the phase 1 and phase 2, as long as the Mn concentration at the pilot system outlet was > 0.01 mg/L, no studies were conducted because the pilots were considered to be in the start-up phase.

Table E.1: Summary of pilot characteristics

Phase 1			
Parameter	**System 1: Sand biofilter MnBS**	**System 2: Dual media biofilter MnBBC**	**System 3: Biofilter in series FeB and MnB**
Pilot diameter (mm)	102	102	102
Media 1 (d_{10})	Sand (0.95 mm)	CAG (1.35 mm)	CAG (1.35 mm) (filter 1)
Height media 1 (m)	1	0.3	1
Media 2 (d_{10})	N.A.	Sand (0.95 mm)	Sand (0.95 mm) (filter 2)
Height media 2 (m)	0	0.7	1
Total height of media (m)	1	1	2
Ratio L/d_{10}	1053	959	740 (filter 1) and 1053 (filter 2)
Empty bed contact time (min)	6	6	12
Phase 2			
Parameter	**System 4: Dual media biofilter MnSAB**	**System 5: Catalytic greensand filter MnSV**	
Pilot diameter (mm)	152	152	
Media 1 (d_{10})	GAC (1.35 mm)	Anthracite (0.7mm)	
Height media 1 (m)	0.7	0.45	
Media 2 (d_{10})	Sand (0.8 mm)	Greensand plus™ (0.35mm)	
Height media 2 (m)	1.3	0.6	
Total height of media (m)	2.0	1.05	
Ratio L/d_{10}	2143	2357	
Empty bed contact time (min)	12	5.25	

Table E.2: Linear Mixed-Effects (LME) models used to assess the homogeneity of raw water quality during the test.

Comparison	Fixed effects formula	Random effects
Intra-cycle (for same cycle)	y ~ Moment of cycle	(1 | Configuration:Rate:Cycle)
Inter-cycle (at same rate)	y ~ Cycle	(1 | Configuration:Rate)
Inter-rate (for same configuration)	y ~ Rate	(1 | Configuration)
Inter-config (at same rate)	y ~ Configuration	(1 | Cycle)

Table E.3: Apparent first order rate constant derived from individual kinetic fits for each contaminant studied (Fe, Mn and ammoniacal nitrogen) in function of filtration rate and configuration. The statistical signification of each fit was validated using R^2 and the p-value associated of each individual fit.

Configuration	Contaminant	Filtration rate (m/h)	Temperature (°C)	k_{app} (h^{-1}) ± error	R^2	p-value
Sand biofilter	Fe	10	18.9	12.40 ± 4.28	0.6266	3.39E-02
Sand biofilter	Fe	10	17.7	8.21 ± 3.95	0.4638	9.21E-02
Sand biofilter	Fe	10	18.0	6.29 ± 2.22	0.6157	3.67E-02
Sand biofilter	Fe	10	18.2	21.82 ± 7.67	0.6181	3.60E-02
Sand biofilter	Fe	10	17.7	28.51 ± 10.71	0.5861	4.48E-02
Sand biofilter	Fe	10	17.5	23.55 ± 8.85	0.5861	4.48E-02
Sand biofilter	Fe	10	17.3	31.52 ± 11.85	0.5861	4.48E-02
Sand biofilter	Fe	25	17.4	47.42 ± 15.49	0.6522	2.80E-02
Sand biofilter	Fe	25	17.1	86.83 ± 31.50	0.6031	4.00E-02
Sand biofilter	Fe	25	17.0	70.44 ± 19.10	0.7312	1.42E-02
Sand biofilter	Fe	25	17.2	55.04 ± 15.44	0.7177	1.61E-02
Sand biofilter	Fe	25	16.9	43.75 ± 12.62	0.7063	1.79E-02
Sand biofilter	Fe	25	17.1	31.59 ± 12.09	0.5772	4.75E-02
Sand biofilter	Fe	25	15.8	47.26 ± 11.09	0.7841	8.00E-03
Sand biofilter	Fe	50	11.2	146.8 ± 44.1	0.6896	2.07E-02
Sand biofilter	Fe	50	11.2	89.41 ± 21.38	0.7777	8.64E-03
Sand biofilter	Fe	50	9.9	157 ± 44.0	0.7191	1.59E-02
Sand biofilter	Fe	50	10.1	130.8 ± 33.09	0.7578	1.08E-02
Sand biofilter	Fe	50	9.8	119.1 ± 21.8	0.8571	2.77E-03
Sand biofilter	Fe	50	9.9	88.10 ± 13.28	0.8980	1.17E-03
Sand biofilter	Mn	10	18.9	33.65 ± 3.71	0.9428	2.71E-04
Sand biofilter	Mn	10	18.0	43.55 ± 10.60	0.7714	9.28E-03
Sand biofilter	Mn	10	17.7	43.20 ± 9.54	0.8041	6.23E-03

Table E.3 (suite)

Configuration	Contaminant	Filtration rate (m/h)	Temperature (°C)	k_{app} (h^{-1}) ± error	R^2	p-value
Sand biofilter	Mn	10	18.0	45.97 ± 13.22	0.7075	1.77E-02
Sand biofilter	Mn	10	18.2	44.25 ± 9.84	0.8017	6.42E-03
Sand biofilter	Mn	10	17.7	46.66 ± 13.54	0.7038	1.83E-02
Sand biofilter	Mn	10	17.5	45.92 ± 13.12	0.7102	1.73E-02
Sand biofilter	Mn	10	17.3	56.25 ± 13.76	0.7697	9.46E-03
Sand biofilter	Mn	25	17.4	93.52 ± 8.32	0.9619	9.74E-05
Sand biofilter	Mn	25	17.1	94.49 ± 4.40	0.9893	4.07E-06
Sand biofilter	Mn	25	17.0	102.5 ± 10.1	0.9538	1.59E-04
Sand biofilter	Mn	25	17.2	86.02 ± 4.19	0.9883	5.07E-06
Sand biofilter	Mn	25	16.9	130.1 ± 15.3	0.9356	3.66E-04
Sand biofilter	Mn	25	17.1	131.9 ± 21.40	0.8837	1.64E-03
Sand biofilter	Mn	25	15.8	81.62 ± 8.72	0.9460	2.35E-04
Sand biofilter	Mn	50	11.2	124.37 ± 9.76	0.9701	5.29E-05
Sand biofilter	Mn	50	11.2	89.02 ± 12.03	0.9163	7.10E-04
Sand biofilter	Mn	50	9.9	103.26 ± 9.58	0.9588	1.19E-04
Sand biofilter	Mn	50	10.1	77.89 ± 8.88	0.9390	3.19E-04
Sand biofilter	Mn	50	9.8	84.52 ± 13.97	0.8798	1.78E-03
Sand biofilter	Mn	50	9.9	68.86 ± 11.31	0.8812	1.73E-03
Sand biofilter	Ammonia	10	18.9	39.53 ± 9.11	0.7902	7.43E-03
Sand biofilter	Ammonia	10	18.0	42.93 ± 14.95	0.6226	3.49E-02
Sand biofilter	Ammonia	10	17.7	17.57 ± 15.11	0.2130	2.97E-01
Sand biofilter	Ammonia	10	18.0	44.68 ± 14.36	0.6593	2.65E-02
Sand biofilter	Ammonia	10	18.2	43.82 ± 13.03	0.6935	2.00E-02
Sand biofilter	Ammonia	10	17.7	41.76 ± 15.69	0.5861	4.48E-02
Sand biofilter	Ammonia	10	17.5	46.72 ± 16.67	0.6111	3.79E-02
Sand biofilter	Ammonia	10	17.3	47.51 ± 12.67	0.7376	1.33E-02
Sand biofilter	Ammonia	25	17.4	104.4 ± 19.3	0.8545	2.90E-03
Sand biofilter	Ammonia	25	17.1	92.99 ± 12.35	0.9189	6.54E-04
Sand biofilter	Ammonia	25	17.0	90.47 ± 9.73	0.9453	2.42E-04
Sand biofilter	Ammonia	25	17.2	97.90 ± 14.98	0.8951	1.26E-03
Sand biofilter	Ammonia	25	16.9	96.41 ± 9.51	0.9536	1.60E-04
Sand biofilter	Ammonia	25	17.1	90.60 ± 9.41	0.9488	2.05E-04
Sand biofilter	Ammonia	25	15.8	0.44 ± 0.27	0.3520	1.60E-01
Sand biofilter	Ammonia	50	11.2	20.80 ± 1.82	0.9632	8.91E-05
Sand biofilter	Ammonia	50	11.2	22.66 ± 2.54	0.9410	2.93E-04
Sand biofilter	Ammonia	50	9.9	17.32 ± 2.97	0.8716	2.11E-03
Sand biofilter	Ammonia	50	10.1	19.96 ± 3.22	0.8851	1.59E-03
Sand biofilter	Ammonia	50	9.8	18.40 ± 3.14	0.8731	2.05E-03

Table E.3 (suite)

Configuration	Contaminant	Filtration rate (m/h)	Temperature (°C)	k_{app} (h^{-1}) ± error	R^2	p-value
Sand biofilter	Ammonia	50	9.9	23.92 ± 2.92	0.9307	4.40E-04
Dual-media biofilter	Fe	10	18.1	8.73 ± 4.05	0.3991	6.80E-02
Dual-media biofilter	Fe	10	17.7	10.28 ± 3.95	0.4913	3.54E-02
Dual-media biofilter	Fe	10	17.8	15.28 ± 4.30	0.6437	9.27E-03
Dual-media biofilter	Fe	10	17.6	18.35 ± 4.15	0.7367	3.06E-03
Dual-media biofilter	Fe	10	17.2	22.29 ± 6.13	0.6535	8.36E-03
Dual-media biofilter	Fe	25	15.4	47.14 ± 9.76	0.7692	1.90E-03
Dual-media biofilter	Fe	25	12.7	43.15 ± 8.69	0.7790	1.62E-03
Dual-media biofilter	Fe	25	11.7	59.05 ± 13.85	0.7221	3.72E-03
Dual-media biofilter	Fe	25	11.8	59.87 ± 10.58	0.8208	7.65E-04
Dual-media biofilter	Fe	25	11.7	56.75 ± 9.69	0.8305	6.26E-04
Dual-media biofilter	Fe	25	11.6	92.41 ± 22.87	0.6999	4.93E-03
Dual-media biofilter	Fe	25	11.3	50.77 ± 12.48	0.7027	4.76E-03
Dual-media biofilter	Fe	25	10.6	52.03 ± 6.20	0.9095	6.72E-05
Dual-media biofilter	Fe	25	10.3	50.79 ± 6.73	0.8907	1.31E-04
Dual-media biofilter	Fe	25	10.0	54.28 ± 5.20	0.9396	1.62E-05
Dual-media biofilter	Fe	50	9.8	100.76 ± 13.64	0.8863	1.51E-04
Dual-media biofilter	Fe	50	10.0	113.16 ± 9.57	0.9523	7.02E-06
Dual-media biofilter	Fe	50	10.4	97.15 ± 8.39	0.9504	8.08E-06
Dual-media biofilter	Fe	50	10.6	22.11 ± 11.26	0.3551	9.04E-02
Dual-media biofilter	Fe	50	9.2	86.95 ± 6.14	0.9663	2.08E-06
Dual-media biofilter	Fe	50	9.3	90.05 ± 3.57	0.9891	3.92E-08
Dual-media biofilter	Mn	10	18.1	32.75 ± 2.35	0.9653	2.29E-06
Dual-media biofilter	Mn	10	17.9	47.32 ± 9.10	0.7943	1.25E-03
Dual-media biofilter	Mn	10	17.7	36.38 ± 2.90	0.9575	4.69E-06
Dual-media biofilter	Mn	10	17.8	41.89 ± 7.88	0.8013	1.11E-03
Dual-media biofilter	Mn	10	17.8	50.85 ± 12.87	0.6904	5.53E-03
Dual-media biofilter	Mn	10	17.6	48.45 ± 8.61	0.8189	7.93E-04
Dual-media biofilter	Mn	10	17.2	44.78 ± 9.36	0.7657	2.01E-03
Dual-media biofilter	Mn	25	15.4	72.97 ± 9.04	0.9030	8.61E-05
Dual-media biofilter	Mn	25	12.7	87.41 ± 3.59	0.9883	5.01E-08
Dual-media biofilter	Mn	25	11.7	79.23 ± 3.33	0.9878	5.92E-08
Dual-media biofilter	Mn	25	11.8	78.88 ± 1.36	0.9979	1.17E-10
Dual-media biofilter	Mn	25	11.7	79.20 ± 4.57	0.9772	5.26E-07
Dual-media biofilter	Mn	25	11.6	99.44 ± 3.81	0.9898	3.08E-08
Dual-media biofilter	Mn	25	11.3	49.96 ± 5.35	0.9258	3.34E-05
Dual-media biofilter	Mn	25	10.6	58.24 ± 5.37	0.9439	1.25E-05
Dual-media biofilter	Mn	25	10.3	27.98 ± 2.10	0.9622	3.11E-06

Table E.3 (suite)

Configuration	Contaminant	Filtration rate (m/h)	Temperature (°C)	k_{app} (h^{-1}) ± error	R^2	p-value
Dual-media biofilter	Mn	25	10.0	29.12 ± 2.16	0.9629	2.92E-06
Dual-media biofilter	Mn	50	9.8	29.50 ± 7.41	0.6937	5.31E-03
Dual-media biofilter	Mn	50	10.0	28.75 ± 2.34	0.9558	5.36E-06
Dual-media biofilter	Mn	50	10.4	35.03 ± 2.59	0.9631	2.85E-06
Dual-media biofilter	Mn	50	9.2	34.64 ± 2.99	0.9505	8.00E-06
Dual-media biofilter	Mn	50	9.3	29.14 ± 2.22	0.9609	3.48E-06
Dual-media biofilter	Ammonia	10	18.1	38.18 ± 3.49	0.9447	1.18E-05
Dual-media biofilter	Ammonia	10	17.9	45.21 ± 11.99	0.6699	6.99E-03
Dual-media biofilter	Ammonia	10	17.7	44.41 ± 7.91	0.8183	8.03E-04
Dual-media biofilter	Ammonia	10	17.8	46.19 ± 9.55	0.7698	1.88E-03
Dual-media biofilter	Ammonia	10	17.8	45.87 ± 13.05	0.6383	9.79E-03
Dual-media biofilter	Ammonia	10	17.6	47.04 ± 12.07	0.6846	5.91E-03
Dual-media biofilter	Ammonia	10	17.2	51.74 ± 12.52	0.7092	4.39E-03
Dual-media biofilter	Ammonia	25	15.4	15.70 ± 2.57	0.8422	4.85E-04
Dual-media biofilter	Ammonia	25	12.7	14.04 ± 2.40	0.8304	6.28E-04
Dual-media biofilter	Ammonia	25	11.7	27.45 ± 2.59	0.9413	1.46E-05
Dual-media biofilter	Ammonia	25	11.8	34.24 ± 3.64	0.9267	3.20E-05
Dual-media biofilter	Ammonia	25	11.7	28.90 ± 3.68	0.9114	2.25E-04
Dual-media biofilter	Ammonia	25	11.6	27.44 ± 1.14	0.9881	5.32E-08
Dual-media biofilter	Ammonia	25	11.3	8.75 ± 2.38	0.6584	7.94E-03
Dual-media biofilter	Ammonia	25	10.6	14.99 ± 2.70	0.8150	8.57E-04
Dual-media biofilter	Ammonia	25	10.3	10.43 ± 1.97	0.8007	1.12E-03
Dual-media biofilter	Ammonia	50	9.8	14.35 ± 1.88	0.8927	1.23E-04
Dual-media biofilter	Ammonia	50	10.0	19.92 ± 1.12	0.9783	4.43E-07
Dual-media biofilter	Ammonia	50	10.4	16.12 ± 0.53	0.9926	1.04E-08
Dual-media biofilter	Ammonia	50	9.2	16.31 ± 0.38	0.9962	1.01E-09
Dual-media biofilter	Ammonia	50	9.3	17.33 ± 1.37	0.9580	4.51E-06
Biofilters in serie	Fe	10	18.1	8.23 ± 2.01	0.6262	2.17E-03
Biofilters in serie	Fe	10	17.9	5.69 ± 1.10	0.7278	4.19E-04
Biofilters in serie	Fe	10	17.8	6.58 ± 1.50	0.6587	1.35E-03
Biofilters in serie	Fe	10	17.8	2.86 ± 1.21	0.3581	3.98E-02
Biofilters in serie	Fe	10	18.1	5.15 ± 1.05	0.7065	6.18E-04
Biofilters in serie	Fe	10	17.8	4.54 ± 1.46	0.4927	1.09E-02
Biofilters in serie	Fe	10	17.4	5.87 ± 1.62	0.5674	4.67E-03
Biofilters in serie	Fe	10	17.3	7.89 ± 1.59	0.7104	5.76E-04
Biofilters in serie	Fe	25	17.1	25.32 ± 5.79	0.6564	1.40E-03
Biofilters in serie	Fe	25	16.8	21.42 ± 5.51	0.6019	3.02E-03
Biofilters in serie	Fe	25	16.1	12.24 ± 3.60	0.5370	6.71E-03

Table E.3 (suite)

Configuration	Contaminant	Filtration rate (m/h)	Temperature (°C)	k_{app} (h^{-1}) ± error	R^2	p-value
Biofilters in serie	Fe	25	15.4	25.66 ± 5.52	0.6838	9.07E-04
Biofilters in serie	Fe	25	12.7	23.99 ± 2.79	0.8805	6.31E-06
Biofilters in serie	Fe	25	11.2	35.77 ± 5.26	0.8219	4.78E-05
Biofilters in serie	Fe	25	12.1	25.86 ± 3.00	0.8816	6.03E-06
Biofilters in serie	Fe	25	11.2	28.65 ± 3.69	0.8579	1.52E-05
Biofilters in serie	Fe	25	10.2	27.04 ± 4.30	0.7984	8.99E-05
Biofilters in serie	Fe	25	10.6	26.38 ± 4.03	0.8104	6.57E-05
Biofilters in serie	Fe	50	10.2	63.20 ± 7.07	0.8887	4.41E-06
Biofilters in serie	Fe	50	10.0	71.81 ± 8.14	0.8862	4.94E-06
Biofilters in serie	Fe	50	10.1	53.43 ± 5.39	0.9075	1.73E-06
Biofilters in serie	Fe	50	10.3	53.93 ± 6.07	0.8876	4.64E-06
Biofilters in serie	Fe	50	9.7	55.35 ± 5.70	0.9042	2.08E-06
Biofilters in serie	Mn	10	18.1	14.51 ± 1.84	0.8608	1.37E-05
Biofilters in serie	Mn	10	17.9	15.98 ± 2.43	0.8125	6.21E-05
Biofilters in serie	Mn	10	17.8	19.55 ± 1.47	0.9466	1.09E-07
Biofilters in serie	Mn	10	17.8	18.03 ± 3.72	0.7013	6.76E-04
Biofilters in serie	Mn	10	18.1	24.27 ± 3.85	0.7993	8.77E-05
Biofilters in serie	Mn	10	17.8	24.63 ± 4.02	0.7893	1.13E-04
Biofilters in serie	Mn	10	17.4	20.96 ± 2.40	0.8843	5.37E-06
Biofilters in serie	Mn	10	17.3	24.15 ± 3.98	0.7865	1.21E-04
Biofilters in serie	Mn	25	17.1	54.80 ± 6.17	0.8873	4.69E-06
Biofilters in serie	Mn	25	16.8	63.85 ± 6.45	0.9075	1.74E-06
Biofilters in serie	Mn	25	16.1	56.36 ± 6.27	0.8898	4.20E-06
Biofilters in serie	Mn	25	15.4	37.34 ± 5.08	0.8439	2.45E-05
Biofilters in serie	Mn	25	12.7	43.98 ± 4.45	0.9070	1.78E-06
Biofilters in serie	Mn	25	11.2	55.64 ± 3.46	0.9628	1.77E-08
Biofilters in serie	Mn	25	12.1	53.91 ± 2.15	0.9844	2.32E-10
Biofilters in serie	Mn	25	11.2	47.94 ± 3.60	0.9466	1.09E-07
Biofilters in serie	Mn	25	10.2	55.28 ± 2.87	0.9738	3.05E-09
Biofilters in serie	Mn	25	10.6	54.84 ± 2.86	0.9735	3.27E-09
Biofilters in serie	Mn	50	10.2	84.29 ± 3.73	0.9808	6.40E-10
Biofilters in serie	Mn	50	10.0	86.02 ± 4.59	0.9723	4.03E-09
Biofilters in serie	Mn	50	10.1	86.96 ± 5.72	0.9586	3.06E-08
Biofilters in serie	Mn	50	10.3	89.52 ± 4.67	0.9735	3.26E-09
Biofilters in serie	Mn	50	9.7	95.07 ± 5.53	0.9673	9.31E-09
Biofilters in serie	Ammonia	10	18.1	14.99 ± 1.64	0.8935	3.53E-06
Biofilters in serie	Ammonia	10	17.9	22.46 ± 3.22	0.8294	3.84E-05
Biofilters in serie	Ammonia	10	17.8	19.71 ± 1.41	0.9512	6.95E-08

Table E.3 (suite)

Configuration	Contaminant	Filtration rate (m/h)	Temperature (°C)	k_{app} (h^{-1}) ± error	R^2	p-value
Biofilters in serie	Ammonia	10	17.8	22.46 ± 2.70	0.8738	8.33E-06
Biofilters in serie	Ammonia	10	18.1	22.51 ± 4.10	0.7506	2.67E-04
Biofilters in serie	Ammonia	10	17.8	22.47 ± 3.47	0.8071	7.18E-05
Biofilters in serie	Ammonia	10	17.4	22.99 ± 3.73	0.7918	1.06E-04
Biofilters in serie	Ammonia	10	17.3	24.32 ± 4.46	0.7481	2.81E-04
Biofilters in serie	Ammonia	25	17.1	54.89 ± 5.50	0.9087	1.63E-06
Biofilters in serie	Ammonia	25	16.8	58.65 ± 6.62	0.8870	4.76E-06
Biofilters in serie	Ammonia	25	16.1	50.94 ± 4.79	0.9186	9.09E-07
Biofilters in serie	Ammonia	25	15.4	10.34 ± 0.81	0.9416	1.71E-07
Biofilters in serie	Ammonia	25	14.8	2.20 ± 0.62	0.5583	5.22E-03
Biofilters in serie	Ammonia	25	12.7	29.90 ± 2.08	0.9540	5.17E-08
Biofilters in serie	Ammonia	25	11.2	25.19 ± 1.13	0.9802	7.64E-10
Biofilters in serie	Ammonia	25	12.1	30.01 ± 1.15	0.9855	1.60E-10
Biofilters in serie	Ammonia	25	11.2	27.55 ± 1.54	0.9698	6.26E-09
Biofilters in serie	Ammonia	25	10.2	22.62 ± 0.90	0.9845	2.21E-10
Biofilters in serie	Ammonia	25	10.6	35.77 ± 2.02	0.9690	7.18E-09
Biofilters in serie	Ammonia	50	10.2	23.07 ± 0.61	0.9930	4.07E-12
Biofilters in serie	Ammonia	50	10.0	23.74 ± 1.68	0.9524	6.16E-08
Biofilters in serie	Ammonia	50	10.1	26.61 ± 1.75	0.9584	3.11E-08
Biofilters in serie	Ammonia	50	10.3	13.72 ± 0.93	0.9561	4.07E-08
Biofilters in serie	Ammonia	50	9.7	19.80 ± 1.42	0.9508	7.23E-08

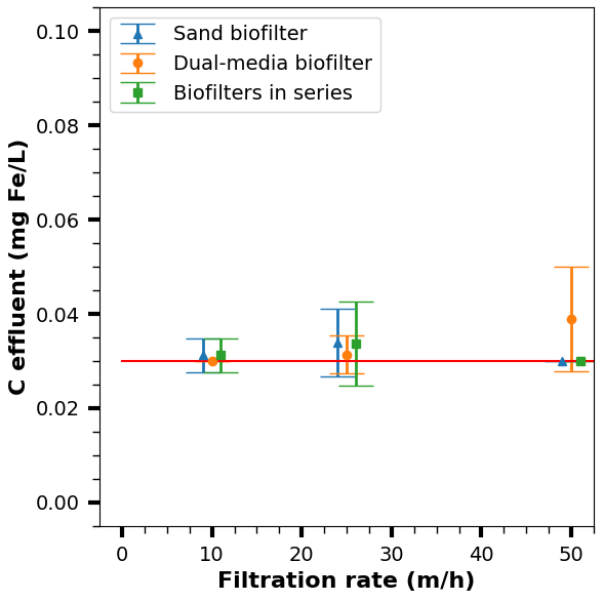


Figure E.1: Effluent concentrations of iron as a function of filtration rate for each biofilter configuration. Data are shown as mean ± standard deviation. Data points were intentionally offset by ±1 unit along the x-axis for visualization purposes only and do not represent different values. The red line represents the limit of quantification of the method used.

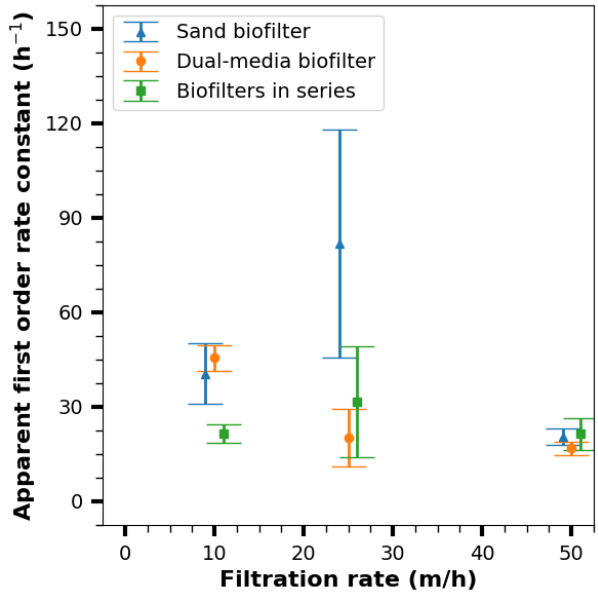


Figure E.2: Apparent first order rate constant assuming a first order kinetic for ammonia as function of filtration rate for each biofilter configuration. Data points represent the mean ± standard deviation of individually fitted apparent first-order rate constants. The results of each individual fit are reported in Table S3. Data points were intentionally offset by ±1 unit along the x-axis for visualization purposes only and do not represent different values.

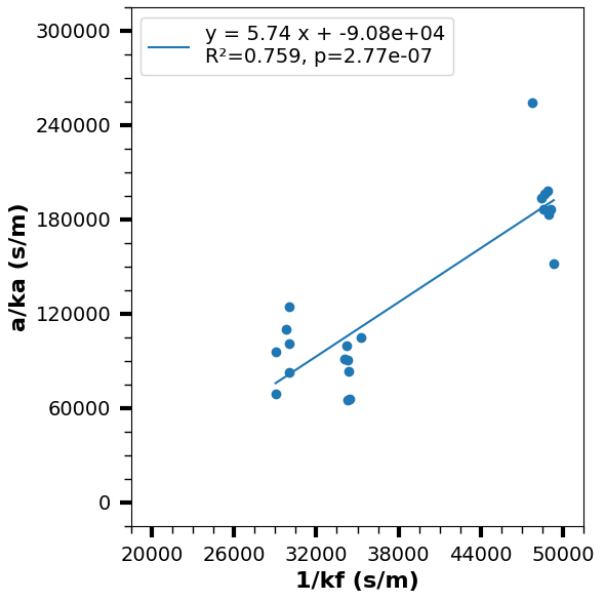


Figure E.3: Relationship between $a/k_{\mathrm{Mn,a}}$and the inverse of the external mass transfer coefficient ($1/k_f$) for the sand biofilter (system 1). Data points represent apparent Mn removal kinetics calculated assuming first-order behavior. The solid line corresponds to the linear regression between $a/k_{\mathrm{Mn,a}}$and $1/k_f$($R^2 = 0.759$, $p = 2.77 \times 10^{-7}$).

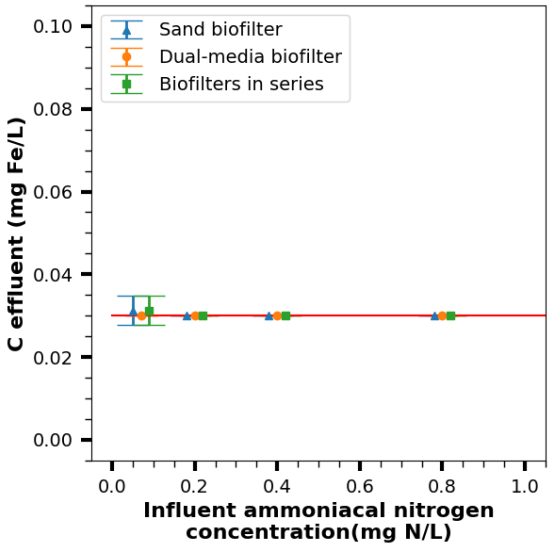


Figure E.4: Effluent concentrations of iron as a function of influent ammoniacal nitrogen concentration for each biofilter configuration. Data are shown as mean ± standard deviation. Data points were intentionally offset by ±0.02 unit along the x-axis for visualization purposes only and do not represent different values. Red lines represent limits of quantification of the method used.

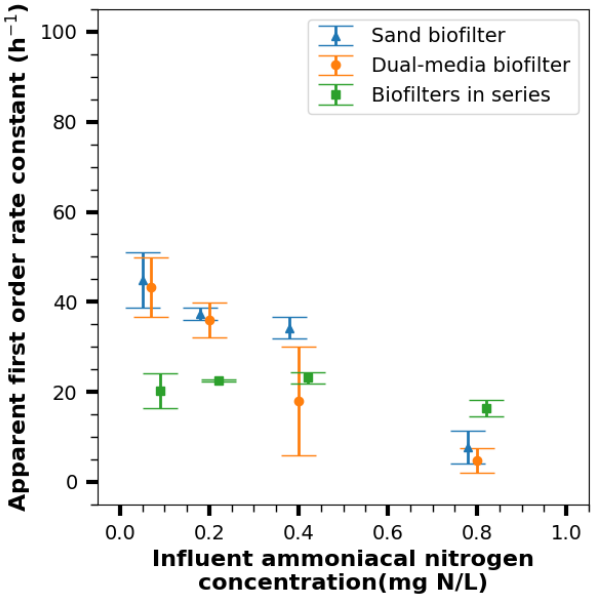


Figure E.5: Apparent first order rate constant assuming a first order kinetic for Mn as function of influent ammonia concentration for each biofilter configuration. Data points represent the mean ± standard deviation of individually fitted apparent first-order rate constants. Data points were intentionally offset by ±0.02 unit along the x-axis for visualization purposes only and do not represent different values.

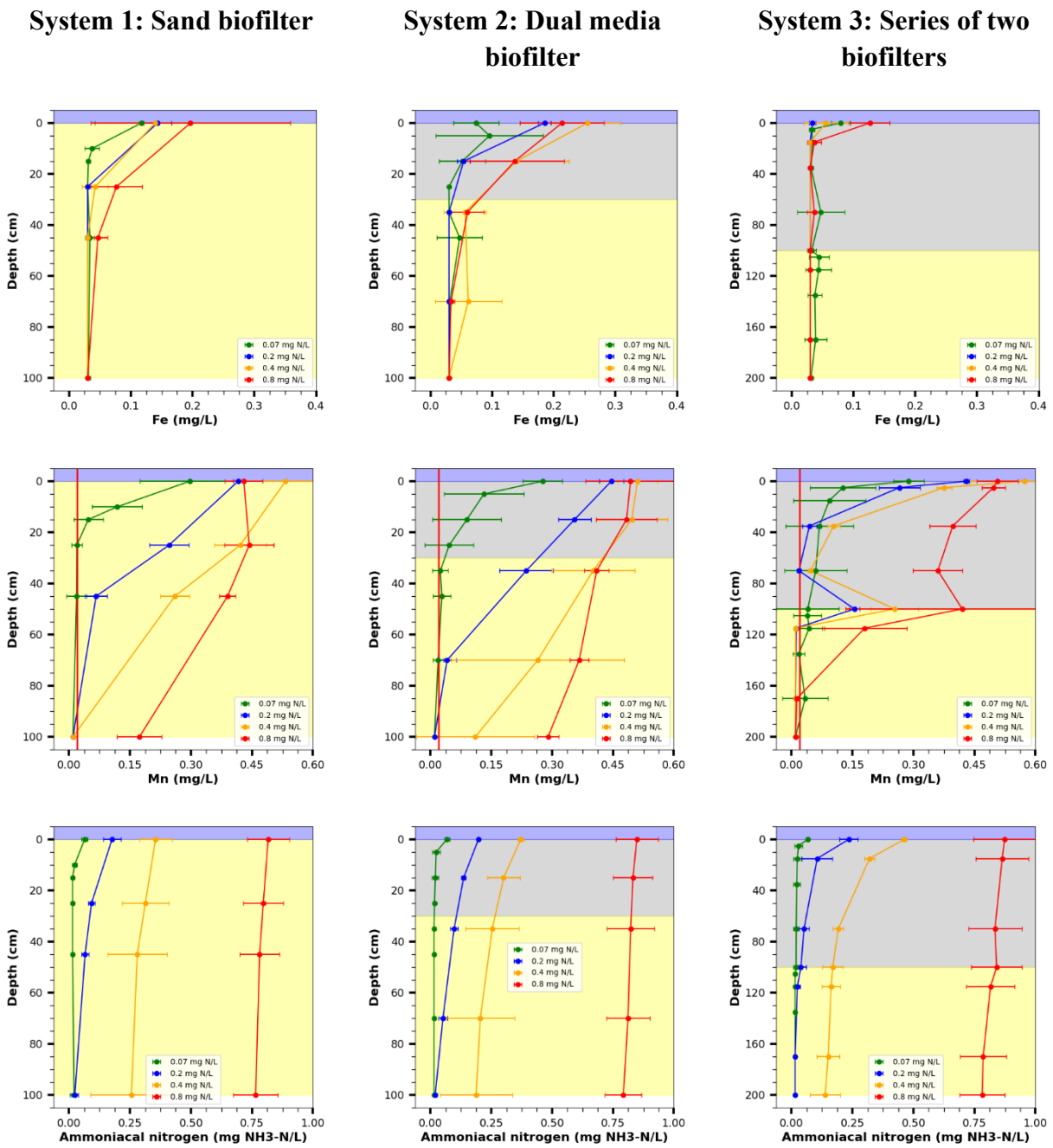


Figure E.6: Vertical profiles of concentration of Fe (top), Mn (middle) and ammoniacal nitrogen (bottom) for each configuration tested during Phase 1B at 10 m/h at different influent concentration of ammonia nitrogen.

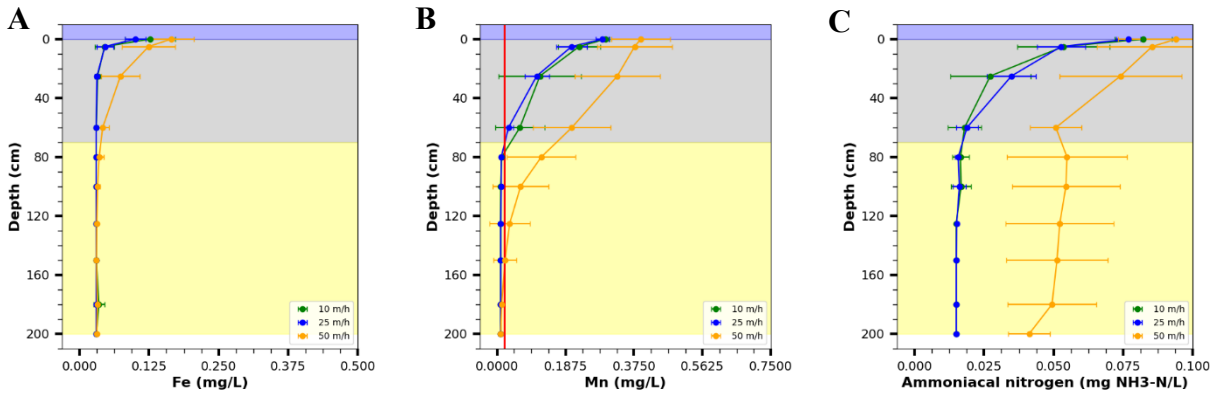


Figure E.7: Vertical profiles of concentration of Fe (A), Mn (B) and ammoniacal nitrogen (C) for the 2m dual media biofilter studied during Phase 2 in function of filtration rate.

ANNEXE F CAS D'APPLICATION DES LEVIERS DE CONCEPTION AU DIMENSIONNEMENT D'UN PROCÉDÉ DE BIOFILTRATION POUR UNE INSTALLATION MUNICIPALE

L'objectif de cette annexe est de présenter l'intérêt des leviers de conception proposés dans le Tableau 9.2 dans l'évaluation préliminaire de conception d'un procédé de biofiltration.

Les caractéristiques de la municipalité de Sainte-Marthe-Sur-Le-Lac (Tableau F.1) seront utilisées pour illustrer ce cas d'application réel étant donné que cette municipalité évalue actuellement les possibilités de renforcement de sa filière de traitement par biofiltration.

Étant donné que la concentration en Fe est supérieure à 0.1 mg/L, seules les configurations utilisant 2 médias sont étudiées (filtres en série ou filtre bicouche). Les constantes de vitesses utilisées pour ce dimensionnement correspondent à celles déterminées dans le Chapitre 8. Un résumé des différentes hauteurs de média associées aux différentes vitesses de filtration et configuration est présenté dans le Tableau F.2. Il est possible de noter que la configuration en série présente toujours une hauteur de média plus grande que la configuration bicouche. Cependant, dans le cas de dimensionnement d'un biofiltre à échelle réelle, il est nécessaire de prendre les contraintes liées à la hauteur du bâtiment pour cela une hauteur maximale de média de 2,0 m est fixée. En couplant cette considération avec les résultats des leviers de conception, il est possible de déterminer les différentes configurations possibles en fonction de la vitesse de filtration (Tableau F.3). Chacune de ces configurations permet de respecter la charge journalière maximale en Mn de régénération.

À partir de ces résultats, il est possible d'en déduire que deux configurations sont possibles, considérant des filtres de 7pi de diamètre (correspondant aux filtres déjà installés dans l'usine) :

- 10 filtres bicouches de 7 pi (84 po) de diamètre avec 2,0 m de média (0.7 m Média Fe + 1.3 m Média Mn) fonctionnant à 25 m/h (9 filtres + 1 pour la redondance)
- 6 filtres monocouches de 7 pi (84 po) avec 1.5 m de Média Fe + 6 filtres monocouches de 7 pi (84po) avec 1.75 m de Média Mn fonctionnant à 45 m/h (2*5 filtres + 2*1 filtre pour la redondance)

Une analyse technico-économique permettra de finaliser le choix entre ces deux configurations, cependant, il est probable que la première option soit plus optimale étant donné la plus faible vitesse

de filtration permettant une plus longue durée de cycle. De plus, le volume total des réacteurs (143 vs 155 m^3) et le nombre total de filtres (10 vs 12) sont tous deux à l'avantage de l'option 1.

Tableau F.1 : Résumé des caractéristiques de l'usine de traitement de la municipalité de Sainte-Marthe-Sur-Le-Lac.

$Q_{d,max}$ (m^3/j)	19000
Concentration en Mn (mg/L)	0.5
Concentration en Fe (mg/L)	0.2
Concentration en azote ammoniacal (mg NH_3-N/L)[1]	0.23
Concentration en CH_4 (mg/L)	Négligeable
Concentration en H_2S (mg/L)	Négligeable
pH	7.3
Température de l'eau (°C)	8 à 20
Demande théorique en oxygène (mg/L)	1.2

[1]La concentration en azote ammoniacal à l'eau brute ne présente pas de pics de concentration.

Tableau F.2 : Caractéristiques de hauteur de média en fonction des vitesses de filtrations des différentes configurations

Configurations	Vitesse (m/h)	Surface de filtration (m^2)	TCFV (min)	ka, Mn (h^{-1})	ka, Fe (h^{-1})	H Fe (m)	H Mn (m)[1]	H total (m)
Bicouche	10	79.2	10.0	43.2	15	0.92	0.75	1.67
Bicouche	25	31.7	4.4	66.2	56.6	0.61	1.22	1.83
Bicouche	50[2]	15.8	3.4	101.5	56	1.24	1.59	2.82
Série	10	79.2	23.6	20.3	5.9	2.35	1.59	3.94
Série	25	31.7	7.0	52.4	25.2	1.38	1.54	2.91
Série	50[2]	15.8	3.6	88.4	59.5	1.16	1.82	2.99

[1]Étant donné que la concentration en azote ammoniacal est stable, le facteur de sécurité de 25% pour la stabilité de l'eau n'est pas utilisé, [2]Lors des essais pilotes, les cycles à 50 m/h étaient d'une durée maximale de 3 jours.

Tableau F.3 : Présentation des différents choix de configurations possibles selon les leviers de conception (Les volumes sont ceux du lit filtrant et non des réacteurs[1])

Vitesse de filtration	Configuration filtre bicouche	Configuration filtre en série
10 m/h	Filtre bicouche 2m : 1m Média Fe + 1m Média Mn – 158m^3	Filtre monocouche en série : 2m Média Fe + 2m Média Mn – 317 m^3
25 m/h	Filtre bicouche 2m : 0.7m Média Fe + 1.3m Média Mn – 63m^3	Filtre monocouche en série : 2m Média Fe + 1.75m Média Mn – 119m^3
50 m/h	Filtre monocouche en série : 1.5m Média Fe + 1.75m Média Mn – 51 m^3	Filtre monocouche en série : 1.5m Média Fe + 1.75m Média Mn – 51 m^3

[1]Il est possible d'estimer le volume total des réacteurs en ajoutant 2m à la hauteur de média.