

Non classifié

ENV/EPOC/WPRPW(2013)4/FINAL

Organisation de Coopération et de Développement Économiques  
Organisation for Economic Co-operation and Development

04-Nov-2015

Français, Anglais

DIRECTION DE L'ENVIRONNEMENT  
COMITÉ DES POLITIQUES D'ENVIRONNEMENT

Groupe de travail sur la productivité des ressources et les déchets

DEVENIR DES NANOMATÉRIAUX MANUFACTURÉS DANS LES STATIONS D'ÉPURATION ET  
L'ÉPANDAGE AGRICOLE

Personne à contacter : Shunta YAMAGUCHI; tél. :+ 33(1) 45 24 84 99 ; courriel :  
Shunta.Yamaguchi@oecd.org

JT03385742

Document complet disponible sur OLIS dans son format d'origine

*Ce document et toute carte qu'il peut comprendre sont sans préjudice du statut de tout territoire, de la souveraineté s'exerçant sur ce dernier, du tracé des frontières et limites internationales, et du nom de tout territoire, ville ou région.*

ENV/EPOC/WPRPW(2013)4/FINAL  
Non classifié

Français, Anglais

## TABLE DES MATIÈRES

DEVENIR DES NANOMATÉRIAUX MANUFACTURÉS DANS LES STATIONS D'ÉPURATION ET L'ÉPANDAGE AGRICOLE.....	3
1. Introduction.....	3
2. Procédés mis en jeu dans les stations d'épuration urbaine : rôle des boues activées.....	3
3. Que sait-on de la présence de nanomatériaux dans les boues issues des stations d'épuration ?.....	5
4. Quelles transformations les nanomatériaux peuvent subir au sein des stations d'épuration et quels sont les effets sur le fonctionnement des réacteurs ?.....	7
4.1 Concernant les transformations physico-chimiques des nanomatériaux manufacturés (NMM).....	7
4.2 Concernant le fonctionnement des différentes étapes du procédé.....	9
5. Peut-on prévoir la rétention et la transformation des NMM par les boues activées ? Utilisation des modèles de rétention, d'agrégation et de sédimentation.....	10
6. Quels risques l'épandage agricole fait-il courir ? .....	12
7. Bilan actuel des travaux : cartographie des équipes impliquées dans le monde .....	12
8. Quelles recherches doit-on faire ?.....	13
8.1 État actuel des connaissances .....	13
8.2 Recherches à développer .....	13
RÉFÉRENCES .....	15

### Tableaux

Tableau 1. Production et gestion des boues de station d'épuration en France (2000-2004) .....	4
Tableau 2. Occurrence de nanoparticules venant de produits de grande consommation .....	7
Tableau 3. Pourcentage de nanoparticules associées aux agrégats bactériens au sein d'une station d'épuration urbaine au niveau du réacteur aérobique et du réacteur anaérobique .....	11

### Figures

Graphique 1. Étapes du traitement des eaux usées .....	4
Graphique 2. Publications sur les nanomatériaux correspondant aux différents domaines de recherche ...	6
Graphique 3. Concentration en éléments métalliques et présence de nanoparticules de Ag <sub>2</sub> S dans une boue urbaine (région du Middle West américain) .....	6

## **DEVENIR DES NANOMATÉRIAUX MANUFACTURÉS DANS LES STATIONS D'ÉPURATION ET L'ÉPANDAGE AGRICOLE<sup>1</sup>**

### **1. Introduction**

Ce document étudie l'état actuel des connaissances sur les nanomatériaux manufacturés (NNM) et leur comportement lors des processus de traitement des eaux usées de façon à identifier les éventuels déficits de connaissances et les recherches complémentaires à mener.

Le document examine tout d'abord dans la section 2 les procédés de traitement des eaux usées, dans la section 3 la présence de nanomatériaux manufacturés dans les boues issues des stations d'épuration et, dans la section 4, la possibilité de rétention et d'agrégation des NMM dans les boues activées. La section 5 étudie l'utilisation des modèles de rétention, d'agrégation et de sédimentation. La section 6 se penche sur les impacts possibles de NMM accumulées dans les boues d'épuration destinées à l'épandage agricole. Les recherches actuellement menées dans ce domaine à l'échelle internationale sont évoquées dans la section 7. Enfin, la section 8 identifie les déficits de connaissances et les domaines dans lesquels des recherches complémentaires seraient nécessaires.

### **2. Procédés mis en jeu dans les stations d'épuration urbaine : rôle des boues activées**

Les stations d'épuration reçoivent les eaux usées d'origine urbaine ou/et industrielle. Les eaux usées urbaines ont comme source l'activité humaine (toilettes, douches, vaisselle, etc.). Les quantités de boues générées sont difficiles à appréhender. Une étude de l'ADEME datant de 2004 en fait foi. Néanmoins les chiffres donnés montrent qu'à l'époque les applications en agriculture représentaient des quantités importantes (tableau 1).

---

<sup>1</sup> Ce document sur les nanomatériaux rejetés dans les boues issues des stations d'épuration a été rédigé par Jean-Yves Bottero, Directeur de recherche au CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique) et Directeur du Labex SERENADE (France).

**Tableau 1. Production et gestion des boues de station d'épuration en France (2000-2004)**

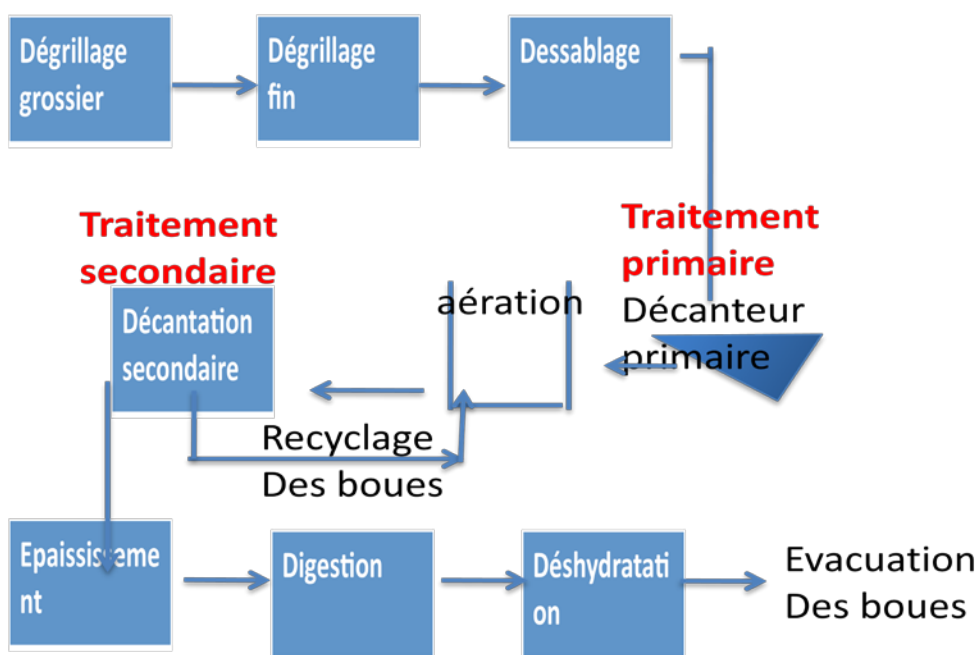
			Valorisation agronomique
Matières sèches T/an	Boues urbaines	887 755	524 290
	Boues industrielles	950 000	~600 000
Matières brutes T/an	Boues urbaines	8 10 <sup>6</sup> à 10 10 <sup>6</sup>	5 à 6 10 <sup>6</sup>
	Boues industrielles	3,5 10 <sup>6</sup> à 4 10 <sup>6</sup>	1,9 à 2,3 10 <sup>6</sup>

**Tableau 1** : Production et gestion des boues de station d'épuration en France (2000-2004) (Synthèses relatives à la production et la gestion des boues de station d'épuration en France (cf rapport ADEME 2004)

Source : ADEME, 2004

Les stations d'épuration biologique sont la majorité. Elles sont basées sur des procédés biologiques et parfois associés à des procédés physico-chimiques (floculation, chloration, etc.). Le graphique 1 montre les étapes d'un processus mis en œuvre dans une station urbaine :

**Graphique 1. Étapes du traitement des eaux usées**



**Figure 1** : étapes de traitement des eaux usées (faite à partir du document de l'ADEME 2004)

La première étape permet de retirer les plus gros objets : dégrillage grossier + dégrillage fin + dessablage.

La partie correspondant au traitement biologique est faite dans un aérateur (apport d'air) suivi d'une décantation des boues qui sont recyclées en tête du réacteur aéré. Les boues non recyclées sont épaissies, puis digérées (réacteur anaérobie) ce qui permet de stabiliser la matière organique (moins d'odeur) et réduire la toxicité (blocage des métaux et des pathogènes), dégradation du carbone organique et réduction de la masse (matières sèches) des boues à éliminer : de 35 à 40 % pour la matière sèche – 40 à 50 % pour la matière volatile.

Le traitement biologique réduit donc la pollution organique via des bactéries hétérotrophes qui utilisent la matière organique comme source d'énergie. Le développement bactérien qui s'ensuit est utilisé aussi pour adsorber (absorber)<sup>2</sup> des éléments métalliques, et agréger des particules non éliminées par le dégrillage initial.

Les stations biologiques de traitement des eaux usées représentent la majorité des usines de traitement des effluents liquides. Ce traitement est appelé traitement par boues activées c'est-à-dire par un consortium de bactéries dont le rôle est de dégrader les contaminants organiques (pesticides, résidus médicaments, etc.), bloquer les métaux et métalloïdes, dénitrifier les effluents. Le procédé est complexe et fait appel aussi bien à des réactions biochimiques qu'à des processus physiques comme l'agrégation, la décantation. Les boues activées sont des objets complexes (Schmid *et al.*, 2003) constitués d'agrégats bactériens de taille ~500µm, eux-mêmes formés de micro-agrégats de ~10µm (Snidaro *et al.*, 1997). La structure fractale avec une dimension d'environ 2,2 µm limite le transfert de l'eau au cœur de l'agrégat. La diversité bactérienne par exemple au sein du réacteur en aérobie assure une grande variété de réactivité.

Aux bactéries sont associés des polymères (protéines et polysaccharides) qui jouent aussi un rôle dans la « capture » de contaminants divers.

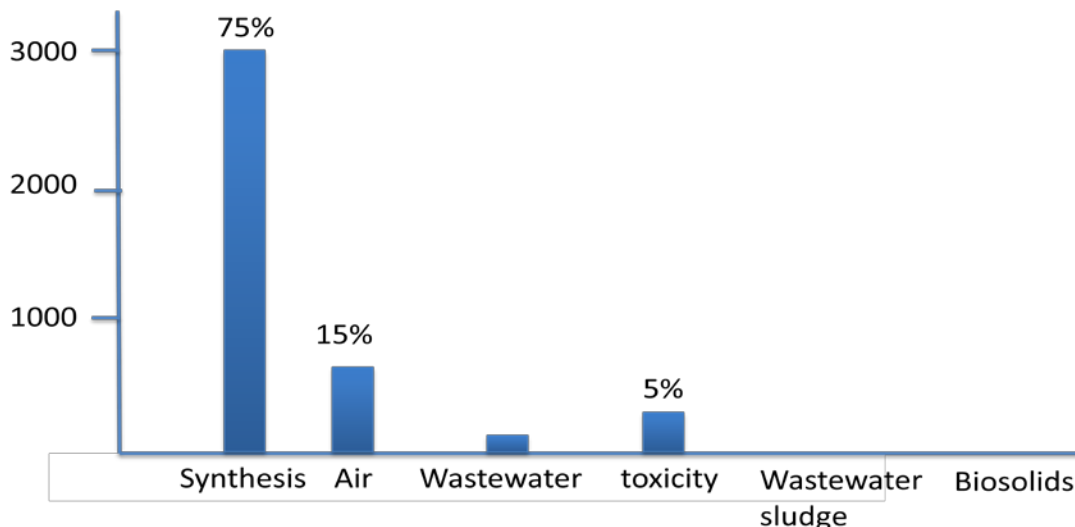
### **3. Que sait-on de la présence de nanomatériaux dans les boues issues des stations d'épuration ?**

Si les stations d'épuration sont le réceptacle d'une partie des eaux contenant des métaux et des nanomatériaux (Blaser *et al.*, 2008), très peu d'études en 2010 par exemple avaient été faites sur la détection de nanomatériaux dans les boues biologiques issues des stations d'épuration comme le montre l'étude exhaustive de Brar, S. K. *et al.* (2010) (graphique 2).

---

<sup>2</sup> Dans ce document, on entend par « absorption » le processus par lequel une substance en laisse pénétrer une autre dont elle retient tout le volume, et par « adsorption » celui par lequel une substance en retient une autre à sa surface.

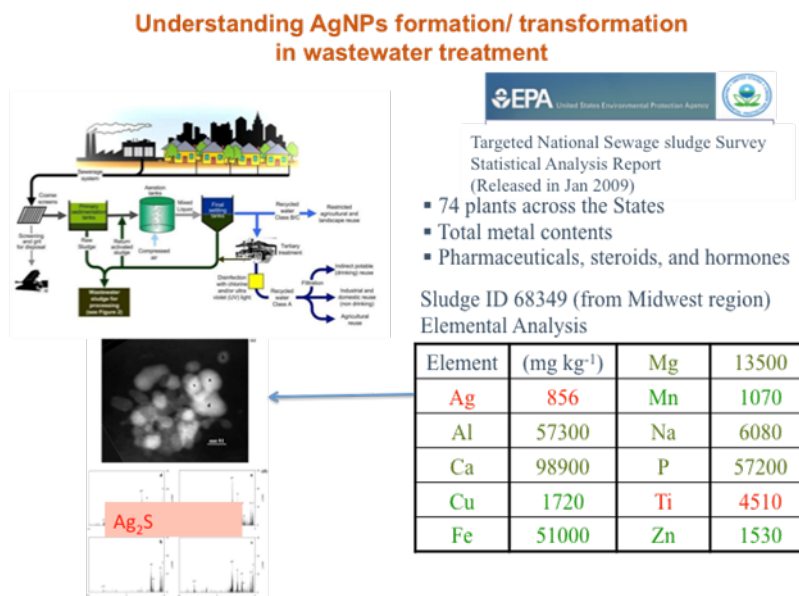
**Graphique 2. Publications sur les nanomatériaux correspondant aux différents domaines de recherche**



Source : Brar, S. K. et al. (2010)

Une étude financée par l’Agence de protection de l’environnement des États-Unis (USEPA) (Targeted National Sewage Sludge Survey Statistical Analysis Report- EPA-822-R-08-018- avril 2009) montre la présence de concentrations importantes d’argent (Ag) ou encore de titane (Ti) dans les boues de stations d’épuration urbaines (graphique 3). Une étude ultérieure sur des échantillons issus des travaux de l’USEPA montre la présence de nanoparticules de sulfure d’argent (Kim *et al.*, 2010). Ces nanoparticules de sulfure d’argent sont issues de l’oxydation de l’argent métal en  $Ag^+$  et la précipitation de  $Ag^+$  en  $Ag_2S$  stable thermodynamiquement (graphique 3).

**Graphique 3. Concentration en éléments métalliques et présence de nanoparticules de  $Ag_2S$  dans une boue urbaine (région du Middle West américain)**



Bojeon Kim et al, Environ. Sci. Technol. 2010, 44, 7509–7514

Source : USEPA, Targeted National Sewage Sludge Survey Sampling and Analysis Technical Report; Agence de protection de l’environnement des États-Unis : Washington, DC, 2009 ; [http://water.epa.gov/scitech/wastetech/biosolids/upload/2009\\_01\\_15\\_biosolids\\_tnsss-tech.pdf](http://water.epa.gov/scitech/wastetech/biosolids/upload/2009_01_15_biosolids_tnsss-tech.pdf)

La présence de NMM dans les stations d'épuration est certaine si on considère qu'ils sont dans les produits de grande consommation comme les cosmétiques, les enduits, l'agro-alimentaire, etc. (Brar *et al.*, 2010) et que les stations d'épuration dans les pays de l'OCDE sont le passage obligé des eaux issues de l'activité humaine. En 2010, plus de 7 milliards de m<sup>3</sup> (eaux usées domestiques et eaux pluviales) sont passées par les stations d'épuration.

**Tableau 2. Occurrence de nanoparticules venant de produits de grande consommation**

Sources	Type de Nps	Tonnage	Applications
Metaux et Terres rares	Ag	fort	Antimicrobiens, enduits
	Fe	«	Médecine, emballage de nourriture, traitement eau
	Pt	«	Catalyse
	Sn	?	Peintures
	Al	fort	Revêtement et placage
	Zn	«	Electronique
	Cu	?	
	Se	faible	Compléments pharmaceutiques
	Ca	faible	«
	Mg	faible	«
Oxides métalliques	TiO <sub>2</sub>	fort	Cosmétiques, revêtements, agro-alimentaire
	ZnO	faible	«
	CeO <sub>2</sub>	fort	catalyseurs, revêtements
	SiO <sub>2</sub>	fort	revêtements, peintures, agro-alimentaire
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	faible	peintures, médicaments
Matériaux carbonés	Noir de C	fort	liants
	CNT	moyen-fort	Composites
	Fullerenes	«	Cosmétiques, médecine
Divers	Argiles	fort	emballages agro-alimentaires
	Céramiques	fort	revêtements
	QD	faible	LED
	Nps organiques	«	vitamines....

Tableau 2 : Occurrence de nanoparticules venant de produits de grande consommation (Satinder K.Bar, Mausam Verma, R.D Tyagi, R. Y Surampalli. Engineered nanoparticles in wastewater and wastewater sludge. Waste management 30 (2010) 504-520).

Source : Brar, S.K. *et al.* (2010).

#### 4. Quelles transformations les nanomatériaux peuvent subir au sein des stations d'épuration et quels sont les effets sur le fonctionnement des réacteurs ?

##### 4.1 Concernant les transformations physico-chimiques des nanomatériaux manufacturés (NMM)

À l'entrée des stations d'épuration, les nanoparticules issues de l'altération des produits en contenant vont subir une agrégation, une sédimentation dans les différents compartiments, et aussi pour certains une transformation radicale qui peut affecter leur concentration dans les effluents mais aussi dans les boues qui vont suivre des filières comme l'incinération, le stockage ou l'épandage. Il est donc important de connaître et prédire le devenir des NMM lors des traitements des eaux usées d'origine industrielle ou urbaine. Dans les cosmétiques par exemple, on trouve des nanoparticules de ZnO et TiO<sub>2</sub> dont la surface est

fonctionnalisées<sup>3</sup> et qui peuvent se retrouver dans les eaux de surface après passage dans une station (Kiser *et al.*, 2009 ; Auffan *et al.*, 2010a, 2010b ; Westerhoff *et al.*, 2011).

Les études les plus récentes concernant les effets et les transformations des nanomatériaux ou nanoparticules au sein d'une boue activée issue d'une station d'épuration ont généralement été faites en laboratoire en réacteur contrôlé ou avec un pilote. Les nanomatériaux les plus étudiés sont les nanoparticules d'argent métal, suivi par ZnO, TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> et les nanotubes de carbone.

Les nanomatériaux injectés comme TiO<sub>2</sub>, Ag<sup>0</sup>, CeO<sub>2</sub> ou Cu sont fortement éliminés des eaux usées par les traitements primaire et secondaire (Kiser *et al.*, 2009 et 2010 ; Kaegi *et al.*, 2011 ; Ganesh *et al.*, 2010 ; Wang *et al.*, 2012 ; Gomez-Rivera *et al.*, 2012). Les nanoparticules sont alors associées à plus de 80 % en masse aux phases solides des boues. Les mécanismes conduisant à ces associations sont l'hétéroagrégation entre les nanoparticules et les bactéries, en passant par l'adsorption et les interactions avec les polymères biologiques (Wang *et al.*, 2012). D'autres auteurs ont proposé un rôle important des transformations physico-chimiques liées aux interactions avec le vivant (Tiede *et al.*, 2010). Il ressort que la diversité des nanoparticules, la fonctionnalisation de leurs surfaces au sein des produits, la surface spécifique, etc. vont impacter leur élimination en terme de cinétique et de quantité (Kiser *et al.*, 2009 et 2010 ; Jarvie *et al.*, 2009 ; Tiede *et al.*, 2010 ; Barton *et al.*, 2013, 2014a, 2014b). La faible fraction qui sortira de la station resterait sous forme de nanoparticules et se retrouverait dans les eaux de surface (Tiede *et al.*, 2010 ; Kim *et al.*, 2010).

Des travaux sur la stabilité des nanoparticules au sein d'une eau usée en cours de traitement (Limbach *et al.*, 2008) ont montré que l'oxyde de cérium CeO<sub>2</sub> avait une affinité pour les protéines et en particulier les peptides. Le potentiel zêta était alors modifié et augmentait la stabilité des nanoparticules. Une étude similaire avec Ag<sup>0</sup> montrait une forte stabilité et une élimination moins efficace des nanoparticules lorsqu'elles étaient fonctionnalisées en surface (Kiser *et al.*, 2010), alors que les nanoparticules non fonctionnalisées étaient associées à la phase solide.

Il a été montré que des nanoparticules s'associent rapidement avec les particules présentes dans une eau usée puis transformées dans le cas de Ag<sup>0</sup> via une oxydation et une sulfuration (Kaegi *et al.*, 2011 ; Liu *et al.*, 2011 ; Doolette *et al.*, 2013 ; Ma *et al.*, 2012). Cette sulfuration modifie la réactivité dans la mesure où la solubilité est diminuée et le potentiel toxique diminue car Ag<sub>2</sub>S est thermodynamiquement stable et n'est pas une nanoparticule biocide (Levard *et al.*, 2011 et 2012). Des données similaires ont été obtenues avec des nanoparticules de ZnO (Lombi *et al.*, 2012) dont les transformations ont été analysées au sein des boues d'un pilote de traitement d'eau usée et d'un compost. Les résultats montrent une transformation rapide de ZnO en ZnS lors du traitement des effluents. Au sein du compost, ZnS a été dissous et les ions Zn<sup>2+</sup> précipitent en partie sous la forme de phosphate de Zn et s'associent avec les oxy-hydroxydes de fer.

Une étude récente (Barton *et al.*, 2013) faite au moyen d'un réacteur de laboratoire de boues activées en mode aérobie avec des nanoparticules industrielles de CeO<sub>2</sub> non fonctionnalisées et fonctionnalisées avec des molécules de citrate et à des concentrations ajoutées faibles (~1mg/L après 1 mois) a montré une réduction du Ce(IV) en Ce(III) et précipitation de Ce(III)PO<sub>4</sub>. Les cinétiques de réduction du cérium IV étaient différentes pour CeO<sub>2</sub> fonctionnalisé et non fonctionnalisé en surface. Elle était plus rapide pour atteindre 30% au sein des agrégats bactériens pour CeO<sub>2</sub> non fonctionnalisé et ~12% pour CeO<sub>2</sub> recouvert

---

<sup>3</sup> Dans ce document, on désigne par « nanomatériaux fonctionnalisés en surface » les nanomatériaux recouverts en surface de produits chimiques, tels que des molécules organiques et/ou minérales, de façon à leur conférer des caractéristiques particulières pour des applications industrielles et commerciales spécifiques. Par exemple, certains écrans solaires contiennent du TiO<sub>2</sub> recouvert d'une couche d'oxy-hydroxyde d'aluminium, de façon à limiter la production d'une espèce oxygénée réactive et à empêcher le polymère organique de se lier avec la crème.



de citrate au bout de 24h. Ceci montre que le contact direct avec les membranes des bactéries joue un rôle important vis-à-vis des transformations physico-chimiques des nanoparticules d'oxydes métalliques (Thill *et al.*, 2006 ; Zeyons *et al.*, 2010). La présence d'une fonctionnalisation de surface avec des molécules organiques ou minérales (Auffan *et al.*, 2010a) abaissent la cinétique de transformation et la toxicité. Les nanoparticules fonctionnalisées en surface peuvent ralentir la cinétique de transformation (oxydation, réduction, par exemple) et affecter négativement le processus de traitement des eaux usées. Toutefois, ce rapport permet aussi de penser que les nanoparticules fonctionnalisées en surface (si le revêtement est stable) réduisent la toxicité, ce qui serait un effet positif.

#### Encadré 1. Résumé

*Les transformations chimiques comme la solubilisation par réduction (CeO<sub>2</sub>, par exemple) ou par oxydation (Ag<sup>0</sup>, par exemple) au sein des stations d'épuration sont des paramètres importants à prendre en compte dans les bilans de matière sous la forme nanométrique. Ces transformations chimiques sont accompagnées d'une précipitation sous forme d'espèces minérales comme Ag<sub>2</sub>S ou CePO<sub>4</sub> stables thermodynamiquement et apparemment moins toxiques que les matériaux de départ. La fonctionnalisation de surface, quasiment générale pour l'introduction de nanoparticules dans les produits courants, peut ralentir ces transformations et maintenir l'état initial d'oxydation ou de réduction plus longtemps en limitant le contact avec les agrégats bactériens.*

#### 4.2 Concernant le fonctionnement des différentes étapes du procédé

Les chercheurs ont investigué plusieurs effets :

- l'évolution de la demande en oxygène dissous
- la nitrification et dénitrification
- l'impact sur la méthanogénèse au niveau du réacteur en anaérobie et les acides organiques volatiles lors du compostage des boues
- la demande biologique en oxygène
- la diversité bactérienne
- la décroissance ou le changement de la chimie des polymères extra cellulaires (protéines en particulier)
- la mort cellulaire
- les mécanismes d'interaction des nanoparticules avec les bactéries
- l'influence sur la sédimentation des boues en fonction de modifications de leurs structures.

Les résultats ne débouchent pas tous sur des messages concordants. Quelques exemples :

- Une étude sur l'influence de l'ajout de nanoparticules de Ag<sup>0</sup> en comparaison à l'ajout de sels d'argent (Ag<sup>+</sup>) (Arnaout et Gunsch, 2012) sur le procédé de dénitrification montre que les nanoparticules de Ag<sup>0</sup> recouvertes de citrate étaient associées à la plus forte inhibition de la dénitrification et ce à des concentrations ~2ppm. Ces données sont à l'inverse de ce qui est écrit dans Kiser *et al.*, 2010. Pour d'autres auteurs (Yang *et al.*, 2013) les effets sur la digestion anaérobie sont négligeables jusqu'à des concentrations de nanoparticules d'argent de 40 mg/L.
- Les nanotubes de carbone multiparois ont été testés sur des prélèvements de boues activées dans un réacteur aéré du Massachussetts afin d'évaluer les effets sur la respiration et la production de

polymères exocellulaires. Les auteurs montrent une inhibition dépendante de la concentration mais pour des concentrations de nanotubes de carbone > 0,64g/L (Luongo *et al.*, 2010).

- Une revue critique (Yang *et al.*, 2013) concernant les effets des nanoparticules métalliques sur la digestion anaérobie conclut à des effets faibles ou nuls vis-à-vis de la diversité bactérienne en absence d'oxygène pour TiO<sub>2</sub>, Ag<sup>0</sup>, ZnO.
- Ceci est en partie contredit par un article de Liang *et al.* de 2010 concernant Ag<sup>0</sup>, qui montre que la communauté des bactéries nitrifiantes décroît avec le temps.

#### Encadré 2. Résumé

*Les travaux concernant le fonctionnement des différentes étapes de traitement (cf. graphique 1) sont encore balbutiants et mériteraient une approche plus systématique de l'évolution des communautés bactériennes dans les réacteurs aérobies et anaérobies en fonction des doses de nanomatériaux et en fonction de leur formulation de surface, dans la mesure où ces communautés sont les sources des réactions listées plus haut. Les expériences mettant en jeu des concentrations fortes sont peu crédibles*

### 5. Peut-on prévoir la rétention et la transformation des NMM par les boues activées ? Utilisation des modèles de rétention, d'agrégation et de sédimentation.

Les données actuelles montrent qu'en effet les NMM sont en grande majorité accumulés dans les agrégats biologiques au sein des stations d'épuration et ces solides biologiques vont ensuite en partie être recyclés en compost. On a vu que certaines nanoparticules comme ZnO, Ag<sup>0</sup>, CeO<sub>2</sub> sont transformées et que les cinétiques de transformation (oxydo-réduction + dissolution + précipitation, etc.) sont fonction à la fois de la présence d'une fonctionnalisation de surface et du contact direct avec les membranes biologiques et certainement avec certaines espèces biologiques plus actives en termes de transfert d'électron. Toutefois, ceci est différent pour un des NMM le plus courant : TiO<sub>2</sub>. La solubilité de TiO<sub>2</sub> est très faible et son activité photocatalytique générant des oxydants puissants dépend de la taille et de l'extension de certaines faces minéralogiques (Auffan *et al.*, 2009a, 2009b).

Un travail de recherche récent (Barton *et al.*, 2014a), réalisé dans le cadre de la coopération entre l'International Consortium for the Environmental Implications of Nano Technology (iCEINT) aux États-Unis, et le GDRI iCEINT et le Labex SERENADE en France, a consisté à mesurer systématiquement la quantité de nanoparticules associées aux biosolides au sein d'un pilote de traitement (réacteur en aérobie et anaérobie) des eaux usées urbaines de Durham (Caroline du Nord) et montre que, pour des temps de contact courts :

- ~ 90 % des nanoparticules de CeO<sub>2</sub>, ZnO et TiO<sub>2</sub> étaient associées aux agrégats bactériens
- ~ 60 % des nanoparticules de Ag<sup>0</sup> étaient associées aux agrégats bactériens

ceci après une heure de contact.

Une différence était observée entre les nanoparticules fonctionnalisées et non fonctionnalisées en surface. À faible concentration (< 10 ppm), les nanoparticules non fonctionnalisées étaient plus retenues dans les agrégats bactériens que les nanoparticules fonctionnalisées. De même, l'énergie dissipée dans les réacteurs joue un rôle important sur la probabilité de rencontre des objets et participe à une augmentation des nanoparticules associées aux agrégats bactériens quand l'énergie de mélange augmente.

**Tableau 2. Pourcentage de nanoparticules associées aux agrégats bactériens au sein d'une station d'épuration urbaine au niveau du réacteur aérobique et du réacteur anaérobique**

		low mixing	high mixing	low mixing	high mixing	low mixing	high mixing
Ag 2	Primary			17	27	52	48
	Secondary			22	42	30	58
	Primary			11	15	40	45
	Secondary			10	40	27	50
	Primary			19	25	48	57
	Secondary			32	59	41	69
	Primary			15	13	36	37
	Secondary			27	79	39	75
	Primary			14	16	33	43
	Secondary			10	50	30	39
	Primary	49	55	48	53	79	90
	Secondary	61	90	70	95	88	98
	Primary	15	20	23	31	22	35
	Secondary	56	79	70	84	72	82
	Primary	60	68	61	69	60	74
	Secondary	81	94	82	96	86	98
	Primary	70	72	70	74	70	75
	Secondary	80	91	82	95	84	97
	Primary	25	38	30	39	30	37
	Secondary	20	95	25	76	26	28
Primary	45	49	49	61	58	65	
Secondary	83	91	85	92	78	92	
Primary	46	47	49	59	58	65	
Secondary	85	91	85	91	83	90	

Source : Données issues du travail de thèse de L. Barton (DUKE University et Aix-Marseille Université) (Barton et al., 2014a)  
\* Selon la quantité initiale et l'énergie dissipée dans les réacteurs.

Les coefficients de distribution, qui constituent un moyen simple d'évaluer les quantités de matière « soluble » retenues par une phase solide pour un temps de contact donné et pour une concentration initiale donnée (eq 1):

$$\gamma = \frac{\text{mg NM retenue/ mg bio-solides}}{\text{mg/L de NM dans le surnageant}}$$

montrent des comportements dépendant i) de la présence de fonctionnalisation de surface, de la possibilité de réduction ou oxydation entraînant une dissolution et solubilisation ( $\text{Ag}^{\circ}$ ,  $\text{CeO}_2$ ) ou encore d'une dissolution à état d'oxydation constant ( $\text{ZnO}$ ) par rapport à une nanoparticule stable chimiquement ( $\text{TiO}_2$ ), ii) du temps de contact entre 1mn et 60 mn dans le réacteur d'oxydation et le réacteur de dénitrification (anaérobique). Par exemple, les particules de  $\text{Ag}^{\circ}$  de taille < 10 nm montrent des valeurs de gamma qui diminuent avec le temps dans les deux réacteurs. Cela est dû à une cinétique de dissolution plus rapide que pour les particules de plus grande taille (Ma et al., 2012).

Par contre les nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  montrent une augmentation de  $\gamma$  régulière avec le temps de contact quel que soit le réacteur primaire (aérobique) ou secondaire (anaérobique).

Les nanoparticules de  $\text{CeO}_2$  montrent des valeurs de  $\gamma$  qui augmentent régulièrement avec le temps de contact et avec des valeurs élevées du fait que la réduction de l'oxyde de cérium reste faible en deçà de 1 heure de temps de contact.

Il est donc possible de différencier les nanoparticules qui subissent des transformations rapides qui dépendent à la fois de leur chimie mais aussi de leur taille comme par exemple  $\text{Ag}^\circ$  (Ma *et al.*, 2012). De même, la présence d'une fonctionnalisation de surface, permise par les molécules organiques en surface qui sont utilisées pour mélanger ces NMM dans un produit, joue un rôle vis-à-vis de l'affinité pour les bio-agrégats, du moins aux temps courts.

### Encadré 3. Résumé

*Un travail de recherche (Barton, 2014b) permet d'avoir une première prédiction des capacités de rétention des nanomatériaux par les agrégats bactériens. Le coefficient de distribution ( $K_d$ ) exprime la distribution des nanoparticules ou nanomatériaux entre la phase aqueuse où leur mobilité est importante et la phase solide sous forme d'agrégats bactériens. Le paramètre  $K_d$  exprime l'affinité des nanomatériaux pour les bactéries présentes dans les boues. Cette affinité dépend aussi de celle des molécules organiques solubles présentes dans les eaux usées, qui peuvent s'adsorber sur des nanomatériaux et retarder la rétention par les bactéries. Ces affinités dépendent également de la nature chimique des nanoparticules et de la présence d'une fonctionnalisation de surface, permise par les molécules organiques ajoutées en surface (qui servent souvent à incorporer des NMM dans les cosmétiques, les plastiques, etc.). Ceci peut aussi être modélisé en utilisant la théorie de l'agrégation développée depuis longtemps et appliquée au traitement des eaux par coagulation-floculation, par exemple (Thill *et al.*, 1998).*

## 6. Quels risques l'épandage agricole fait-il courir ?

L'immense majorité des NMM va se retrouver dans les boues séchées et compostées. Ces phases solides vont, dans certains cas, être utilisées en agriculture comme fertilisant. Les rares études existantes sont soit des données issues de modèles de transfert vers les eaux de surface (Blaser *et al.*, 2008), soit des études en laboratoire relatives aux effets sur des plantes ou des organismes terrestres comme les vers ou les bactéries de la rhizosphère. Une étude récente montre la stabilité de  $\text{Ag}_2\text{S}$  lors du compostage (Lombi *et al.*, 2013). Néanmoins la critique que l'on peut faire est que jamais, semble-t-il, les essais ne sont faits avec des produits contenant des NMM et altérés dans des conditions réelles libérant ainsi des NMM complexes. De même les rares travaux sont faits hors conditions réelles, à savoir une eau résiduaire ayant subi toutes les étapes de traitement et générant une boue à composter et contenant des NMM transformés ou non. On a vu précédemment que les transformations au sein des stations d'épuration sont importantes pour des NMM comme  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Ag}^\circ$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{CuO}$ , etc. pas bien entendu pour  $\text{TiO}_2$ . En fait, la mobilité de ces produits transformés dans la station, leurs transformations possibles dans les sols après épandage et les interactions avec les plantes et bactéries de la rhizosphère, ainsi que le transfert vers les eaux de surface n'ont jamais été étudiés vraiment.

## 7. Bilan actuel des travaux : cartographie des équipes impliquées dans le monde

Les équipes impliquées dans le monde sur l'efficacité des procédés de traitement biologique des eaux usées contenant des NMM sont peu nombreuses. En Europe, elles sont localisées en Grande-Bretagne, en France et en Suisse essentiellement. Les équipes suisse et française ont une approche similaire en approfondissant l'étude des mécanismes associés aux transformations.

Ensuite, on trouve le consortium américain CEINT qui travaille avec la France (GDRI iCEINT et Labex SERENADE), mais aussi avec des chercheurs du Royaume-Uni, d'Autriche et autres (projet TINE pour Transatlantic Initiative for Nanotechnology and the Environment). Ce projet financé par les États-Unis vise à évaluer les transformations et les effets sur les processus des nanomatériaux présents au sein d'une station d'épuration urbaine, ainsi que les effets sur les organismes et plantes terrestres. Néanmoins, cette approche n'envisage pas d'utiliser directement des boues compostées contenant des nanomatériaux ayant subi les traitements dans une station d'épuration.

Un projet de iCEINT (France/États-Unis) vise à évaluer les effets et le transfert de nanomatériaux présents au sein de boues de station d'épuration en prenant en compte i) la dispersivité et les transferts dans les eaux de surface en utilisant les mésocosmes de CEINT, ii) la phytodisponibilité vis-à-vis des plantes destinées à l'alimentation humaine, iii) les effets directs et indirects de l'épandage vis-à-vis des communautés bactériennes de la rhizosphère.

Enfin, des équipes disséminées dans le monde travaillent sur les effets des nanomatériaux sur la diversité des communautés bactériennes tant dans les réacteurs aérés que dans les réacteurs anaérobies. Ces derniers font d'ailleurs l'objet d'une attention particulière dans la mesure où ils constituent une étape essentielle de la préparation du matériau final en particulier pour une application en agriculture.

## 8. Quelles recherches doit-on faire ?

### 8.1 *État actuel des connaissances*

L'état actuel des connaissances peut se résumer comme suit :

1. Les transformations chimiques telles que la solubilisation par réduction ou par oxydation au sein des stations d'épuration sont des paramètres importants à prendre en compte dans les bilans de matière sous la forme nanométrique. La fonctionnalisation de surface, quasiment générale pour l'introduction de nanoparticules dans les produits courants, peut ralentir ces transformations et maintenir l'état initial d'oxydation ou de réduction plus longtemps en limitant le contact avec les agrégats bactériens.
2. Les travaux concernant le fonctionnement des différentes étapes de traitement sont encore balbutiants et mériteraient une approche plus systémique de l'évolution des communautés bactériennes dans les réacteurs aérobie et anaérobie en fonction des doses de nanomatériaux et en fonction de leur formulation de surface. Les expériences mettant en jeu des concentrations fortes semblent être peu crédibles.
3. Une première prédiction des capacités de rétention des nanomatériaux par les agrégats bactériens peut être effectuée à l'aide du coefficient de distribution ( $K_d$ ) qui exprime l'affinité des nanoparticules ou nanomatériaux entre la phase aqueuse et les agrégats bactériens.
4. La mobilité des NMM qui ont été transformés dans la station d'épuration, leurs transformations possibles dans les sols après épandage, et les interactions avec les plantes et bactéries de la rhizosphère, ainsi que le transfert vers les eaux de surface n'ont jamais été vraiment étudiés.

### 8.2 *Recherches à développer*

Les recherches actuelles sont souvent faites avec des réacteurs de boues activées, l'étape anaérobie est encore peu développée. Elles sont faites aussi avec des nanoparticules non fonctionnalisées, alors que dans les produits du marché elles sont toutes fonctionnalisées en surface (cosmétiques, plastiques, agro-alimentaires, vêtements, peintures, etc.). Les travaux sur la dégradation des produits contenant des NMM et l'étude de l'évolution de la surface des nanoparticules au sein d'une station d'épuration sont inexistantes. Pour remédier à cela, il semble indispensable de :

1. Travailler avec des pilotes de taille suffisante qui intègrent toutes les étapes pour que les données soient extrapolables à une station en vraie grandeur.

2. Travailler avec des résidus de produits différents et obtenus de façon reproductible (cf. Programme européen NEPHH par exemple) mais largement utilisés : cosmétiques, peintures, agro-alimentaire, etc. dans des conditions réalistes et permettant ainsi de suivre l'évolution des NMM depuis leur rejet dans l'eau (forte dilution) et aux différentes étapes de traitement dans la station. Des études existent sur l'évolution de la fonctionnalisation de surface des cosmétiques (Botta *et al.*, 2011 ; Labille *et al.*, 2010 ; Auffan *et al.*, 2009a, 2009b, 2010 ; etc.) dans des conditions douces ainsi que pour le Nanobyk (CeO<sub>2</sub> formulé avec des molécules de citrate) dans un réacteur aérobie et un pilote de laboratoire (Barton *et al.*, 2013). Ces travaux sont encore en trop faible nombre.
3. Évaluer les effets de l'épandage des boues en agriculture et mettre au point un test similaire au RHIZotest par exemple qui permet d'évaluer les risques de transfert des métaux vers les plantes<sup>4</sup>. Ces expériences devront se faire avec des boues amendées dans des conditions proches de la « réalité » et non avec des concentrations de nanomatériaux fortes. L'utilisation de nanomatériaux marqués isotopiquement serait d'une grande utilité pour suivre le transfert. Les outils de visualisation 3D comme la nano et micro-tomographie X encore peu répandus dans les laboratoires permettent de localiser des éléments lourds dans des tissus variés (plantes, organismes vivants, etc.) en relation avec les effets observables. Enfin, cela nécessite de travailler avec des vrais sols dont la texture et la nature des composants doivent être parfaitement connus en fonction des types de culture testés.

Dans toutes ces approches, l'aspect interdisciplinaire est absolument nécessaire. On ne peut pas étudier les effets sur le vivant (plantes, bactéries) sans une approche de la diversité biologique, de la croissance, etc., et une connaissance des mécanismes de transformation et de transfert qui sont l'apanage des physico-chimistes et des spécialistes du transfert en milieu poreux.

---

<sup>4</sup> [www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/57992\\_sogreah.pdf](http://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/57992_sogreah.pdf)

## RÉFÉRENCES

- ADEME, Synthèse des données relatives à la production et à la gestion des boues d'épuration en France  
[http://paysdefayence.free.fr/epuration-eaux/boues\\_STEP\\_synthese.pdf](http://paysdefayence.free.fr/epuration-eaux/boues_STEP_synthese.pdf)
- Arnaout, C. L. et C. K. Gunsch (2012), Impacts of Silver Nanoparticle Coating on the Nitrification Potential of *Nitrosomonas europaea*, *Environmental Science and Technology*, vol. 46, pp. 5387–5395.
- Auffan, M. *et al.* (2009a), Chemical Stability Of Metallic Nanoparticles: A Parameter Controlling Their Potential Toxicity in Vitro, *Environmental Pollution*, vol. 157, n° 4, pp. 1127–1133.
- Auffan, M. *et al.* (2009b), Towards a Definition of Inorganic Nanoparticles from an Environmental, Health and Safety Perspective, *Nature Nanotechnology*, vol. 4, n° 10, pp. 634-641.
- Auffan, M. *et al.* (2010a), Inorganic Manufactured Nanoparticles: How Their Physicochemical Properties Influence Their Biological Effects in Aqueous Environments, *Nanomedicine*, vol. 5, n° 6, pp. 999-1007.
- Auffan, M. *et al.* (2010b), Structural Degradation at the Surface of a TiO<sub>2</sub>-Based Nanomaterial Used in Cosmetics, *Environmental Science and Technology*, vol. 44, n° 7, pp. 2689-2694.
- Barton, L. E. *et al.* (2013), Transformation of Pristine and Citrate-Functionalized CeO<sub>2</sub> Nanoparticles in a Laboratory-Scale Activated Sludge Reactor, *Environmental Science and Technology*, vol. 48, n° 13, pp. 7289–7296.
- Barton, L. E. *et al.* (2014a), Monte Carlo Simulations of the Transformation and Removal of Ag, TiO<sub>2</sub>, and ZnO Nanoparticles in Wastewater Treatment and Land Application of Biosolids, *Science of the Total Environment*, vol. 511, pp.535-543.
- Barton, L. E. *et al.* (2014b), Theory and Methodology for determining Nanoparticle Affinity for Heteroaggregation in Environmental Matrices Using Batch Measurements, *Environmental Engineering Science*, vol. 31, n° 7, pp. 421-427.
- Blaser, S.A. *et al.* (2008), Estimation of Cumulative Aquatic Exposure and Risk Due to Silver: Contribution of Nano-Functionalized Plastics and Textiles, *Science of the Total Environment*, vol. 390, n° 2-3, pp. 396-409.
- Botta, C. *et al.* (2011), TiO<sub>2</sub>-Based Nanoparticles Released in Water from Commercialized Sunscreens in a Life-Cycle Perspective: Structures and Quantities, *Environmental Pollution*, vol. 159, n° 6, pp. 1543-1548.
- Brar, S. K. *et al.* (2010), Engineered Nanoparticles in Wastewater and Wastewater Sludge, *Waste Management*, vol. 30, pp. 504-520.

- Doolette, C.L. *et al.* (2013), Transformation of PVP Coated Silver Nanoparticles in Simulated Wastewater Treatment Processes and the Effect on Microbial Communities, *Chemistry Central Journal*, vol. 7, n° 46, pp. 2-18.
- Ganesh, R. *et al.* (2011), Evaluation of Nanocopper Removal and Toxicity in Municipal Wastewaters, *Environmental Science and Technology*, vol. 44, n° 20, pp. 7808-7813.
- Gomez-Rivera, F. *et al.* (2011), Fate of Cerium Dioxide (CeO<sub>2</sub>) Nanoparticles in Municipal Wastewater During Activated Sludge Treatment, *Bioresource Technology*, vol. 108, pp. 300-304.
- Jarvie, H.P. *et al.* (2009), Fate of Silica Nanoparticles in Simulated Primary Wastewater Treatment, *Environmental Science and Technology*, vol. 43, n° 22, pp. 8622-8628.
- Kaegi, R. *et al.* (2011), Behavior of Metallic Silver Nanoparticles in a Pilot Wastewater Treatment plant, *Environmental Science and Technology*, vol. 45, n° 9, pp. 3902-3908.
- Kim, B. *et al.* (2010), Discovery and Characterization of Silver Sulfide Nanoparticles in Final Sewage Sludge Products, *Environmental Science and Technology*, vol. 44, n° 19, pp.7509–7514.
- Kiser, M. A. *et al.* (2009), Titanium Nanomaterial Removal and Release from Wastewater Treatment Plants, *Environmental Science and Technology*, vol. 43, n° 17, pp. 6757-6763.
- Kiser, M.A. *et al.* (2010), Biosorption of Nanoparticles to Heterotrophic Wastewater Biomass, *Water Research*, vol. 44, n° 14, pp. 4105-4114.
- Labille, J. *et al.* (2010), Aging of TiO<sub>2</sub> Nanocomposites Used in Sunscreen Creams. Dispersion and Fate of the Byproducts in Aqueous Environment, *Environmental Pollution*, vol. 158, pp. 3482-3489.
- Levard, C. *et al.* (2011), Sulfidation Processes of PVP-Coated Silver Nanoparticles in Aqueous Solution: Impact on Dissolution Rate. *Environmental Science and Technology*, vol. 45, pp. 5260-5266.
- Levard, C. *et al.* (2012), Environmental Transformations of Silver Nanoparticles: Impact on Stability and Toxicity, *Environmental Science and Technology*, vol. 46, pp. 6900-6914.
- Liang, Z. *et al.* (2010), Bacterial Response to a Shock Load of Nanosilver in an Activated Sludge Treatment System, *Water Research*, vol. 44, n° 4, pp. 5432-5438.
- Limbach, K. *et al.* (2008), Removal of Oxide Nanoparticles in a Model Waste Water Treatment Plant : Influence of Agglomeration and Surfactants on Clearing Efficiency, *Environmental Science and Technology*, vol. 42, pp. 5828-5833.
- Liu, G. *et al.* (2011), Effect of ZnO Particles on Activated Sludge: Role of Particle Dissolution, *Science of the Total Environment*, vol. 409, n° 14, pp. 2852-2857.
- Lombi, E. *et al.* (2012), Fate of Zinc Oxide Nanoparticles During Anaerobic Digestion of Wastewater and Post-Treatment Processing of Sewage Sludge, *Environmental Science and Technology*, vol. 46, n° 16, pp. 9089-9096.
- Luongo, L.A. et X. J. Zhang (2010), Toxicity of Carbon Nanotubes to the Activated Sludge Process, *Journal of Hazardous Materials*, vol.178, pp. 356-362.



- Ma, R. *et al.* (2012), Size-Controlled Dissolution of Organic-Coated Silver Nanoparticles, *Environmental Science and Technology*, vol. 46, n° 2, pp. 752-759.
- Schmid, M. *et al.* (2003), Characterization of Activated Sludge Floccs by Confocal Laser Scanning Microscopy and Image Analysis, *Water Research*, vol. 37, n° 9, pp. 2043–2052.
- Snidaro, D. *et al.* (1997), Characterization of Activated Sludge Floccs Structure, *Water Science and Technology*, vol.36, n° 4, pp. 313-320.
- Thill, A. *et al.* (1998), Determination of Structure of Aggregates by Confocal Scanning Laser Microscopy, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 204, n° 2, pp. 357–362.
- Thill, A. *et al.* (2006), Cytotoxicity of CeO<sub>2</sub> Nanoparticles for Escherichia Coli. Physico-Chemical Insight of the Cytotoxicity Mechanism, *Environmental Science and Technology*, vol. 40, n° 19, pp. 6151-6156.
- Tiede, K. *et al.* (2010), Application of Hydrodynamic Chromatography-ICP-MS to Investigate the Fate of Silver Nanoparticles in Activated Sludge, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 25, n° 7, pp. 1149-1154.
- USEPA (2009), *Targeted National Sewage Sludge Survey Sampling and Analysis Technical Report*; Agence de protection de l'environnement des États-Unis, Washington, DC, 2009; [http://water.epa.gov/scitech/wastetech/biosolids/upload/2009\\_01\\_15\\_biosolids\\_tnsss-tech.pdf](http://water.epa.gov/scitech/wastetech/biosolids/upload/2009_01_15_biosolids_tnsss-tech.pdf)
- Wang, Y. *et al.* (2012), Fate and Biological Effects of Silver, Titanium Dioxide and C60 (Fullerene) Nanomaterials During Simulated Wastewater Treatment Processes, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 201-202, pp. 16-22.
- Westerhoff, P. *et al.* (2013), Nanomaterial Removal and Transformation During Biological Wastewater Treatment, *Environmental Engineering Science*, vol. 303, pp.109-120.
- Yang, Y. *et al.* (2012), Potential Nanosilver Impact on Anaerobic Digestion at Moderate Silver Concentrations, *Water Research*, vol. 46, pp. 1176-1184.
- Yang, Y. *et al.* (2013), Impact of Metallic and Metal Oxide Nanoparticles on Wastewater Treatment and Anaerobic Digestion, *Environmental Science: Processes and Impacts*, vol. 15, pp. 39-48.
- Zeyons, O. *et al.* (2009), Direct and Indirect CeO<sub>2</sub> Nanoparticles Toxicity for Escherichia Coli and Synechocystis, *Nanotoxicology*, vol. 3, n° 4, pp. 284–295.