

Gestion des déchets et des effluents contenant des nanomatériaux

Devenir et impact dans les filières de traitement et valorisation



C4H5O2_5 2/ 9/99 THERMC 4H 50 2 0G 300.000 5000.000/ 1392.000 1
1.64121890E+01 1.20184883E-02-4.40468566E-06 7.30124728E-10-4.42784365E-14 2

**GESTION DES DECHETS ET DES EFFLUENTS
CONTENANT DES NANOMATERIAUX**

**DEVENIR ET IMPACT DANS LES FILIERES
DE TRAITEMENT ET VALORISATION**

RAPPORT FINAL

mars 2019

M.-A. MARCOUX - ECOGEOS



Créée en 1989 à l'initiative du Ministère en charge de l'Environnement, l'association RECORD – REseau COopératif de Recherche sur les Déchets et l'Environnement – est le fruit d'une triple coopération entre industriels, pouvoirs publics et chercheurs. L'objectif principal de RECORD est le financement et la réalisation d'études et de recherches dans le domaine des déchets et des pollutions industrielles.

Les membres de ce réseau (groupes industriels et organismes publics) définissent collégalement des programmes d'études et de recherche adaptés à leurs besoins. Ces programmes sont ensuite confiés à des laboratoires publics ou privés.

Avertissement :

Les rapports ont été établis au vu des données scientifiques et techniques et d'un cadre réglementaire et normatif en vigueur à la date de l'édition des documents.

Ces documents comprennent des propositions ou des recommandations qui n'engagent que leurs auteurs. Sauf mention contraire, ils n'ont pas vocation à représenter l'avis des membres de RECORD.

- ✓ Pour toute reprise d'informations contenues dans ce document, l'utilisateur aura l'obligation de citer le rapport sous la référence :

RECORD, Gestion des déchets et des effluents contenant des nanomatériaux. Devenir et impact dans les filières de traitement et valorisation, 2018, 426 p, n°17-1022/1A

- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)
www.ademe.fr

Comité de suivi de l'étude :

Jean-Paul CAZALETs – TOTAL, Bénédicte COUFFIGNAL – RECORD, Isabelle DEPORTES – ADEME, Laurent DUPONT – SNCF, Sylvain DURECU – TREDI, Céline FOURDRILIS – MTES, Julien GUILLET – ENGIE, Jean-Philippe JAEG – RECORD, Karine N'DAMITE DOSSOU – TOTAL, Michel SPILLEMAECKER – Suez Bio Energies, Paul TOSSA – EDF

© RECORD, 2019

RESUME

De par leurs propriétés spécifiques, les nanomatériaux sont de plus en plus utilisés dans une variété de produits et dans une large gamme d'applications. Cependant, leurs caractéristiques chimiques et physiques spécifiques sont également associées à des risques potentiels pour la santé et l'environnement. Cette problématique se retrouve logiquement au niveau de la gestion des déchets : les déchets contenant ces matériaux sont actuellement gérés avec des déchets classiques sans connaissance suffisante des risques et des impacts associés sur l'environnement. Cette étude dresse un aperçu de l'état actuel des connaissances scientifiques et des lacunes existantes dans ce domaine. À partir d'une revue de la littérature et d'enquêtes auprès d'experts, cette étude précise le devenir et les impacts possibles des nanomatériaux dans les processus de traitement des déchets (recyclage, incinération, mise en décharge et traitement des eaux usées) et pointe les domaines de recherche à investiguer.

MOTS CLES

Nanomatériaux manufacturés, déchets, recyclage, incinération, mise en décharge, traitement biologique, compostage, méthanisation, traitement des eaux usées

SUMMARY

Due to their significantly enhanced properties, nanomaterials are increasingly used in a variety of widely available products and in a large range of applications. However, these specific chemical and physical characteristics are also associated with possible environmental and sanitary risks. A relative blank spot in scientific understanding lies in the area of waste management: waste containing these materials is currently managed along with conventional waste without sufficient knowledge of the associated risks and impacts on the environment. This study provides an overview of the current state of scientific insights in this area, as well as the existing knowledge gaps. Based on a literature review and experts' surveys, it investigates the fate and possible impacts of nanomaterials in specific waste treatment processes, including recycling, incineration, landfilling and wastewater treatment processes. It also highlights key messages and future research needs.

KEY WORDS

Nanomaterial, waste, recycling, incineration, landfilling, biological treatment, composting, anaerobic digestion, wastewater treatment.

SOMMAIRE

SOMMAIRE	4
GLOSSAIRE	9
LISTE DES ABREVIATIONS	13
INDEX DES FIGURES	17
INDEX DES TABLEAUX	21
Introduction générale	24
I. Bref retour sur la définition de « nano »	24
I.1 Des caractéristiques intrinsèques qui se démarquent	24
I.2 Une définition de « nano » qui se précise	26
I.3 Une définition de « nanodéchets » qui fait encore défaut	28
II. Champs de l'étude	30
III. Objectifs et structure de l'étude	30
IV. Méthodologie appliquée	30
IV.1 Une recherche bibliographique centrée sur la période 2012-2018	30
IV.2 L'avis des experts sollicité pour compléter le champ des connaissances actuelles	31
Volet 1 : Mise en contexte	32
1.1 L'émergence de la problématique : quand le public s'empare d'un sujet scientifique	32
1.1.1 Les grandes phases de développement des nanotechnologies	32
1.1.3 Prise d'opinion citoyenne et prospective par rapport à l'acceptabilité future des nanotechnologies	33
1.1.2 Les projets de référencement des NMM	35
1.2 Une veille réglementaire pour y voir plus clair	39
1.2.1 Le cadre réglementaire d'utilisation des NMM en France et au sein de l'Union Européenne	39
1.2.1.1. Le recensement des NMM via la réglementation française et en Europe	40
1.2.1.2. Les NMM via la réglementation Européenne – adaptation de REACH et CLP	47
1.2.1.3. La réglementation des NMM dans les produits de consommation quotidienne	49
1.2.2 Une réglementation quasi inexistante au niveau de la gestion des déchets	54
1.2.2.1 Une évolution des attitudes face à la gestion des nanodéchets	54
1.2.2.2 Les nanodéchets via le cadre législatif	55
1.2.2.3 Les nanodéchets via la réglementation du traitement des déchets	55
1.2.2.4 Les nanodéchets sur les flux de déchets	59
1.2.2.5 Les nanodéchets via la réglementation des DD et les rejets industriels	60

1.2.2.6	Recommandations de certaines instances européennes pour la gestion des nanodéchets	60
1.2.3	Règlementation liée à la santé humaine et à la protection de l'environnement	61
1.2.3.1	Promotion des instances européennes du principe de prévention et de précaution : une application difficile.....	61
1.2.3.2	Règlementation sur la protection des travailleurs exposés aux NMM et nanodéchets..	63
1.3	Transformations subies par les NP	73
1.4	Des évolutions métrologiques en lien avec la réglementation	75
Volet 2 : Présence des nanomatériaux dans les filières de traitement de déchets.....		81
2.1	Synthèse globale des flux de NMM entrant dans les filières de valorisation et de traitement de déchets au niveau européen.....	82
	Références bibliographiques	87
2.2	Recyclage des déchets contenant des NMM	89
2.2.1	Le gisement de NMM au sein de la filière de recyclage.....	91
2.2.1.1	Modélisation des flux au sein de la filière	91
2.2.1.2	Le comportement et devenir des NMM au sein des différentes étapes du recyclage ...	94
2.2.1.3	L'impact des NMM sur les processus de recyclage	94
2.2.2	Les NMM au sein des différents flux de déchet recyclés.....	95
2.2.2.1	Les NMM au sein de la filière de recyclage des plastiques	95
2.2.2.3	Le devenir des NMM contenus dans les déchets d'équipements électriques et électroniques et des batteries sein de la filière de recyclage	104
2.2.2.4	Le devenir des NMM contenus dans les Véhicules Hors d'Usage (VHU) et les pneus sein de la filière de recyclage	108
2.2.2.5	Le devenir des NMM contenus dans les textiles au sein de la filière de recyclage	112
2.2.2.6	Le devenir des NMM contenus dans les matériaux de construction au sein de la filière de recyclage	115
2.2.3	Bilan sur les axes de recherche actuels et futurs	120
2.3	Traitement des effluents liquides	130
2.3.1	Le traitement des effluents liquides en France	130
2.3.2	Les sources possibles de NMM dans les effluents.....	133
2.3.2.1	NMM issues des eaux pluviales	134
2.3.2.2	NMM venant des effluents urbains	136
2.3.2.3	NMM dans les effluents industriels.....	143
2.3.2.4	Quantification des flux de NMM dans les effluents des STEP	144
2.3.2.5	L'utilisation des NMM dans les process des STEP	146
2.3.2.6	Conclusion du paragraphe sur les sources de NMM dans les eaux usées	150
2.3.3	Le devenir des nanomatériaux au sein de la filière.....	150

2.3.3.1 État des lieux des publications sur l'impact des NMM sur les systèmes de traitement des effluents liquides	150
2.3.3.2 Devenir théorique et transformations que subissent les NMM lors des étapes de traitement d'une STEP.....	151
2.3.3.3 Devenir et transformation(s) des NMM lors de la collecte des effluents liquides.....	153
2.3.3.4 Devenir et transformation(s) des NMM lors des pré-traitements des effluents liquides	154
2.3.3.5 Devenir et transformation(s) des NMM lors des traitements primaires des effluents liquides.....	154
2.2.3.6 Devenir et transformation(s) des NMM lors des traitements secondaires biologiques des effluents liquides	162
2.3.3.7 Devenir et transformation(s) des NMM lors des traitements tertiaires des effluents liquides.....	172
2.3.4 L'impact des nanomatériaux sur les traitements des eaux usées	172
2.3.4.2 Mécanismes de toxicité des NMM vis-à-vis de la population bactérienne des boues activées.....	172
2.3.4.3 Mécanismes de défense des micro-organismes.....	176
2.3.4.3 Impacts de la présence des NMM sur les performances des STEP.....	178
2.3.4.4 Interaction des NMM avec d'autres polluants	185
2.3.5 Processus d'élimination des NMM des effluents liquides par les STEP	195
2.3.5.1 Efficacité d'élimination des NMM des effluents liquides par les STEP	195
2.3.5.2 Quantification des NMM dans les effluents liquides épurés.....	201
2.2.6 Bilan sur les axes de recherche actuels et futurs	205
2.4 Valorisation organique des boues de STEP contenant des NMM	208
2.4.1 Présence des NMM dans les boues de STEP	208
2.4.1.1 Concentrations mesurées.....	208
2.4.1.2 Concentrations prédites.....	209
2.4.1.3 Comparaison entre les concentrations prédites et les concentrations mesurées.....	210
2.4.1.4 Evolution de la quantité de NMM dans les boues de STEP.....	214
2.4.2 Devenir et impact sur le traitement anaérobie des boues	215
2.4.3 Devenir et impact sur le compostage des boues	222
2.4.4 Devenir lors de l'épandage des boues contenant des NMM	223
2.4.4.1 Quantification des NMM dans les sols amendés par les boues de STEP	224
2.4.4.2 Les transformations physico-chimiques des NMM dans les sols.....	227
2.4.4.2.1 Agrégation et agglomération des NMM dans les sols.....	228
2.4.4.3 Impact des NMM sur le vivant	247
2.4.4.3.4 Conclusion de l'impact des NMM lors de l'épandage des boues.....	290
2.5 Incinération des déchets contenant des NMM	329

2.5.1	Les sources possibles de NMM dans la filière incinération	331
2.5.2	Le comportement et devenir des NMM au sein de la filière incinération	334
2.5.2.1	Procédés subis par les (nano)déchets lors de l'incinération	334
2.5.2.1	Comportement de certains NMM pendant la combustion	336
2.5.2.3	Comportement de certains NMM lors du dépoussiérage et de l'épuration des fumées	350
2.5.2.4	Comportement de certains NMM lors du traitement des résidus d'épuration des fumées	355
2.5.2.5	Comportement de certains NMM lors du traitement des mâchefers.....	357
2.5.3	L'impact des nanomatériaux sur la filière et les traitements mis en œuvre	357
2.5.3.1	Quels effets (positifs ou négatifs) selon le type de NMM	357
2.5.3.2	Prise en compte de la spécificité NMM dans le choix des meilleures techniques disponibles	361
2.5.4	Bilan sur les axes de recherche actuels et futurs	361
2.6	Stockage des déchets contenant des NMM	371
2.6.1	Différents modes de stockage et principaux rejets à l'environnement.....	371
2.6.2	Les sources possibles de NMM en stockage.....	372
2.6.2.1	Sources possibles en ISDD	372
2.6.2.2	Sources possibles en ISDND	373
2.6.2.3	Sources possibles en ISDI	374
2.6.2	Le devenir des nanomatériaux au sein de la filière.....	374
2.6.2.1	Potentiel de relargage par les lixiviats d'ISDND.....	375
2.6.2.2	Potentiel de relargage par les lixiviats d'ISDI	378
2.6.2.3	Potentiel de relargage en ISDD.....	378
2.6.2.4	Potentiel de relargage par le biogaz.....	379
2.6.3	L'impact des nanomatériaux sur la filière et les traitements mis en œuvre	379
2.6.3.1	Impact sur la méthanogenèse	379
2.6.3.2	Impact sur la toxicité des lixiviats	380
2.6.3.3	Risque de pénétration et transport des NMM dans les barrières de confinement.....	381
2.6.3.4	Capacité de traitement des NMM par les techniques actuelles de traitement des lixiviats	381
2.6.4	Bilan sur les axes de recherche actuels et futurs	384
2.6.4.1	Recherches complémentaires sur la présence de NMM au sein du biogaz	385
2.6.4.2	Recherches sur le relargage de NMM par les déchets stockés en ISDI.....	385
2.6.4.3	Recherches complémentaires sur le comportement et devenir des NMM au sein des lixiviats d'ISDND	386
2.6.4.4	Recherches complémentaires sur le traitement des pollutions et des lixiviats	386

2.6.4.5 Vers de meilleurs pratiques de stockage des NMM ?	387
Conclusions	394
Différentes sources de nanodéchets.....	394
Un début de prise en compte de la spécificité des nanodéchets dans la réglementation	395
Quelle connaissance de la présence des NMM dans les déchets ?	396
Impact et enjeux liés à la présence de NMM au sein des filières de traitement	396
Enjeux liés au recyclage de déchets contenant des NMM	397
Enjeux liés au traitement en STEP d'effluents contenant des NMM	398
Enjeux liés à la valorisation organique de boues de STEP	400
Enjeux liés à l'incinération de déchets contenant des NMM.....	401
Enjeux liés au stockage de déchets contenant des NMM	404
Enjeux liés à la quantification des nano dans les déchets et à leur métrologie au sein des filières	405
Enjeux globaux pour la gestion des nanodéchets	406
Enjeux globaux pour la gestion des nanodéchets	406
Annexes.....	407
Annexe 1. Liste des projets en lien avec les NMM.....	407
Annexe 2. Liste des réseaux en lien avec les NM.....	410
Annexe 3. Liste de produits du quotidien contenant des NMM (non-exhaustive)	411
Annexe 4. Réglementation européenne liée aux NM (adapté de Broomfield <i>et al.</i> , 2016)	416
Annexe 5.....	421
Résultats de la modélisation de Keller <i>et al.</i> (2013).....	421
Résultats de la modélisation de Sun <i>et al.</i> (2014)	424
Résultats de la modélisation de Heggelund <i>et al.</i> (2016)	425

GLOSSAIRE

Absorption : phénomène ou processus physique et chimique dans lequel des atomes, molécules ou ions pénètrent dans une phase gazeuse, liquide ou solide.

Adsorption : Phénomène de surface par lequel des atomes, des ions ou des molécules se fixent sur une surface solide depuis une phase gazeuse, liquide ou une solution solide.

Agglomérat : ensemble de particules ou d'agrégats, ou mélange de deux, faiblement liés, dont la surface externe résultante est sensiblement égale à la somme des surfaces de chacun des éléments qui le composent. Les forces qui assurent la cohésion d'un agglomérat sont, par exemple, des liaisons faibles, des forces de Van der Waals ou des forces résultant d'une intrication physique simple (définition de la norme ISO TS 80004-4 : 2011).

Agrégat : particule composée de particules fortement liées ou fusionnées, dont la surface externe résultante peut être significativement plus petite que la somme des surfaces calculées de chacun des éléments qui la composent. Les forces qui assurent la cohésion d'un agrégat sont, par exemple, des liaisons fortes, de nature covalente ou des forces résultant d'un frittage ou d'une intrication physique complexe (définition de la norme ISO TS 80004-4 : 2011).

Ammonification : libération d'ammoniac (NH_3) par de la matière organique sous forme d'azote, c'est à dire azotée, et provoquée par l'action de micro-organismes, puis sa transformation en ions ammonium (NH_4^+). C'est l'une des phases du cycle de l'azote, elle se passe en milieu aérobie. Elle précède la phase de nitrification.

Biofilm : communauté multicellulaire plus ou moins complexe, souvent symbiotique, de micro-organismes (bactéries, champignons, algues ou protozoaires), adhérant entre eux et à une surface, et marquée par la sécrétion d'une matrice adhésive et protectrice.

Biogaz : Gaz résultant du processus de dégradation biologique des matières organiques en l'absence d'oxygène. Il contient une forte proportion de méthane (50 %) et possède donc un fort potentiel calorifique et énergétique.

Boues activées : microfaune bactérienne, qui dégrade la matière organique lors du traitement des eaux usées biologiques aérobies. Une boue activée se compose principalement de bactéries, de champignons et de protozoaires.

Concentration Critique de Coagulation : concentration en électrolytes pour laquelle le maximum de répulsion s'annule.

Colloïde : suspension d'une ou plusieurs substances, dispersées régulièrement dans une autre substance, formant un système à deux phases séparées ; il peut prendre des formes diverses, liquide, gel ou pâte. Dans un fluide, il forme une dispersion homogène de particules dont les dimensions vont du nanomètre au micromètre. Certaines substances naturelles (ex : le lait), mais aussi de nombreuses substances d'intérêt industriel, pratique ou alimentaire se présentent sous cette forme, comme les colles (d'où le nom de colloïde), les encres, la pâte de ciment, les gelées et des compositions épaisses comme la sauce béarnaise ou la mayonnaise.

Contacteur biologique rotatif (RBC), aussi appelé traitement par disques biologiques ou biodisques : bassin d'une station d'épuration dans lequel des disques sont disposés en série en rotation à faible vitesse pour qu'un biofilm bactérien s'y développe.

Couchage : procédé utilisé dans l'industrie de la papeterie pour disperser des pigments, liants, adjuvants (papiers impression-écriture) ou une émulsion de polymère, de cire, etc. (couches barrières), et également améliorer la résistance mécanique ce qui facilite les étapes de transformation du papier.

Dénitrification : réduction des ions nitrates NO_3^- en ions ammonium NH_4^+ ou en azote gazeux N_2 par les bactéries dénitrifiantes ou des organismes dénitrifiants.

Eco-sphère : Sphère aux compartiments de l'environnement (eau, air, eau, sédiment) tel que pris en compte dans l'étude de modélisation du devenir des NMM par Sun et al. (2014).

Extrusion : procédé de fabrication (thermo)mécanique par lequel un matériau compressé est contraint de traverser une filière ayant la section de la pièce.

Frittage : Procédé de fabrication consistant à chauffer une poudre sans la mener jusqu'à la fusion. Sous l'effet de la chaleur, les grains se soudent entre eux, ce qui forme la cohésion du produit final.

Lixiviats : eaux qui ont percolé à travers les déchets stockés en décharge en se chargeant bactériologiquement et chimiquement.

Homo-agrégation : agrégation avec d'autres nanoparticules.

Hétéro-agrégation : agrégation avec d'autres particules (type et/ou taille différentes).

Hydrolyse : réaction chimique dans laquelle une liaison covalente est rompue par action d'une molécule d'eau.

Macromolécule : (également appelé polymère) molécule de masse moléculaire élevée formée d'unités chimiques liées par une liaison covalente. Les macromolécules naturelles peuvent être organiques ou inorganiques. Entre autres, les protéines, polysaccharides, acides nucléiques sont des macromolécules naturelles.

Matériau nanostructuré : matériau ayant une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique. Si une ou plusieurs dimensions externes sont à l'échelle nanométrique, il est recommandé d'utiliser le terme nano-objet (définition de la norme ISO TS 80004-4 : 2011).

Nano-adsorbants : nanomatériau offrant une grande surface spécifique, une haute réactivité, une cinétique rapide, et des affinités spécifiques pour certains polluants. Les nano-adsorbants permettent notamment d'éliminer les métaux lourds des effluents liquides.

Nano-catalyseurs : nanomatériau augmentant l'activité catalytique via une amélioration de la réaction et de la dégradation des polluants surfaciques.

Nano-composites : matériaux composés pour tout ou partie de nano-objets qui leur confèrent des propriétés améliorées ou spécifiques de la dimension nanométrique. Les nano-objets sont incorporés dans une matrice ou sur une surface afin d'apporter une nouvelle fonctionnalité ou de modifier certaines propriétés mécaniques, magnétiques, thermiques, etc.

Nanodéchet : [aucune définition réglementaire actuellement] dans l'étude, le terme de nanodéchet peut inclure :

- des NMM purs issus des laboratoires de recherche ou encore de l'industrie les produisant ;
- des NMM contenus dans les produits du quotidien (cosmétiques, produits de l'agro-alimentaire, nouvelles technologies, textiles d'habillement, matériaux de construction, etc.) ;
- des produits contaminés par des NM manufacturés.

Nanomatériaux naturels (NMN) : nanomatériaux présents dans l'environnement comme les NM issus de l'activité volcanique ou encore de feux de forêt.

Nanomatériaux anthropiques (NMA) : nanomatériaux produits de manière non intentionnelle par les activités humaines telles que l'industrie ou encore les gaz de pots d'échappement ;

Nanomatériaux manufacturés (NMM) : nanomatériaux volontairement produits pour profiter de leurs propriétés intrinsèques.

Nanomatériau :

- définition de la norme ISO TS 80004-4 : 2011 : matériau ayant une dimension externe à l'échelle nanométrique ou possédant une structure interne ou une structure de surface à l'échelle nanométrique. Ce terme générique comprend les nano-objets et les matériaux nanostructurés.

- Règlement Cosmétique n°1223/2009 : matériau insoluble ou bio-persistant, fabriqué intentionnellement et se caractérisant par une ou plusieurs dimensions externes, ou une structure interne, sur une échelle de 1 à 100 nm.

Nano-membrane : structures synthétiques avec une épaisseur en dessous de 100 nm et un rapport surface/volume important.

Nano-objet : matériau ayant une, deux ou les trois dimensions externes à l'échelle nanométrique (c'est-à-dire inférieure à 100 nanomètres) (définition de la norme ISO TS 80004-4 : 2011).

Nanoparticule : nano-objet ayant les trois dimensions externes à l'échelle nanométrique. Si les longueurs du plus grand et du plus petit axe du nano-objet diffèrent de manière significative (généralement d'un facteur supérieur à trois), les termes nanofibre ou nanoplaque sont destinés à être utilisés à la place du terme nanoparticule (définition de la norme ISO TS 80004-4 : 2011).

Nanofibre : nano-objet ayant deux dimensions externes similaires à l'échelle nanométrique et la troisième dimension externe significativement plus grande (définition de la norme ISO TS 80004-4 : 2011).

Nanoplaque : nano-objet ayant une dimension externe à l'échelle nanométrique et les deux autres dimensions externes significativement plus grandes (définition de la norme ISO TS 80004-4 : 2011).

Nanostructure : composition de parties constitutives liées entre elles, dans laquelle une ou plusieurs de ces parties sont des régions à l'échelle nanométrique (définition de la norme ISO TS 80004-4 : 2011).

Nitrification : processus biologique par lequel les nitrates sont produits dans l'environnement. Celle-ci se fait en deux étapes distinctes, chacune sous l'action de micro-organismes différents. Étape 1 : l'ammoniac est oxydé en nitrite, c'est la nitritation, appelée également nitrosation. Étape 2 : le nitrite est oxydé en nitrate, c'est la nitratisation.

Numéro CAS : numéro d'une substance chimique, polymère, séquence biologique et alliage est son numéro d'enregistrement unique auprès de la banque de données de Chemical Abstracts Service (CAS), une division de l'American Chemical Society (ACS).

PM10 : particules dont le diamètre est inférieur à 10 μm ;

PM2,5 : particules dont le diamètre est inférieur à 2,5 μm ;

PM1,0 : particules dont le diamètre est inférieur à 1 μm ;

PM0,1 : particules dont le diamètre est inférieur à 0,1 μm

Particules ultrafines : ensemble des particules dont le diamètre est inférieur de 0,1 μm (soit 100 nm).

Photocatalyse oxydative : processus oxydatif avancé qui permet d'éliminer les traces de polluants et de microbes pathogènes des eaux traitées.

Potentiel zêta : charge électrique qu'une particule acquiert grâce au nuage d'ions qui l'entourent quand elle est en suspension ou en solution. En effet, lorsque celle-ci est en mouvement dans un liquide, elle s'entoure d'ions organisés en une « double couche électrique ». Une partie des ions s'accroche à la particule formant ainsi une couche d'ions adhérents dite couche dense. L'autre partie des ions forme une couche non liée dite diffuse. Le « plan de cisaillement » délimite ces deux couches. C'est la différence de potentiel entre le milieu de dispersion et le potentiel au plan de cisaillement qui définit le potentiel Zêta. Ce potentiel représente la mesure de l'intensité de répulsion ou d'attraction électrostatique entre particules. Sa mesure apporte une compréhension des causes de dispersion, d'agrégation ou de floculation et une solution d'amélioration de la formulation de dispersions, d'émulsions ou de suspensions (SDTech Nano, 2017¹).

Point de charge zéro : le caractère acide ou basique d'une surface s'exprime par son point isoélectrique " Is ou IEPS (Iso Electric point for the surface) " ou point de charge nulle " PCN ou PZC (Point of Zero Charge) ", défini comme le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre.

Point de fusion (ou température de fusion) : température à une pression donnée, à laquelle un élément pur ou un composé chimique fond c'est-à-dire passe de l'état solide à l'état liquide.

Réacteur séquentiel discontinu (ou sequencing batch reactors » : SBR) : Bassin d'une station d'épuration où les phases de traitement se déroulent les unes après les autres dans le même bassin,

¹ <http://nano.sd-tech.com/files/fr/pdf/publication/2017/Zeta.pdf>

appelé réacteur, ou les bassins sont disposés en série (décanteur primaire, bassin d'aération, décanteur secondaire par exemple).

Revêtement : revêtement peuvent être utilisé comme finition sur des matériaux simples et leur conférer des propriétés spécifiques en fonction des exigences. Les fines nanoparticules contenues dans un nanorevêtement collent à la surface enduite pour faire corps avec celle-ci au lieu de lui appliquer une couche supplémentaire. Ce procédé crée une barrière homogène de l'intérieur de la surface, ce qui rend le support hydrophobe et facile à nettoyer.

Substances à l'état nanoparticulaire :

- Article R523-12 - code de l'environnement : substances fabriquées intentionnellement à l'échelle nanométrique, contenant des particules, non liées ou sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, dont une proportion minimale des particules (...) présente une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 nm et 100 nm.

- Recommandation 2011/696/EU : Au moins 50 % des particules, dans la répartition numérique par taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 nm et 100 nm.

Techno-sphère : Sphère liée à la valorisation et au traitement des déchets (STEP, CVE, ISD et Recyclage) tel que pris en compte dans l'étude de modélisation du devenir des NMM par Sun et al. (2014).

Textiles « à nano-finition » : fabriqués par ajout d'un revêtement contenant des NMM ou par création de surfaces nanostructurés sur un support de fibres, après fabrication du tissu.

Textiles nanocomposites : textiles qui contiennent des fibres composites avec 1 ou plusieurs fibres nanostructurés ou à nano-échelle. Avant la fabrication du tissu, les NMM sont incorporés aux fibres pour leur donner les propriétés des NMM (augmentation de la résistance des fibres avec les NTC par exemple).

Textiles nano-fibreux : textiles composés de nanofibres. La nanofibre est composée d'un unique matériau ou d'un composite dont la section ou la longueur est de dimension nanométrique. Les fibres ont des propriétés spécifiques acquises par la composition du NMM (les fibres de NTC sont très résistantes) ou par leur taille (pour les filtres par exemple, qui, étant donnée leur taille ont une plus grande surface, donc une plus grande porosité donc une meilleure efficacité).

Textiles nanotechnologiques non façonnés : ces derniers textiles se servent des nanotechnologies pour remplacer d'autres techniques. Par exemple, pour remplacer les couches permettant l'adhésion, ils utilisent des NP.

Vitrification : principe consistant en une rétention physico-chimique des polluants d'un déchet dans une matrice vitreuse, obtenue par un traitement à haute température, généralement au-dessus de 1 400°C

LISTE DES ABREVIATIONS

ACV : Analyse de Cycle de Vie
ADN : acide désoxyribonucléique
AESA : Autorité Européenne de Sécurité des Aliments
AF : Acides fulviques
AFSSET : Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail
Ag-Z : zéolite d'argent
AgCl : Chlorure d'argent
Ag₂S : sulfure d'argent
Ag₂SO₄ : sulfate d'argent
AH : Acides humiques
ALT : Acide LipoTéichoïque
ANR : agence nationale de la recherche
ANSES : Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail
ANSM : Agence française de sécurité du médicament et des produits de santé
APPA : Association pour la Prévention de la Pollution Atmosphérique
ARN : acide ribonucléique
BA : Boues Activées
BdD : bases de données
BEUC : Bureau européen des unions de consommateurs
BIAC : Comité consultatif économique et industriel
BQ : Boite Quantique
BQ-CdSe : Boite Quantique de carbone-sélénium
BQ-CdTe : Boite Quantique de tellure de cadmium
BQ CdSe/ZnS : Boite Quantique de CdSe/ZnS
BQ-GaN : Boite Quantique de nitrure de gallium
BQ-InP : Boite Quantique d'indium phosphide
BREF : Best Available Techniques Reference Document
BTP : Bâtiment Travaux publics
B2B : Buisness 2 Buisness
C₆₀ : fullerène
C₇₀ : fullerène
CCC : Concentration critique de coagulation
CE : Commission Européenne
CEA : Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
CEREGE : Centre Européen de Recherche et d'Enseignement en Géosciences de l'Environnement
CLP : Classification Labelling and Packaging
CNRS : Centre National de la Recherche Scientifique
COD : carbone organique dissous
COMMPS : Combined Monitoring based and Modelling based Priority Settings
CMR : Cancérogène, Mutagène, Reprotoxique
CPI : Consumer Product Inventory
CPP : Comité de la prévention et de la précaution du Ministère de l'écologie et du développement durable
CPNP : Cosmetic Products Notification Portal
CSR : Combustible Solide de Récupération
CSSC : Comité scientifique pour la sécurité des consommateurs
CVD : Dépôt chimique en phase vapeur
DA : Digestion anaérobie
DBO : Demande Biologique en Oxygène
DCO : Demande Chimique en Oxygène
DD : Déchets Dangereux
DEEE : Déchets d'Équipements Électriques et Électroniques
DGCCRF : Direction générale de la Concurrence, de la Consommation et de la Répression des fraudes
DGCIS : Direction Générale de la Compétitivité de l'Industrie et des Services
DGS : Direction générale de la santé
DGT : Direction générale du travail
DLS : Dynamic Light Scattering

DMA : Déchets Ménagers et Assimilés
 DNDAE : Déchets Non Dangereux des Activités Économiques
 DRO : Dérivés Réactifs de l'Oxygène
 ECHA : Agence Européenne des Produits Chimiques
 ECHA-NMWG : Groupe de travail sur les Nanomatériaux de l'ECHA (Nanomaterial Working group)
 EDX : Elemental X-ray Analysis
 EEE : Équipement Électriques et Électroniques
 EPE : Entreprises Pour l'environnement
 E-PRTR : Règlement N°166/2006 concernant la création d'un registre européen des rejets et des transferts de polluants
 E170 : carbonate de calcium
 E171 : dioxyde de titane
 E172 : oxyde de fer
 EVA : Matrice thermoplastique de poly(éthylène-co-vinylacétate)
 FI-FFF : Flow-field-flow Fractionation / FFF : Free Flow Fractionation / Sed-FFF : sedimentation field-flow Fractionation
 GB : Grande Bretagne
 GEDEN : Gestion Des Déchets Et Des Effluents Contenant Des Nanomatériaux
 HDPE : polyéthylène haute densité
 HPLC : (CLHP en français) Chromatographie en phase liquide à haute performance
 ICP-MS : Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry
 IED : directive sur les Émissions Industrielles
 INC : Incinération
 INCO : règlement sur l'information du consommateur sur les denrées alimentaires
 INERIS : Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques
 INRS : Institut National de Recherche et de Sécurité
 InVS : Institut de Veille Sanitaire
 IPPC : Integrated Pollution Prevention and Control
 IRSTEA : Institut National de Recherche en Sciences et Technologies pour l'Environnement et l'Agriculture
 ISDD : Installation de Stockage de Déchets Dangereux
 ISDI : Installation de Stockage de Déchets Inerte
 ISDND : Installation de Stockage de Déchets Non Dangereux
 IUPAC : Union internationale de chimie pure et appliquée
 JRC : Joint Research Centre
 LDH : enzyme lactico-déshydrogénase
 LF : filière stockage (Landfill)
 LNE : Laboratoire National de métrologie et d'essais
 LPS : LipoPolySaccharides
 MBBT : méthylène bis-benzotriazolyl tetramethylbutylphenol
 MEC : concentrations mesurées
 MES : Matière En Suspension
 MFC : MicroFibrille de Cellulose
 MIDI : mâchefers résultant de l'incinération des déchets industriels
 MIOM : mâchefers résultant de l'incinération des ordures ménagères
 MO : Matière Organique
 MOD : Matière Organique Dissoute
 MON : Matière Organique Naturelle
 MTD : Meilleures Techniques Disponibles
 Nano-Ag : nanoparticule d'argent
 Nano-Ag₂S : nanoparticule de sulfure d'argent
 Nano-Al₂O₃ : nanoparticule de trioxyde d'aluminium
 Nano-Au : nanoparticule d'or
 Nano-CaCO₃ : nanoparticule de carbonate de calcium
 Nano-CeO₂ : nanoparticule de dioxyde de cérium
 Nano-Co : nanoparticule de cobalt
 Nano-Cu : nanoparticule de cuivre
 Nano-CuO : nanoparticule d'oxyde cuivrique
 Nano-Cu₂O : nanoparticule d'oxyde cuivreux
 Nano-Fe₂O₃ : nanoparticules d'oxyde de fer (III)

Nano-NiO : nanoparticule d'oxyde de nickel
 Nano-SiO₂ : nanoparticule de dioxyde de silicium
 Nano-TiO₂ : nanoparticule de dioxyde de titane
 Nano-ZnO : nanoparticule d'oxyde de zinc
 Nano-ZnS : nanoparticule de sulfure de zinc
 NH₄⁺ : ammonium
 NIA : Nanotechnology Industries Association
 NIR : nitrite réductase
 NM : NanoMatériau
 NMA : NanoMatériau Anthropiques
 NMM : NanoMatériau Manufacturé
 NMN : NanoMatériau Naturel
 NOAA : nano-objets agrégés ou bien agglomérés
 NO₃⁻ : nitrates
 NO₂⁻ : nitrites
 NOR : nitrite oxydoreductase
 NP : NanoParticule
 NTA : Nanoparticule Tracking Analysis
 NTC : nanotube de carbone
 NTK : Azote Kjeldahl
 NR : nitrate réductase
 OCDE : Organisation de Coopération et de Développement économiques
 OES : Optical Emission Spectroscopy
 OMA : ordures ménagères et assimilées
 ONG : Organisation Non Gouvernementale
 OPECST : Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques
 PAH : polyhydroxycarboxyles
 PLA : Acide PolyLactique
 PCB : polychlorobiphényles
 PCDD : polychlorodibenzo-p-dioxines
 PCDF : polychlorodibenzo-furanes
 PCT : polychloroterphényles
 PCZ : Point de charge zéro
 PE : Polyéthylène
 PEC : concentrations prédites
 PET : PolyEthylèneTerephthalate
 PFNC : Plateforme de NanoCaractérisation
 PHS : priority hazardous substances
 POSS : Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane
 PP : Polypropylène
 PPK : polyphosphate kinase
 PPX : exopolyphosphatase (PPX)
 PS : Polystyrène
 PTFE : PolyTétraFluoroEthylène
 PVA : PolyVinyl Alcohol
 PVC : Polyvinyle de chlorure
 PVP : PolyVinylPyrrolidone
 RBC : contacteur biologique rotatif
 RBS : Réacteur Biologique Séquentiel
 REACH, Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals
 REC : Recyclage
 REFIDI : Résidus d'épuration des fumées d'incinération des déchets industriels
 REFION : Résidus d'épuration des fumées d'incinération des ordures ménagères
 RISE : Réseau intersyndical de sensibilisation à l'environnement de Belgique
 RLD : Rejet de Lactate Déshydrogénase
 RPB : Règlement Produits Biocides
 SEM : Scanning Electron Microscopy
 SHENIHR : Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks
 SiO₂ : silice
 SMPS : spectromètre à balayage de mesure de taille par mobilité de particules

SOD : superoxyde dismutase
SPE : Substances Polymériques Extracellulaires
STEP : STation d'EPuration
STOA : Science and Technology Options Assessment
TBT : tributylétains, composés organostanniques
TDN : température de destruction ou de détérioration de la nanostructure
TEM : Transmission Electron Microscopy
TIP : Tyre Industry Project
TMeT : trimethyltin, composés organostanniques
UE : Union Européenne
UIOM : unités d'incinération d'ordures ménagères
UV : UltraViolet
UWWTD : Urban Waste Water Treatment Directive
VHU : Véhicule Hors d'Usage
VLE : valeurs limites d'émissions
WBCSD : Conseil mondial des entreprises pour un développement durable
WPRPW : Working Party on Resource Productivity and Waste
WPMN : Working Party on Manufactured Nanomaterials
XAS : X-ray Absorption Spectroscopy

INDEX DES FIGURES

Figure 1. Le nanomonde (Frejafon, 2015).....	24
Figure 2. Du nano-objet aux matériaux nanostructurés (Frejafon, 2015)	27
Figure 3. Flux des nanomatériaux en fin de vie (RECORD, 2012)	29
Figure 4. Les grandes phases du développement initial des nanotechnologies (adapté de Sciences&Vie, 2010)	33
Figure 5. Nombres de déclarations, de déclarants et tonnage de NMM déclarés sur la plateforme R-nano (adapté du rapport R-Nano, 2017)	42
Figure 6. Déclarants sur le site R-Nano (Keifer et Franco, 2017)	43
Figure 7. Conditions d'autorisation de commercialisation des cosmétiques contenant des NP.....	52
Figure 8. Encadrement réglementaire de l'EU sur la gestion des déchets (adapté de Ponce del Castillo A., 2014)	54
Figure 9. Echelle des particules (CITEPA, 2017).....	57
Figure 10. Flux de déchets pour une gestion française (adapté d'AMORCE, 2007)	82
Figure 11. Structure générale du modèle de flux de matières selon Sun et al. (2014).....	83
Figure 12. Distribution relative de produits en fin de vie contenant des NMM, selon quatre modes de gestion et trois scenarii : Europe (EU), Royaume Unis (UK) et Danemark (DK) (Heggelund et al., 2016).....	84
Figure 13. Flux de déchets solides contenant des NMM arrivant dans les filières stockage (LF), incinération (INC) et recyclage (REC) en Europe (Adam et Nowack, 2017)	87
Figure 14. Présence de NMM dans la filière de recyclage en Europe, Danemark et GB (Heggelund et al. 2016).....	91
Figure 15. Sources de NMM au sein des déchets entrant dans la filière de recyclage en Suisse (Caballero-Guzman et al. 2015)	93
Figure 16. Processus de transformation des NMM (adapté de Mitrano et al. 2015)	95
Figure 17. Secteurs d'utilisation du plastique en France en 2012 (Cossardeaux, 2013).....	96
Figure 18. Modes de valorisation des déchets plastiques en France (Schneider, 2018)	97
Figure 19. Etapes du recyclage mécanique des plastiques.....	98
Figure 20. Émissions possibles de NMM lors du recyclage du plastique	99
Figure 21. Méthodologie appliquée par Sanchez et al. (2014) pour déterminer l'influence lors du recyclage de la présence des NMM dans les films plastiques.....	100
Figure 22. Étapes de recyclage du papier et recherche des émissions de NMM.....	103
Figure 23. Schéma des nano-ZnO dans l'emballage papier (Zhang et al., 2016)	103
Figure 24. Devenir des nano-ZnO lors du processus de recyclage d'après Zhang et al. (2016)	104
Figure 25. Particules de noir de carbone et de silice utilisés dans les pneus (Peters, 2009).....	110
Figure 26. Modes de valorisation des pneus en France en 2016 en tonnes par an et en % (ADEME, 2017).....	111
Figure 27. Etapes de fabrication et de recyclage des textiles.....	114

Figure 28. Existence des NMM dans les matériaux de construction utilisés en Suisse d'après une enquête auprès des professionnels réalisée par Hincapié et al. (2015)	116
Figure 29. Types de NMM présents dans les matériaux de construction utilisés en Suisse issus de l'enquête d'Hincapié et al. (2015)	117
Figure 30. Répartition des utilisations des NMM dans le secteur de construction japonais (adapté de Suzuki et al. 2018).....	118
Figure 31. Schéma de diffusion des NMM au sein des autres filières de traitement et via le recyclage.	123
Figure 32. Etapes de traitement des effluents liquides (Bassompierre, 2007).	131
Figure 33. Étapes de création d'un biofilm (Bellon-Fontaine et al. 2018).	132
Figure 34. Sources et voies de rejets des NMM dans l'environnement (adapté de Kim, 2014).	134
Figure 35. Répartition du nombre de publication en fonction du type de matrice étudié contenant les NMM (schéma de gauche) et du type de rejets mesuré ou observé issu de ces matrices dans les liquides lors des tests de lavage (schéma de droite) (adapté de Froggett et al., 2014).	135
Figure 36. Répartition des NMM utilisés dans les produits cosmétiques à partir de la BdD PEN (Raj et al., 2012).....	137
Figure 37. Pourcentage de revêtement d'argent émis lors d'un cycle de lavage et le pourcentage de nanoparticules (Nanowerk, 2014)	139
Figure 38. Nombre d'études sur les rejets des textiles contenant des NMM (issu de Froggett et al. 2014 et adapté avec les données des sources et de Caballero-Guzmann et Nowack 2016).	141
Figure 39. Nano composites pouvant être utilisé dans les processus des STEP (adapté de Zhang Z. et al., 2016).....	148
Figure 40. Schéma de traitement dans les STEP (adapté de Brar et al., 2010).....	152
Figure 41. Principales transformations des NMM lors des traitements primaires des STEP (adapté de Brar et al., 2010).....	155
Figure 42. Schéma du contact des NMM avec la membrane cellulaire pour les bactéries Gram positives et Gram négatives (adapté de Wang et Chen, 2015).	163
Figure 43. Récapitulatif des transformations que subissent les NMM dans les STEP (Lowry et al., 2012).....	169
Figure 44. Mécanismes de protection et d'adaptation de la communauté bactérienne à la présence des NMM (Tang et al., 2018).....	178
Figure 45. Transformation de l'azote dans les boues activées (adapté de Galner, 2017, p.51).....	181
Figure 46. Comparaison des concentrations prédites et mesurées issu de Gottschalk et al. (2013). 210	
Figure 47. Concentrations de nano-TiO ₂ mesurées (points orange) et prédites (points bleus) dans les boues de STEP dans la littérature – pour la publication de Gottschalk et al. (2015) le nombre (1) représente la concentration de nano-TiO ₂ photocatalytique et la valeur (2) de cette même publication représente la concentration de nano-TiO ₂ photostable.....	212
Figure 48. Concentrations prédites de nano-Ag dans les boues de STEP.....	213
Figure 49. Concentrations prédites de nano-ZnO dans les boues de STEP.....	213
Figure 50. Concentrations prédites de fullerènes dans les boues de STEP.....	214
Figure 51. Concentrations prédites de NTC dans les boues de STEP.....	214
Figure 52. Evolution des concentrations des NMM dans les boues des STEP aux USA (Gottschalk et al., 2010).....	215

Figure 53. Étapes de méthanisation des boues de STEP avec les principales enzymes étudiées dans la littérature (adapté de Wang et al., 2016e).....	216
Figure 54. Les processus principaux qui influencent le comportement des NMM et des colloïdes dans les sols (adapté de Cornelis et al., 2014).....	227
Figure 55. Facteurs influençant la séparation des NMM entre les sols et les espaces interstitiels remplis d'eau.....	228
Figure 56. Paramètres d'influence de l'agrégation, de l'agglomération et de la dissolution des NMM dans les sols (adapté de Pachapur et al., 2016).....	236
Figure 57. Effets de la MOD sur les interactions entre NMM ou entre NMM et colloïdes (adapté de Cornelis et al., 2014).....	238
Figure 58. Schéma de la rétention des NMM dans les sols insaturés (adapté de Wang et al., 2016c).....	242
Figure 59. Mécanismes des NMM dans le sol et les facteurs d'influence de leur comportement (Rawat et al., 2018).....	247
Figure 60. Mécanismes de toxicité des NMM sur les bactéries (Samanta et Mandal, 2017).....	250
Figure 61. Impacts des NMM sur la communauté microbienne du sol (adapté de Simonin et Richaume, 2015).....	258
Figure 62. Les invertébrés dans le sol et leur rôle (ADEME, 2011).....	259
Figure 63. Schéma de coupe de tissu d'une plante et assimilation des NMM (adapté de Hatami et al., 2016).....	269
Figure 64. Absorption des NMM dans la zone d'absorption racinaire des plantes (adapté de Zuverza-Mena et al., 2017).....	270
Figure 65. Effets des NMM sur la cellule de la plante et mécanismes de défense mis en jeu par la cellule (adapté de Hatami et al., 2016).....	273
Figure 66. Périmètre du projet NanoTox'In (Longuet et al., 2016).....	331
Figure 67. Schéma de la filière incinération et des effluents possibles.....	335
Figure 68. Schéma du traitement des déchets en Suisse- modélisation pour le nano-TiO ₂ (Mueller et al., 2012).....	338
Figure 69. Schéma du traitement des déchets en Suisse- modélisation pour le nano-ZnO (Mueller et al., 2012).....	339
Figure 70. Schéma du traitement des déchets en Suisse- modélisation pour le nano-Ag (Mueller et al., 2012).....	339
Figure 71. Schéma du traitement des déchets en Suisse - modélisation pour les NTC (Mueller et al., 2012).....	340
Figure 72. Détection de CeO ₂ dans les effluents solides et liquides issus de l'incinération, d'après les expériences menées par Walser et al. (2012) : a) le nano-CeO ₂ a été pulvérisé directement dans la préchambre de combustion (cas 1) ou dans le flux de gaz de combustion au-dessus de la chambre de combustion (cas 2). Les points d'échantillonnage I-VI avant et après l'ajout de nano-CeO ₂ ; b) Images au microscope électronique de nano-CeO ₂ cristallin (10 - 50 nm) provenant de différents points d'échantillonnage ; c) Représentation schématique des temps de séjour attendus du nano-CeO ₂ dans le flux de gaz de combustion (plus les flèches bleues sont claires, plus le gaz est pur) (Figure issue de Part et al., 2015).....	342
Figure 73. Comportement des nanomatériaux dans un four selon leur température de melting point (Ounoughene, 2015).....	345

Figure 74. Voies possibles empruntées par les NM au sein de la filière incinération (Holder et al., 2013).....	364
Figure 75. Évaluation du risque associé aux NM au sein de la filière, au travers d'un arbre de décision (Roes et al., 2012)	365
Figure 76. Filières impactées par les effluents issus de l'incinération	366
Figure 77. Les points d'entrée potentiels et les voies d'émission des ENM dans et hors des décharges (ISDND) (Part et al. 2018)	384
Figure 78. Résumé des études examinées traitant des déchets contenant des NMM et de leurs implications potentielles en stockage (Part et al., 2018)	385
Figure 79. Effluents issus des différents modes de stockage et présence potentielle de NMM.....	387
Figure 80. Cycle de vie des produits contenant des NMM (Part et al., 2018).....	394
Figure 81. Schéma de diffusion des NMM au sein des autres filières de traitement et via le recyclage.	398
Figure 82. Schéma du cheminement des NMM dans les STEP.	400
Figure 83. Filières impactées par les effluents issus de l'incinération	403
Figure 84. Effluents issus des différents modes de stockage et présence potentielle de NMM.....	404

INDEX DES TABLEAUX

Tableau 1. Classification des nanomatériaux selon leur forme chimique	25
Tableau 2. Méthode de classification pour les nanodéchets (d'après Boldrin et al., 2011)	29
Tableau 3. Synthèse des freins au développement du tissu industriel des nanomatériaux en France (DGCIS, 2012)	33
Tableau 4. Liste des BdD de produits courants contenant des NMM les plus citées dans la littérature	36
Tableau 5. Nombres de déclarations, de déclarants et tonnage de NMM déclarés sur la plateforme R-nano (adapté du rapport R-Nano,2017)	41
Tableau 6. Caractéristiques des différents registres existants dans les pays de l'UE et de l'espace économique européen.....	46
Tableau 7. Paramètres clefs pour la caractérisation de NMM dans l'environnement et méthodes analytiques adaptées pour leur détermination (Part et al.,2015)	76
Tableau 8. Besoins identifiés en vue d'améliorer les approches analytiques existantes (Montaño et al., 2014).....	77
Tableau 9. Synthèses des techniques utilisées pour mesurer les NMM dans les déchets (Part et al., 2015).....	78
Tableau 10. Caractéristiques des méthodes utilisées dans l'inter-comparaison (Le Club nanoMétrologie, 2018).....	79
Tableau 11. Flux de déchets susceptibles de contenir des NMM entrants dans la filière de recyclage et publications associées.....	90
Tableau 12. Proportion de NMM entrant dans la filière de recyclage dans l'UE (Sun et al. 2014 ; Andersen et al. 2014)	92
Tableau 13. Recherches relatives à la récupération de NMM au sein du gisement de batterie et DEEE (adapté de Dutta et al. 2018).....	107
Tableau 14. Application des NM dans l'automobile (adapté de Nanowerk, 2010 et Forum NanoResp, 2016).....	109
Tableau 15. Déchets contenant des NMM entrant dans la filière de recyclage.....	120
Tableau 16. Répartition des rejets directs et indirects dans les eaux naturelles en fonction des produits (Keller et Lazareva, 2014).	133
Tableau 17. Modes d'incorporation des NMM dans les textiles (adapté de Umweltdundesamt, 2013).	138
Tableau 18. Rejets des textiles contenant des NMM (adapté de Froggett et al., 2014 et Caballero-Guzmann et Nowack, 2016)	140
Tableau 19. Type de NMM et objets de la vie quotidienne dont ils sont issus potentiellement relargués dans les eaux urbaines et pluviales (adapté de Zhang et al., 2015).....	142
Tableau 20. Concentrations mesurées de NMM dans les eaux usées.....	145
Tableau 21. Masse annuelle en entrée de STEP en Californie (Lazavera et Keller, 2014).	146
Tableau 22. Type de nano-adsorbants (d'après Prachi et al., 2013).....	147
Tableau 23. Applications des NMM dans les traitements des eaux usées (Qu et al. 2013).....	149
Tableau 24. Type de traitement et transformations que subissent des NMM (adapté de Brar et al., 2010).....	151

Tableau 25. Transformations des NMM dans les traitements primaires et facteurs d'influence.....	160
Tableau 26. Réactions des NMM lors des traitements secondaires et paramètres d'influence.	170
Tableau 27. Impact des NMM sur la respiration des boues activées.	175
Tableau 28. Impact des NMM sur la DCO, la DBO, l'azote et le phosphore.	186
Tableau 29. Mécanismes d'élimination potentiels des NMM lors du traitement des eaux usées (adapté de Madela et al. 2016).....	196
Tableau 30. Concentrations prédites et mesurées de NMM dans les effluents épurés.	202
Tableau 31. Impact des NMM sur les performances de la méthanisation.	217
Tableau 32. Impacts des NMM sur le processus de compostage (adapté de Part et al., 2018).	222
Tableau 33. Mode de traitement des boues en fonction de la région du monde (Lazavera et Keller, 2014).....	223
Tableau 34. Augmentation des concentrations dans les sols amendés avec des boues de STEP (Gottschalk et al., 2015).	225
Tableau 35. Présentation des facteurs principaux qui affectent ou contrôlent les réactions des NMM métalliques dans les suspensions synthétiques et les espaces interstitiels remplis d'eau du sol et les mécanismes associés (adapté de Rodrigues et al., 2016).	230
Tableau 36. Facteurs influençant l'hétéro-agrégation dans les espaces interstitiels remplis d'eau du sol ou dans les eaux naturelles (adapté de Rodrigues et al., 2016).....	234
Tableau 37. Facteurs influençant la dissolution des NMM métalliques dans les espaces interstitiels remplis d'eau et dans les eaux naturelles (adapté de Rodrigues et al., 2016).	236
Tableau 38. Effets de la MOD sur le devenir et comportement des NMM dans les sols (adapté de Cornelis et al., 2014).	240
Tableau 39. Tests de rétention et de mobilité des NMM dans les sols (adapté de Cornelis et al., 2014 et complété).....	244
Tableau 40. Impacts des NMM sur la communauté microbienne du sol (adapté de Rajput et al., 2018 ; 2018a ; Kwak et An, 2016 ; Simonin et Richaume, 2015 et Mohanty et al., 2014).....	254
Tableau 41. Impacts des NMM sur les invertébrés (adapté de Touhrino et al., 2012 et McKee et Filser, 2016).....	263
Tableau 42. Assimilation des NMM par les plantes (adapté de Hatami et al., 2016 ; Zuverza-Mena et al., 2017 et McKee et Filser, 2016).	271
Tableau 43. Dommages créés par l'entrée des NMM (adapté de Hatami et al., 2016 ; Zuverza-Mena et al., 2017 et McKee et Filser, 2016).	275
Tableau 44. Effets des NMM sur la germination des plantes (adapté de Hatami et al., 2016 ; Zuverza-Mena et al., 2017 et McKee et Filser, 2016).	277
Tableau 45. Différents effets des NMM sur la croissance des plantes (adapté de Hatami et al., 2016 ; Zuverza-Mena et al., 2017 et McKee et Filser, 2016).	280
Tableau 46. Effet des NMM sur la quantité de biomasse (adapté de Hatami et al., 2016 ; Zuverza-Mena et al., 2017 et McKee et Filser, 2016).	281
Tableau 47. Impacts des NMM sur l'accumulation des nutriments par les plantes (adapté de Hatami et al., 2016 ; Zuverza-Mena et al., 2017 et McKee et Filser, 2016).	284
Tableau 48. Impacts des NMM sur la photosynthèse (adapté de Hatami et al., 2016 ; Zuverza-Mena et al., 2017 et McKee et Filser, 2016).	286

Tableau 49. Impacts des NMM sur la floraison et la production de fruits (adapté de Hatami et al., 2016 ; Zuverza-Mena et al., 2017 et McKee et Filser, 2016).	288
Tableau 50. Estimation des tonnages de plusieurs NMM entrant dans la filière d'incinération Suisse, selon deux études de modélisation (Mueller et al., 2013 ; Holder et al., 2013)	333
Tableau 51. Classification des éléments macrométriques selon leurs caractéristiques (Meij, 1994). 336	
Tableau 52. Conditions opératoires, système d'échantillonnage, mesure du nombre de particules et concentrations en nombre de particules issues des études identifiées par Jones et Harrison (2016)351	
Tableau 53. Facteurs d'émission de NM émis dans les gaz de combustion d'un incinérateur, en fonction du dispositif de traitement.....	355
Tableau 54. Comportement attendu de plusieurs NMM courants vis-à-vis de la combustion (Holder et al., 2013).....	358
Tableau 55. Comportement attendu de plusieurs NMM courants vis-à-vis de la production de polluants (Holder et al., 2013).....	359
Tableau 56. Quelques études pertinentes dans la compréhension du comportement des NM au sein de la filière incinération (non-exhaustif ; adapté de Ounoughene, 2015)	362
Tableau 57. NMM potentiellement présents dans les déchets stockés en ISDI (non exhaustif)	372
Tableau 58. Part de NMM issue des résidus de l'incinération et stockée en ISDND et ISDI en Suisse (Mueller et al., 2012).....	373

Introduction générale

I. Bref retour sur la définition de « nano »

Ce chapitre vise à définir les nanomatériaux (NM) et en présenter leurs principales caractéristiques. Le vocabulaire autour de cette thématique est également détaillé, notamment au travers des définitions techniques proposées par la Norme ISO.

I.1 Des caractéristiques intrinsèques qui se démarquent

On utilise l'appellation « nano » pour tout ce qui se situe dans une fourchette de taille entre 1 nm et 100 nm (cf. Figure 1).

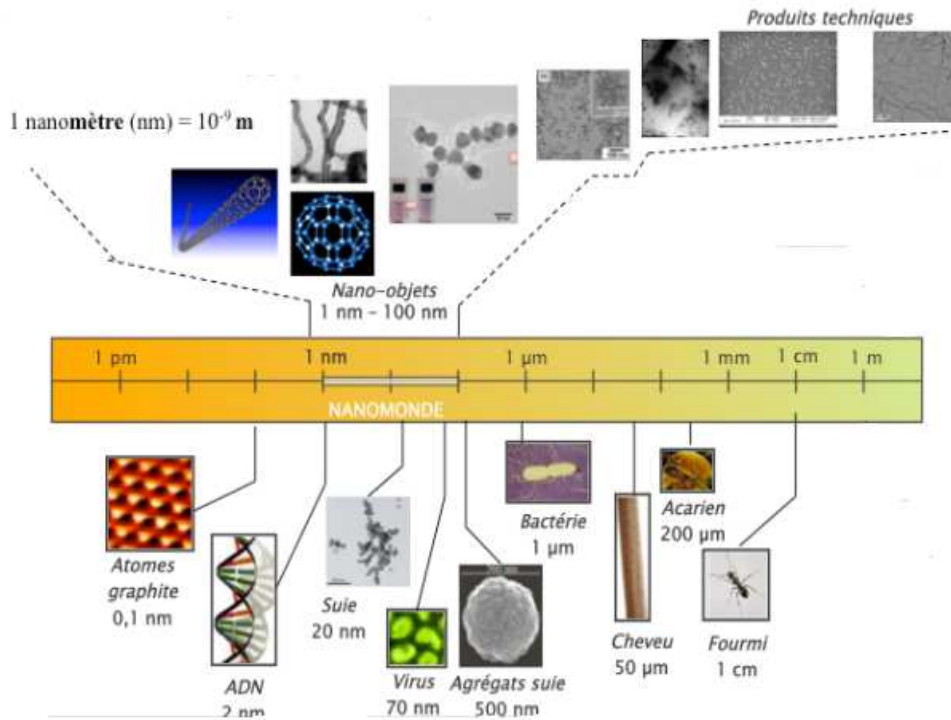


Figure 1. Le nanomonde (Frejafon, 2015)

Il existe trois catégories de nanomatériaux (NM), pouvant se trouver aussi sous trois formes chimiques distinctes (cf. Tableau 2) :

- **naturels (NMN)**, présents dans l'environnement comme les NM issus de l'activité volcanique ou encore de feux de forêt ;
- **anthropiques (NMA)**, produits de manière non intentionnelle par les activités humaines telles que l'industrie ou encore les gaz de pots d'échappement ;
- **manufacturés (NMM)**, volontairement produits à cette échelle pour profiter de leurs propriétés intrinsèques.

Tableau 1. Classification des nanomatériaux selon leur forme chimique

Forme chimique	Exemples
Organique	Composés possédant un squelette essentiellement carboné ; les autres éléments majeurs sont l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, et en quantité moindre le soufre.
Minérale	Essentiellement les composés semblables aux roches : composés de l'alumine, de la silice, du phosphore, du calcium ; on y rencontre aussi les composés issus des métaux et des terres rares.
Métallique	Composés formés par des métaux purs ou des alliages ; on place parfois dans cette catégorie les composés oxydés.

Étant donnée leur taille extrêmement petite, les NM présentent des caractéristiques uniques, différentes de celles dont disposent les mêmes matériaux à une échelle plus grande. Depuis les années 1980, les méthodes utilisées pour contrôler la taille et la structure des matériaux ont beaucoup progressé, ce qui a fait en sorte que les NM puissent présenter les caractéristiques souhaitées par leurs concepteurs.

Les propriétés spécifiques aux NM et qui permettent de leur conférer des caractéristiques intéressantes pour l'industrie sont les suivantes (Tsuzuki, 2016) :

- Leur **surface spécifique** est très grande. C'est une de leur caractéristique principale.
- Ils **fondent à des températures plus basses** que les matériaux à une échelle plus grande.
- Leur **solubilité est augmentée** du fait d'une surface spécifique plus élevée. Cette caractéristique est importante pour l'industrie agro-alimentaire ou les applications médicales.
- Leur **température de frittage² est plus basse** que pour les matériaux à d'autres échelles. Le fait de travailler à l'échelle nano réduit aussi le temps nécessaire pour produire un objet densifié après frittage.
- La **thermodynamique des structures cristallines est altérée** par l'énergie de surface qui provient de la grande surface spécifique de ces particules.
- Leur **luminescence est plus faible**. Les matériaux luminescents, à l'échelle nano, présentent un rendement quantique plus faible que les autres matériaux (ratio entre l'*input* d'énergie et l'*output* d'émission d'énergie).

Les nanomatériaux peuvent se trouver associés avec d'autres matrices, ce qui leur confère des propriétés et par extension des utilisations différentes selon le type de matrices :

- **Solides**, on parle alors de composites : par exemple de la nano-silice dans des ciments ou du nano-carbone dans des pneus.
- **Liquides** : par exemple dans l'eau des effluents ou des rivières ou encore dans d'autres matrices plus ou moins complexes (peintures).
- **Pâteuses** : dans des crèmes, gels, etc.
- **Gazeuses** : les NM sont en suspension dans des gaz, comme par exemple dans les aérosols.

Selon les cas, les risques de dispersion et les possibilités d'agrégation sont différentes ; par exemple, l'agrégation en phase solide dépend essentiellement des propriétés de surface de chaque particule. L'agrégation en phase liquide dépend des propriétés des particules mais aussi de celles du liquide dans lequel il se trouve. Les propriétés du milieu peuvent ainsi affecter les caractéristiques chimiques

² Procédé de fabrication consistant à chauffer une poudre sans la mener jusqu'à la fusion. Sous l'effet de la chaleur, les grains se soudent entre eux, ce qui forme la cohésion du produit final.

de la surface des NM, ce qui peut avoir un impact sur leur solubilité, fonte, température de frittage, intensité lumineuse ou encore structure cristalline. De plus, certains NM sont soumis à un enrobage permettant de modifier ou d'influencer sélectivement des propriétés précises. Pour cela, la surface d'une particule (le "noyau") peut être recouverte d'une grande variété de substances qui détermineront les principales propriétés finales du NM revêtu.

Ceci implique qu'un NM manufacturé (NMM), dont la taille et la surface spécifique sont identiques, peut présenter des propriétés différentes selon la matrice dans laquelle il se trouve mais aussi la technique utilisée pour le produire (Tsuzuki, 2016). Évaluer le comportement d'un NMM nécessite donc de savoir comment chaque NM est intégré dans le produit : par exemple, les nano tubes de carbone (NTC) présents dans les polymères plastiques ou le dioxyde de titane (TiO₂) sous forme non liée dans des lotions de protection solaire.

I.2 Une définition de « nano » qui se précise

Les substances à l'état nanoparticulaire sont nombreuses et leur variation spatiotemporelle contribue à rendre difficile leur définition. Néanmoins, plusieurs définitions existent et sont largement adoptées. Par exemple, les normes ISO se sont attelées à normaliser les définitions autour des nombreux termes émergents sur les « nano ». Elles sont détaillées ci-après.

Définition des termes de base autour des nano, selon la norme ISO TS 80004-4 : 2011

Nanomatériau : matériau ayant une dimension externe à l'échelle nanométrique ou possédant une structure interne ou une structure de surface à l'échelle nanométrique. Ce terme générique comprend les nano-objets et les matériaux nanostructurés.

Nano-objet : matériau ayant une, deux ou les trois dimensions externes à l'échelle nanométrique (c'est-à-dire inférieure à 100 nanomètres).

Nanoparticule : nano-objet ayant les trois dimensions externes à l'échelle nanométrique. Si les longueurs du plus grand et du plus petit axe du nano-objet diffèrent de manière significative (généralement d'un facteur supérieur à trois), les termes nanofibre ou nanoplaque sont destinés à être utilisés à la place du terme nanoparticule.

Nanofibre : nano-objet ayant deux dimensions externes similaires à l'échelle nanométrique et la troisième dimension externe significativement plus grande.

Nanoplaque³ : nano-objet ayant une dimension externe à l'échelle nanométrique et les deux autres dimensions externes significativement plus grandes.

Nanostructure : composition de parties constitutives liées entre elles, dans laquelle une ou plusieurs de ces parties sont des régions à l'échelle nanométrique.

NOAA : nano-objets agrégés ou bien agglomérés.

Agrégat : particule composée de particules fortement liées ou fusionnées, dont la surface externe résultante peut être significativement plus petite que la somme des surfaces calculées de chacun des éléments qui la composent. Les forces qui assurent la cohésion d'un agrégat sont, par exemple, des liaisons fortes, de nature covalente ou des forces résultant d'un frittage ou d'une intrication physique complexe.

Agglomérat : ensemble de particules ou d'agrégats, ou mélange de deux, faiblement liés, dont la surface externe résultante est sensiblement égale à la somme des surfaces de chacun des éléments qui le composent. Les forces qui assurent la cohésion d'un agglomérat sont, par exemple, des liaisons faibles, des forces de Van der Waals ou des forces résultant d'une intrication physique simple.

Matériau nanostructuré : matériau ayant une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique. Si une ou plusieurs dimensions externes sont à l'échelle nanométrique, il est recommandé d'utiliser le terme nano-objet.

³ Dans la pratique, le terme nanofeuillet est le plus couramment utilisé.

Prevot *et al.* (2015) insistent sur un caractère important dans le cas des NMM, celui de l'intentionnalité qui permet de conférer aux matériaux des propriétés nouvelles et parfois innovantes. Deux grandes catégories de NMM se distinguent :

- Les **nano-objets** qui ont une ou plusieurs dimensions externes de taille nanométrique (si 3 dimensions externes sont inférieures à 100 nm, il s'agit de nanoparticules ; si 2 dimensions externes sont inférieures à 100 nm, ce sont des nanofibres (les nanofibres creuses sont des nanotubes) ; si 1 seule dimension externe est inférieure à 100 nm, il s'agit de nanofeuillet (nanoplaques, nanocouche, nanorevêtement) ;
- Les **matériaux nanostructurés** qui n'ont pas de dimensions externes dans le domaine nanométrique mais qui sont composés de parties ou de motifs de surface nanométriques (nanocomposites, agrégats nanostructurés, matériaux nanocristallins...).

La Figure 2 récapitule le lien entre nano-objets et nanomatériaux ainsi que les caractéristiques que chacun peut présenter. Pour des effets de simplification, nous utiliserons tout au long de ce rapport la terminologie NMM (nanomatériaux manufacturés) de manière générale, à moins que l'on souhaite préciser les caractéristiques de la substance, auquel cas, d'autres termes plus précis seront utilisés.

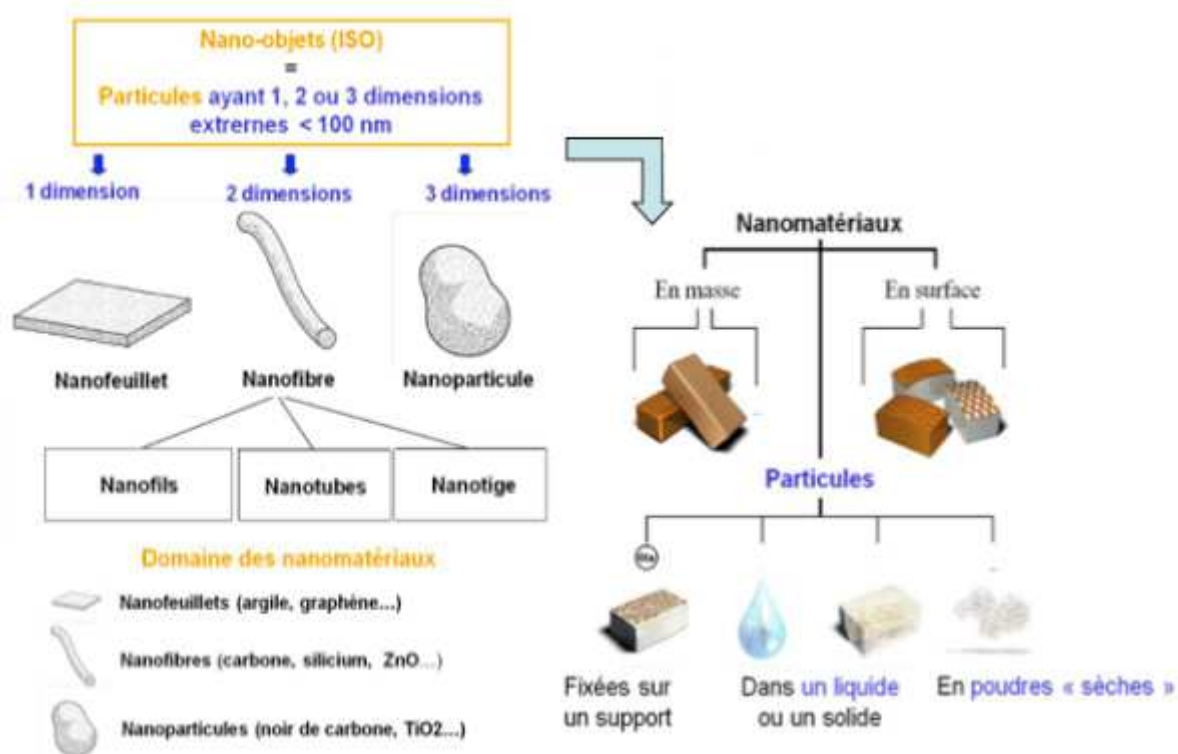


Figure 2. Du nano-objet aux matériaux nanostructurés (Frejafon, 2015)

Enfin, l'article R523-12 du code de l'environnement définit les substances à l'état nanoparticulaire comme étant « fabriquées intentionnellement à l'échelle nanométrique, contenant des particules, non liées ou sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, dont une proportion minimale des particules (...) présente une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 nm et 100 nm ». Cette définition reprend les éléments proposés par l'Union Européenne dans sa recommandation en vue de la définition des NM. Toutefois elle ne mentionne qu'un « pourcentage minimal » alors que la recommandation 2011/696/EU précise un pourcentage de particules fixé à au moins 50 %⁴.

⁴ Au moins 50 % des particules, dans la répartition numérique par taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 nm et 100 nm.

Ce point ainsi que la taille limite de 100 nm ont été pointés du doigt par de nombreux groupements tels que le Bureau européen de l'environnement (BEE), le Bureau européen des unions de consommateurs (BEUC) ou encore l'Association des consommateurs européens sur la normalisation (ANEC), qui se sont basés sur les recommandations du Comité scientifique des risques sanitaires émergents et nouveaux (SCENIHR⁵) de la Commission européenne pour redemander une révision de ces seuils. En 2010, ce comité avait recommandé que les substances soient cataloguées comme étant des NM si plus de 0,15 % des particules possédaient un diamètre de moins de 100 nm. Jugée trop restrictive, cette recommandation n'a pas été prise en compte. D'autres acteurs associatifs, tel que Veille Nano, déplorent le fait qu'il ne s'agisse là que d'une recommandation dont la révision par consultation publique, longtemps prévue, tarde à se faire (Veille Nano, 2014).

D'autres éléments en lien avec les évolutions réglementaires sont développés dans la partie suivante (cf. 1.2).

I.3 Une définition de « nanodéchets » qui fait encore défaut

Le terme **nanodéchet** est encore peu commun en France mais il prend plus d'ampleur au fur et à mesure que les spécialistes de l'Analyse du Cycle de Vie (ACV) s'intéressent aux produits contenant des NMM.

À l'international, le terme *nanowaste* est plus couramment utilisé mais il fait l'objet parfois de débats quant aux limites de son application (Allan, 2016). Quelques définitions ont été proposées par des chercheurs ou des institutions académiques, cependant, Boldrin *et al.* (2011) considèrent que ces définitions sont soit incomplètes soit non satisfaisantes du point de vue du traitement des déchets. En particulier, ces définitions ne font pas de distinction entre la responsabilité liée à la production et celle liée à la détention de nanodéchets. De plus, les auteurs introduisent également la notion de source diffuse : les NMM qui pénètrent dans l'environnement à partir de sources diverses peuvent être classés comme des « nano polluants » potentiels (Boldrin *et al.*, 2011). Le terme nanodéchets est quant à lui, applicable lorsque les NM entrent en contact avec des déchets pouvant être collectés (Boldrin *et al.*, 2011).

Il y a peu de doutes sur le fait que des déchets issus directement de l'industrie productrice de NMM, des laboratoires de recherche sur le sujet, ou encore des produits en fin de vie contenant des nano-objets peuvent être considérés comme étant des nanodéchets. Toutefois, la question se pose de savoir si, tout comme pour la définition réglementaire d'un NMM, il est nécessaire d'appliquer un seuil à partir duquel le terme devient applicable :

- Le pourcentage de particules fixé à au moins 50% est-il tout aussi pertinent pour les nanodéchets ou devrait-il être revu à la baisse compte tenu des performances des installations de gestion de déchets ?
- Un seuil propre à la valorisation doit-il être appliqué pour garantir par exemple que les NM présents dans les objets puissent être récupérés à des coûts raisonnables ?

C'est aussi le manque d'approche standardisée qui nuit à la définition du terme nanodéchet. Ainsi, dans cette étude, nous considérons qu'un nanodéchet peut inclure (cf. Figure 3) :

- des NMM purs issus des laboratoires de recherche⁶ ou encore de l'industrie les produisant ;
- des NMM contenus dans les produits du quotidien (cosmétiques, produits de l'agro-alimentaire, nouvelles technologies, textiles d'habillement, matériaux de construction, etc.) ;
- des produits contaminés par des NM manufacturés.

⁵ European Commission's Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks
https://ec.europa.eu/health/scientific_committees/emerging_en

⁶ L'étude de 2009 de l'ORDIMIP prenait déjà en compte des NMM issus de la production des laboratoires de recherche.

Nous nous focaliserons sur les deux premiers types de nanodéchets, contenant de plus grandes quantités de NM susceptibles de se retrouver dans les filières de traitement et valorisation de déchets.

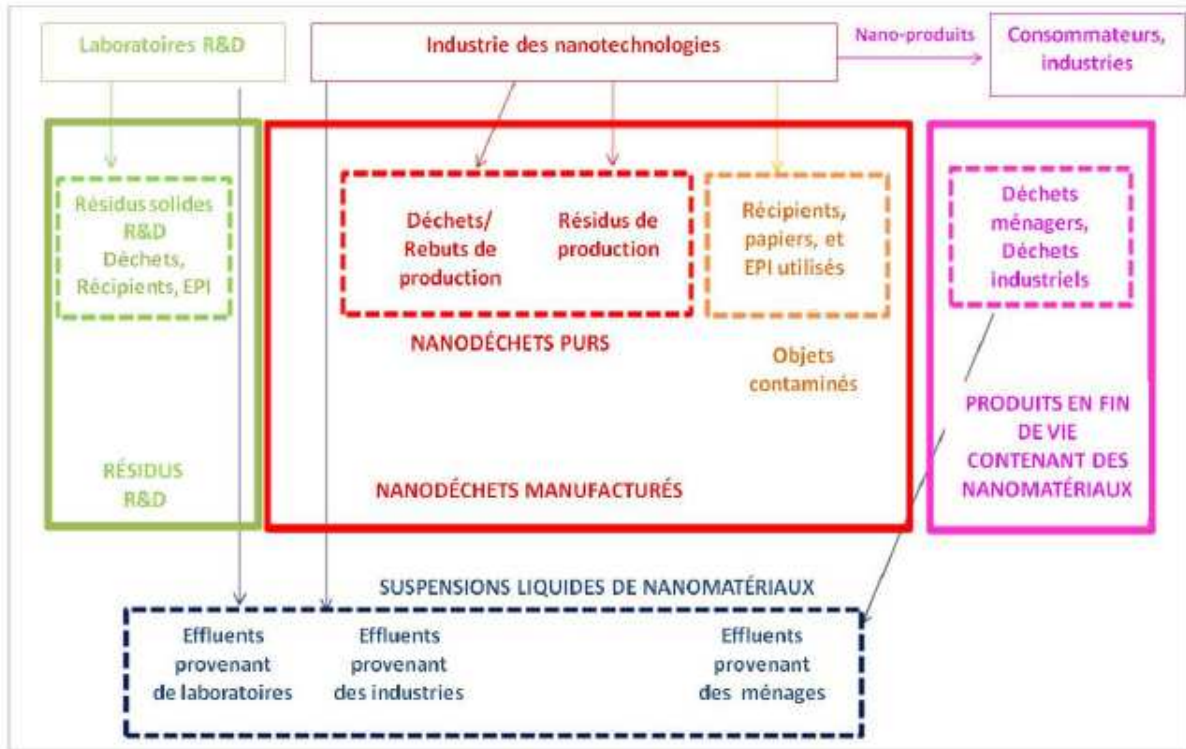


Figure 3. Flux des nanomatériaux en fin de vie (RECORD, 2012)

Pour y voir plus clair, différentes classifications peuvent être employées pour caractériser les nanodéchets, comme par exemple la composition chimique, les propriétés physico-chimiques du matériau, les possibles voies de traitement du déchet ou sa dangerosité. Boldrin *et al.* (2011) ont développé une proposition basée sur la localisation du nano-élément dans le déchet mais aussi ses propriétés visibles ou attendues. Cette proposition intègre également des informations sur l'origine du nanodéchet et l'état physique du déchet brut (Tableau 2). Il s'agit en effet de données utiles à la fois à l'industrie du déchet et aux législateurs. Cette distinction est toutefois complexe et bien souvent non connue à ce stade.

Tableau 2. Méthode de classification pour les nanodéchets (d'après Boldrin *et al.*, 2011)

Catégories	Type d'informations recherchées
Origine/ présence dans le déchet	<ul style="list-style-type: none"> • Absence de NP • Contamination par des NP • Déchet contenant des NP
Etat physique du déchet	<ul style="list-style-type: none"> • Solide • Liquide • Gazeux
Localisation de la nanostructure dans le déchet	<ul style="list-style-type: none"> • En vrac • En surface • En suspension

Enfin, Musee (2011) établit une classification basée sur le risque, selon laquelle les nanodéchets sont rangés en cinq classes de risque en fonction de leur dangerosité et des potentielles voies d'exposition. Cette méthode souffre cependant du manque d'information relatif à la toxicité des nanomatériaux.

La définition de nanodéchets, notamment sous l'angle réglementaire, est détaillée plus loin (cf. 1.2.2).

II. Champs de l'étude

Les nanodéchets regroupant plusieurs possibilités, il s'agit ici de préciser que l'étude se limite à la présence de NM manufacturés (NMM), présents lors de la valorisation et du traitement des déchets. Nous rajoutons le terme « manufacturés » de manière à restreindre l'étude aux nano produits intentionnellement.

La question de la prise en compte des NM naturels et anthropiques a toutefois été discutée. Bien que ceux-ci seront évoqués de manière à positionner l'exposition aux NM manufacturés en relatif, l'étude porte majoritairement sur les NM produits de manière volontaire.

De plus, il ne s'agit pas de réaliser une évaluation détaillée des risques prenant en compte la probabilité qu'un danger existe. L'exposition dont traite cette étude concerne plutôt le fait qu'à la fois l'Homme (travailleurs, riverains des installations de traitement...) et l'environnement (faune/flore à proximité des installations de traitement) soient soumis à la présence des NMM étudiés.

III. Objectifs et structure de l'étude

Actuellement, les objets du quotidien contenant des NMM sont jetés avec d'autres produits n'en contenant pas, sans aucune précaution particulière quant à leur traitement. Ceci pose la question de leur présence dans les différentes filières de valorisation et de traitement et notamment, si ces dernières sont à même de réduire le risque provenant de ces NMM, si un tel risque existe.

Il s'agit ainsi d'évaluer l'adéquation des technologies existantes aux nouveaux matériaux émergents mais aussi, indirectement, de comprendre si l'addition de NM aux objets du quotidien en modifie leur classification (déchets inertes, non dangereux, dangereux...). Une fois l'étape des filières de valorisation et traitement développée, l'étude vise aussi l'évaluation de l'exposition potentielle de l'Homme et de l'environnement, en lien avec la présence de NMM dans les déchets traités.

Pour répondre à de tels objectifs, la présente étude s'organise en trois phases :

- Une première visant la mise en contexte sociétale et juridique autour de la question des NMM.
- Une deuxième partie plus technique portant plus précisément sur la présence des NMM dans les filières de traitement de déchets.
- Un bilan conclusif ayant pour but la réalisation d'une synthèse globale sur les recherches en cours, les voies d'exposition les plus fréquentes et les perspectives en termes de recherche qui méritent d'être explorées.

IV. Méthodologie appliquée

L'étude a été réalisée sur la base d'une **recherche bibliographique**, complétée par des **enquêtes ciblées auprès d'experts**.

IV.1 Une recherche bibliographique centrée sur la période 2012-2018

La recherche biblio s'est basée sur les 2 principales études précédentes sur la thématique (RECORD, 2012 et OCDE, 2016) qui posent les bases de l'état de l'art et précisent des pistes de recherche par auteur et projets de recherche. Le travail de recherche a été complété par une mise à jour des publications à partir de plusieurs sources d'informations, de manière à alimenter tant le volet 1 que le volet 2 :

- bases de recherches globales, avec des mots-clés ciblés alliant le préfixe nano à des thématiques sociétales, juridiques et techniques ;
- bases de données de publications scientifiques ;
- bases de données d'informations juridiques ;
- bases de données ou sites relatifs aux risques sanitaires ;
- bases d'informations compilées sur les NM ;

- revues techniques et de vulgarisation scientifique et/ou de protection des consommateurs ;
- réseaux d'information et projets scientifiques menés sur le sujet (cf. Annexes 1 et 2) – la liste a été complétée lors des recherches bibliographiques et les contenus des différents projets cités ont été utilisés pour alimenter cette étude. De plus, certains auteurs ont été listés en tant que contact potentiel pour les enquêtes ciblées.

Les projets mentionnés dans l'Annexe 1 ont été consultés et suivis de près pour les plus pertinents, ceux susceptibles de faire avancer les connaissances sur les mécanismes réactionnels qui caractérisent les NM. Certains d'entre eux ciblent des mécanismes présents dans certains filières de valorisation ou traitement des déchets et sont ainsi d'autant plus importants pour la compréhension du devenir des NMM au sein des infrastructures de gestion des déchets.

IV.2 L'avis des experts sollicité pour compléter le champ des connaissances actuelles

En parallèle de cette synthèse bibliographique, ECOGEOS a assuré une série d'entretiens avec des acteurs d'horizons divers, de façon à compléter les connaissances issues de la littérature sur l'impact des nanotechnologies dans les filières de gestion des déchets.

Compte tenu de l'importance de la phase bibliographique, en raison du grand nombre de publications existantes sur le sujet, ces sollicitations sont finalement assez restreintes et ciblées, pour compléter les informations recensées, que ce soit pour les recherches en cours ou les perspectives de recherche.

Références bibliographiques

Allan J. (2016) Managing nanowaste: Concepts and challenges for manufacturers, in Nanotechnology Commercialization, CRC Press, pp.381-399.

Boldrin A., Hansen S.F., Baun A., Hartmann N.I.B., Astrup T. (2011) Nanowaste: business-as-usual or a new challenge for the waste industry? Sardinia 2011, Cagliari, Italy.

CE (2011) Recommandation 2011/696/EU de la Commission du 18 octobre 2011 relative à la définition des nanomatériaux.

Frejafon E. (2015) Connaître et maîtriser les risques des nanoparticules, Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques, Journée de formation « FormaSciences » à l'ENS de Lyon le 26 février 2015.

ISO (2011) Norme ISO TS 80004-4 : 2011 - Nanotechnologies – Vocabulaire.

Musee N. (2011) Nanowastes and the environment: Potential new waste management paradigm, Environment International 37, pp. 112–128.

ORDIMIP (2009) Les nanoparticules dans les déchets : un chantier à ouvrir « Le savoir : un préalable à la gestion », Octobre 2009, 27p.

Prevot A., Le-Calvez N., Aubert J. (2015) Nanosécurité : Etudier les émissions des déchets nanostructurés dans les procédés d'incinération. Résultats du projet NanoFlueGas, ADEME, Tredi, Mines Nates, INERIS, 19 p.

RECORD (2012) Substances émergentes, polluants émergents dans les déchets : analyse et prospective, 182 p, n°10-0143/1A

Tsuzuki T. (2016) Properties of Nanoparticulate materials, in Nanotechnology Commercialization, CRC Press, pp.1-32.

Veille Nano (2014) EUROPE : 2014-2016, La révision de la définition du terme "nanomatériau" par la Commission européenne, Article mis en ligne le 13 juillet 2014.

<http://veillenanos.fr/wakka.php?wiki=RevisionDefinitionComEurNM20142015>

Volet 1 : Mise en contexte

Ce premier volet vise à définir brièvement le contexte sociétale, juridique et métrologique de la problématique et poser les bases de l'évaluation technique menée au sein du volet 2.

Dans le premier point, le contexte sociétal est développé de manière à définir la prise de conscience au niveau européen, par les consommateurs et les pouvoirs publics. L'évolution du sujet au sein de la société est par ailleurs évaluée de manière à alimenter la réflexion sur l'avenir des NM.

Le contexte réglementaire est également défini, avec en particulier l'obligation récente de déclaration dans les produits mis sur le marché, au travers de la mise en place du registre R-NANO.

Enfin, ce chapitre aborde les avancées métrologiques récentes dans le domaine de la quantification des NM au sein de différentes matrices (sol, air, eau).

1.1 L'émergence de la problématique : quand le public s'empare d'un sujet scientifique

Le développement des nanotechnologies est abordé en premier de manière à poser les bases d'une évolution relativement rapide, avec quelques conséquences au niveau de la perception que s'en font les citoyens.

1.1.1 Les grandes phases de développement des nanotechnologies

L'évolution des nanotechnologies est le fruit de plusieurs siècles de progrès dans la recherche, de la fabrication du premier microscope à la découverte de l'atome, jusqu'à l'invention en 1942 du microscope électronique à balayage qui a permis d'entrouvrir les portes du nanomonde. C'est en 1959, lors de la réunion annuelle de l'Association Américaine de Physique, que Richard Feynman prononce son fameux discours « Il y a plein de place en bas », laissant entrevoir le potentiel de la manipulation de la matière à petite échelle.

Ce n'est qu'en 1974 qu'une première définition du terme « nano » est publiée par Norio Taniguchi, professeur à l'Université des Sciences de Tokyo. C'est ensuite la découverte des fullerènes et des nanotubes de carbone, ainsi que des techniques d'observation de la matière à petite échelle (le premier microscope à effet tunnel, l'électronique moléculaire, etc.) qui ont fait grandement progresser le domaine des nanotechnologies (cf. Figure 4). Mais une difficulté s'impose aux chercheurs : le passage des nanomatériaux de la sphère exclusivement scientifique à une production industrielle, avec les défis que cela implique en termes de maîtrise des techniques de fabrication, gestion des coûts élevés et recherches avancées pour prouver les performances des produits de façon à attirer les investisseurs.

Ce passage de la sphère exclusivement scientifique à une production de nature plus industrielle est amorcé au début des années 2000, impulsé par une politique américaine de financements très poussés (Lacour, 2008). D'ailleurs, l'année 2000 est celle du lancement de la *National Nanotechnology Initiative* qui a pour but de développer les nanotechnologies non seulement à l'échelle des États-Unis mais aussi mondiale (<https://www.nano.gov/>). En Europe, le plan d'action stratégique *Towards a European Strategy for Nanotechnology* est lancé en 2004 avec pour objectif de développer des appels à projets de recherche permettant de faire avancer les connaissances sur le sujet. Il est suivi ensuite par le *NanoAction Plan (2010-2015)* qui atteste d'une plus grande prise en compte des attentes sociétales dans le développement des nanotechnologies.

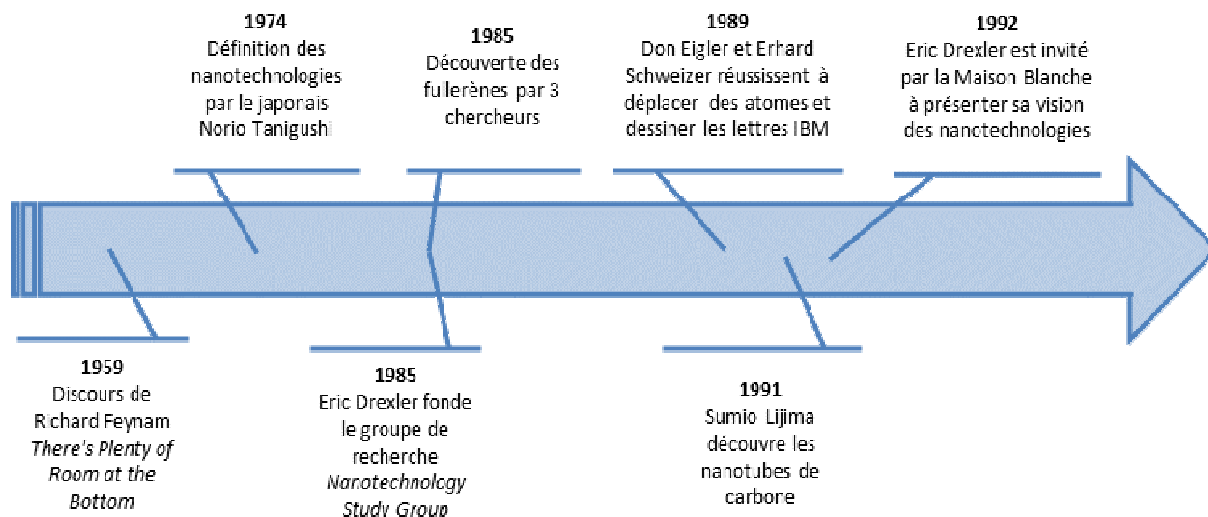


Figure 4. Les grandes phases du développement initial des nanotechnologies (adapté de Sciences&Vie, 2010)

1.1.3 Prise d'opinion citoyenne et prospective par rapport à l'acceptabilité future des nanotechnologies

En entrant dans une nouvelle ère de développement accru, les nanotechnologies se sont exposées à l'opinion publique qui n'a pas tardé à formuler des craintes quant aux incertitudes et aux risques associés aux nanomatériaux. À titre d'exemple, le premier dossier « grand public », publié en France en 2003, contient un article de l'ingénieur et philosophe Jean-Pierre Dupuy intitulé « le risque inouï des nanotechnologies ». Les années suivantes sont marquées par une volonté de mieux appréhender les craintes tout en informant sur le sujet. En 2006 et 2007 se sont tenues plusieurs conférences de citoyens, organisées par l'Appa/Epe (Association pour la Prévention de la Pollution Atmosphérique / Entreprises pour l'environnement) et le Conseil Régional d'Ile-de-France. En 2010, c'est la Commission Nationale du Débat Public qui entame un très large débat au niveau national, ayant pour objectif de répondre aux interrogations des diverses parties prenantes et d'éclairer les orientations stratégiques à adopter. Il a toutefois plutôt mis l'accent sur les lacunes existantes dans ce domaine et sur la nécessité d'informer encore mieux le public.

Depuis, des avancées réglementaires ont eu lieu (cf. 1.2) et de nombreux discours ont été formulés dans le sens d'apaiser les craintes en imposant un meilleur étiquetage ainsi qu'une meilleure prise en compte des risques en amont. Toutefois, l'acceptabilité associées aux nanotechnologies reste relativement fragile en France, comme le montre une étude commandée en 2012 par la DGCIS. Un des buts de l'étude était d'identifier les freins et moteurs technologiques, économiques, réglementaires qui influencent l'évolution de l'utilisation de nanomatériaux, parmi lesquels se trouve l'acceptabilité sociétale (cf. Tableau 3).

Tableau 3. Synthèse des freins au développement du tissu industriel des nanomatériaux en France (DGCIS, 2012)

Freins	Conditions pour dépasser les freins	Actions prioritaires à mettre en œuvre
1. La réglementation et l'acceptabilité sociétale	<ul style="list-style-type: none"> - Bonne appréhension de la réglementation par les industriels. - Meilleure compréhension par les consommateurs des effets bénéfiques des nanomatériaux dans les produits. 	Actions liées à l'acceptabilité par les consommateurs des produits intégrant des nanomatériaux. Impliquent une prise en charge par tous les industriels mais également par les institutions publiques d'une communication coordonnée, cohérente et positive sur le sujet.

Freins	Conditions pour dépasser les freins	Actions prioritaires à mettre en œuvre
2. La faisabilité industrielle (passage de l'échelle du laboratoire à l'échelle industrielle)	<ul style="list-style-type: none"> - Preuve de la réalité de la valeur ajoutée de l'utilisation de nanomatériaux dans les produits, notamment en termes d'améliorations des propriétés fonctionnelles. - La faisabilité technico-économique doit être prouvée, notamment lors du changement d'échelle. 	Efforts structurels afin de créer des ponts entre la recherche et l'industrie. D'autre part, des travaux de pré-industrialisation doivent permettre de valider les propriétés fonctionnelles des nanomatériaux à l'échelle industrielle.
3. La structuration de l'écosystème	<ul style="list-style-type: none"> - La mise en place de plateformes de soutien, le développement d'outils de partage des connaissances sur les résultats des projets R&D finalisés et en cours. 	Favoriser le partage de connaissances, soit sous la forme de partenariats de recherche, soit dans le cadre de plateformes de caractérisation.

L'étude relève aussi les moteurs du développement industriel des nanomatériaux en France qui laissaient déjà entrevoir l'évolution nette constatée depuis ces dernières années (DGCIS, 2012) :

- « Un terreau académique favorable » qui se structure autour de laboratoires et d'instituts de recherche spécialisés à la pointe dans leur domaine. L'étude cite le CEA, le CNRS, l'INERIS, l'INRS, et le LNE, reconnus au niveau mondial dans le domaine des nanotechnologies.
- « Un intérêt marqué des industriels pour les propriétés spécifiques des nanomatériaux », à partir du moment où leur réelle valeur ajoutée est démontrée pour que le passage de l'échelle académique à l'échelle industrielle soit facilité.
- « Des marchés porteurs et compétitifs pour la France » dans des secteurs aussi variés que le BTP, les transports, la santé, le luxe, la défense, l'alimentation, etc.

Il est intéressant de noter que les possibilités d'applications des nanomatériaux sont considérables dans des domaines aussi variés et que l'acceptabilité diffère selon les secteurs d'activité. Il existerait donc deux niveaux opposés d'acceptabilité : un intérêt croissant vis-à-vis des nanomatériaux qui rendent le quotidien plus facile et qui ont une application concrète (les vitres autonettoyantes, les peintures plus résistantes et isolantes, les raquettes de tennis plus légères et résistantes, etc.) et un refus vis-à-vis de ceux qui présenteraient un risque dû à leur utilisation/ingestion directe par les usagers, sans que ceux-ci en comprennent les réels bénéfices associés (les nanomatériaux en contact avec la peau dans les cosmétiques actuels, ou présents dans l'alimentation). En effet, l'ingestion de nanoparticules est au cœur des débats les plus récents (Fuchs et Gzásó, 2015). Le dossier de septembre 2017 de 60 Millions de Consommateurs sur la présence de nanoparticules dans des aliments, sans que celles-ci soient étiquetées, fait état des réactions de méfiance des consommateurs face à l'intégration de nanomatériaux dans les produits de consommation courante ingérés. On peut y voir aussi une évolution de l'acceptabilité ces dernières années : les consommateurs focalisent moins leur attention sur les produits cosmétiques, déjà étiquetés par ailleurs, pour formuler des préoccupations plus précises concernant le dossier alimentaire. Dans un entretien réalisé en Juillet 2018, Nicolas Feltin du LNE précise l'importance de l'étiquetage des nanoparticules pour leur acceptabilité, notamment dans le choix qui est donné au consommateur de sélectionner un produit plutôt qu'un autre. Le chercheur considère que l'étiquetage des nanoparticules dans l'alimentation dès le départ aurait permis de dépasser la problématique, le refus d'étiqueter renvoyant l'image d'un produit dangereux. Un rapport rédigé conjointement par les ministères de l'Agriculture, de l'Écologie, de l'Économie, de l'Enseignement supérieur et de la Défense en 2014⁷, constate aussi que « les pouvoirs publics et (...) les industriels ont adopté une démarche plutôt

⁷ Le rapport est intitulé « Le déploiement industriel des nanotechnologies et de la biologie de synthèse sur les territoires, précurseur des manufactures du futur », 155 p.

timorée en matière d'information et de concertation », estimant qu'il était « urgent » de créer les conditions de la confiance entre industriels, chercheurs et société civile puisqu'un « consensus social, même limité, s'avère nécessaire » au développement des nanotechnologies.

Ces craintes des citoyens face aux nanoparticules et les débats de société qui en découlent sont propres à la France. Si elles peuvent freiner leur développement au niveau industriel, elles sont aussi à la base de grandes avancées au niveau national : la France est précurseur en termes de déclaration des producteurs avec la mise en place de R-Nano, de grandes avancées métrologiques sont aussi en cours dans les laboratoires de recherche français et des demandes de moratoire sont à l'étude concernant le TiO₂ dans l'alimentation. Autant d'éléments qui montrent un développement raisonné de cette technologie en France.

1.1.2 Les projets de référencement des NMM

À la suite de l'émergence de l'utilisation de NMM dans de nombreux domaines, et en l'absence de contrôle de leur devenir, de nombreux projets de recensement des NMM au sein des produits de consommation quotidienne ont vu le jour (cf. Tableaux 4). Ces recensements ont été initiés par des acteurs divers et variés comme des gouvernements, des industriels, des associations de consommateurs, des chercheurs, ou parfois par des groupements de plusieurs acteurs. Ces projets ont donc différents buts dont, entre autres de :

- Sensibiliser le grand public sur la présence des NMM dans les produits de consommation : la plupart des objets recensés contenant des NMM sont des produits utilisés dans la vie courante (matériel électronique, vêtements, cosmétiques, jouets et objets pour les enfants, décoration, matériel de sport, nourriture...);
- Améliorer le partage scientifique des données pour créer une base de données globale et internationale ;
- Améliorer la connaissance et la traçabilité du gisement de matériaux contenant des NMM mis sur le marché pour aider les instances de régulation.

À titre d'exemple, NanoDataBase a été fondée par le gouvernement danois et a servi à Heggelund *et al.* (2016) pour leur analyse des flux de déchets passant dans les différentes filières de traitement de déchets. En fonction du but recherché par la base de données, les NMM sont référencés selon :

- Leur présence dans les articles de consommation quotidienne ;
- Leurs spécificités ;
- Le type de NM utilisé.

Le tableau suivant regroupe sept bases de données (BdD) différentes initiées à travers le monde pour recenser des NMM. Le nom, la date de création, le nombre de produits référencés ainsi que le lien d'accès sont identifiés pour chacune de ses BdD. Cette liste n'est pas exhaustive mais elle recense les BdD citées le plus souvent lors de nos recherches. A noter que d'un point de vue industriel, les NMM ne sont utilisés que s'ils apportent une réelle valeur ajoutée, car ils multiplient le prix de 10 à 40 fois (Perrier, 2018).

Ce travail de recensement a permis d'organiser les informations existantes sur les produits du quotidien contenant des NMM. La liste, non-exhaustive, est présentée dans l'Annexe 3.

Tableau 4. Liste des BdD de produits courants contenant des NMM les plus citées dans la littérature

Nom de la BDD	Date de création	Type de produits référencés contenant des NMM	Nombre de produits et/ou de NM	Organisme en charge de gérer la BDD	Particularités	Lien de la BDD
NanoWerk	2005	Liste de NM (Pas de mention des produits dans lesquels ils sont utilisés)	3929 NM	NanoWerk LCC (entreprise)	Des informations sont fournies sur la taille, les entreprises qui les produisent, la configuration ainsi que les spécificités des NM cités. Ils disponibilisent aussi : Une liste avec les contacts d'entreprises et de laboratoires dans le secteur des NM Une liste des formations (université, thèses, master, ...) en relation avec les NM Les évènements (conférences, séminaires...) sur le sujet Des exemples d'application industrielles	https://www.nanowerk.com/nanomaterial-database.php
NanoDataBase	2011	Produits (marque, référence du produit) contenant des NM	3038 produits 35 NM	The Ecological Council DTU Environment Danish Consumer Council	Cette BdD référence les produits de consommation courant (jouets, peinture, cosmétique, alimentation...) contenant des NM. Elle évalue le risque provoqué par les NM et identifie, pour chaque objet, le déchet qui est produit.	http://nanodb.dk/
Consumer Product Inventory	2005 Version révisée en 2013	Produits commercialisés contenant des NM venant de 622 entreprises dans 32 pays	1827 produits	Wilson Research center	Cette BDD est mise à jour en fonction des données transmises et des avancées des recherches. Des produits de différents pays y sont identifiés et classés en fonction de la sûreté de l'information, en 5 catégories allant de « sûr d'en contenir » à « NM suspectés mais non confirmés par le fabricant ». Leur travail de recensement montre qu'il est actuellement difficile de démontrer la présence, le type, et la quantité exacte des NMM. Le but de ce groupement de chercheur est d'informer un public aussi large que possible.	Project on Emerging Nanotechnologies (2013). Consumer Products Inventory. http://www.nanotechproject.org/cpi
InfoNano	2013	Produits alimentaires Classement par sûreté de la présence des nanos - par produit (marque - type de produit)	361 produits 3 NM	Association AGIR pour l'environnement	Consultable en ligne par tous Identification de la présence ou non des 3 NP suspectées : Le E171 ou dioxyde de titane ou TiO ₂ (colorant) • Le E172 ou oxyde de fer (colorant) • Le E551 ou dioxyde de silicium (antiagglomérant) Les particularités : elle met les produits dont les	https://infonyano.agirpourenvironnement.org/

Nom de la BDD	Date de création	Type de produits référencés contenant des NMM	Nombre de produits et/ou de NM	Organisme en charge de gérer la BdD	Particularités	Lien de la BdD
					nanoparticules ont été retirés. Les NP sont classés : identifiées (analysé en laboratoire : Laboratoire National de métrologie et d'Essais) / suspectés / existant avant	
R-nano	2014	Tous les produits contenant des NM et produits commercialisés/distribués en France, classé par NM Pas de marque de produits donné	Liste des NMM (type + tonnage annuel utilisé) et du secteur d'activité par déclarant mais pas les produits commercialisés	ANSES	La base de données R-nano est issue d'un recensement obligatoire, réalisé par les professionnels eux-mêmes. L'ANSES publie un rapport public annuel relatif aux données enregistrées sur la BdD en ligne où on peut trouver en annexe la liste des NMM.	https://www.ecologique-solidaire.gouv.fr/sites/default/files/2016-11%20-%20Rapport%20R-nano%202016.pdf
Catalogue des nanomatériaux dans les cosmétiques commercialisés sur le marché de l'UE	Juin 2017	Produits cosmétiques classés par NM	43 NM	Commission Européenne	Basé sur les déclarations faites sur la plateforme européenne, conformément à la réglementation EC n°1223/2009.	http://www.safenano.org/media/127231/nanocatalogue_06_2017_en.pdf
DANA Data and knowledge on Nanomaterials		Base de données sur les applications des principaux NM	26 NM	Karlsruhe Institute of Technology, Institute for Automation and Applied Informatics + un partenariat avec 9 autres universités	Projet regroupant des experts de différentes disciplines dont les travaux sont relatifs aux recherches sur la nanosécurité (toxicologie pour l'homme et l'environnement, biologie, physique, chimie et pharmacie) dans le but de mettre en place une base de données des connaissances (non biaisée, de qualité et à jour) pour permettre plus de transparence.	https://www.nanoobjects.info/en/nanoinfo/knowledge-base

Références bibliographiques

DGCIS (2012) Les réalités industrielles dans le domaine des nanomatériaux en France. Analyse de la réalité du poids des nanomatériaux dans la filière industrielle concernée, étude menée par D&CONSULTANTS pour le compte de la Direction générale de la compétitivité de l'industrie et des services, 31 p.

Dupuy J.P. (2003) Le risque inouï des nanotechnologies, L'Écologiste, n°10, juin 2003, p. 70-72.

Fuchs D. and Gzásó A. (2015) Why the public perception of risks is to be taken seriously: The special case of nanotechnology, NanoTrust Dossier, No. 042en, February 2015

HCSS (2008) Nanotechnology, Future Issue N.03, The Hague Centre For Strategic Studies, 19 p.

Heggelund L., Hansen S.F., Astrup T.F., Boldrin A. (2016) Semi-quantitative analysis of solid waste flows from nano-enabled consumer products in Europe, Denmark and the United Kingdom – Abundance, distribution and management, Waste Management, 56, pp. 584-592.

Kim Y. (2014) Nanowastes treatment in environmental media, Environmental Health and Toxicology, 29, 7 p.

Lacour S. (2008) Risques et responsabilité sociale de la recherche en nanosciences et nanotechnologies, *Qu'en est-il du droit de la recherche ?* Toulouse : Presses de l'Université Toulouse 1, Capitole, 2008

Perrier J. (2018) Les nanomatériaux dans l'alimentation, Quelques repères, accédé en mars 2018, disponible via :

<http://www.nanoresp.fr/wp-content/uploads/2015/10/Fiche-rep%C3%A8re-Nanoalim.pdf>

Sciences&Vie (2010) Nanotechnologies : La révolution invisible, Hors-Série numéro 253, Décembre 2010.

1.2 Une veille réglementaire pour y voir plus clair

1.2.1 Le cadre réglementaire d'utilisation des NMM en France et au sein de l'Union Européenne

Un rappel historique de la mise en place de contraintes réglementaires en lien avec la fabrication, l'utilisation et le devenir des nanomatériaux est dressé et corrélé avec l'essor industriel qui accompagne leur utilisation.

Le contexte réglementaire récent et les perspectives d'évolutions futures seront aussi évalués plus précisément sur la base des interviews d'experts juridiques, à développer dans la deuxième phase du projet.

L'utilisation des NMM est actuellement courante dans des secteurs d'activités variés (l'électronique, l'automobile, l'aéronautique, l'industrie spatiale, la défense, les communications, la chimie, les biotechnologies, l'industrie cosmétique et pharmaceutique, les matériaux de construction, la métallurgie, l'industrie textile, de l'énergie, etc.). De nombreux produits de la vie quotidienne en contiennent.

Le cadre réglementaire a été développé à la suite de leur utilisation, dans une optique de recensement, en vue de l'estimation de l'impact de ces NP sur la santé humaine et sur l'environnement. La démarche réglementaire ne vient donc pas dans un cadre pro-actif mais plutôt dans une optique d'encadrement et de maîtrise de l'utilisation des NMM (Syberg et Hansen, 2016).

Les NMM sont soumis aux réglementations auxquelles ils se réfèrent **par leur statut** (substance, déchets, etc.) ou **par leur présence dans un produit** (produit alimentaire, cosmétique, emballage, biocide, etc.).

La stratégie de la CE est de considérer la réglementation existante comme adéquate à la régulation des NMM, en apportant si nécessaire des adaptations vis-à-vis des spécificités. Ainsi de nombreuses réglementations abordent la problématique des NM.

En parallèle de l'adaptation des réglementations existantes, l'UE a établi deux mesures pour créer un cadre à l'utilisation des nanotechnologies : un code de conduite pour une recherche responsable sur les nanotechnologies et les nanosciences, et une recommandation de la définition de nanomatériaux dans le cadre réglementaire. (Justo-Hanani et Dayan, 2015).

L'industrie des nanotechnologies est une des industries les plus réglementées au sein de l'Union Européenne, et demeure plus encadrée que dans d'autres pays comme les Etats Unis par exemple. Les nanotechnologies représentent un enjeu tout particulier pour l'UE, qui investit énormément dans ce secteur. (Justo-Hanani et Dayan, 2015). En 2016, la Commission Européenne publie un rapport d'état des lieux de la filière des NMM et de la réglementation associée, où sont abordées les perspectives des futurs développements des NM et les enjeux de la réglementation environnementale. Ce rapport est intitulé « *Support for 3rd regulatory review on nanomaterials – environmental legislation* », et met à jour les données du précédent rapport publié en 2012. (Broomfield *et al.*, 2016). La suite du rapport fera régulièrement référence à cet ouvrage.

Les NMM sont très variés, possèdent des multitudes de propriétés, utilisés dans de nombreuses applications industrielles. C'est un secteur novateur, et très prometteur, qui évolue très rapidement.

Les principaux défis des instances de réglementation sont :

- De mesurer l'ampleur de l'utilisation des NMM ;
- De définir clairement le terme Nanomatériaux pour une utilisation dans les textes réglementaires ;
- De mettre en place des outils de régulation efficaces et économiquement viables ;
- D'estimer l'impact sur la santé humaine et sur l'environnement afin de le limiter.

La manière dont ces challenges sont relevés par la réglementation française et européennes sont abordé ci-après.

La première partie retrace le contexte de mise en place de la réglementation liée aux NMM initiée en France et dans l'Union Européenne notamment la volonté de recensement des autorités afin de déterminer et de quantifier l'ampleur de l'utilisation des NMM et les difficultés rencontrées liées à l'instauration de tels outils.

1.2.1.1. Le recensement des NMM via la réglementation française et en Europe

En 2010, en l'absence de réglementation européenne encadrant l'utilisation des NMM, le gouvernement français a fixé des objectifs nationaux au travers de la loi dite Grenelle II, n°2010-788 du 12 juillet 2010. Il s'agit :

- d'avoir une **meilleure connaissance des nanomatériaux**, à savoir leur identité, les quantités manipulées et les différents usages et domaines d'application ;
- d'obtenir leur **traçabilité** : depuis le fabricant ou l'importateur jusqu'au distributeur auprès du dernier utilisateur professionnel ;
- créer un rassemblement de connaissances sur les nanomatériaux en vue de **l'évaluation des risques** et de l'information du public.

À la suite de la loi Grenelle II, un chapitre concernant les « produits chimiques, biocides et substances à l'état nanoparticulaire » a été ajouté au code de l'environnement. Les NMM sont associés aux produits chimiques, les mêmes obligations de transparence concernant leur utilisation leur sont donc appliquées. Les autorités reconnaissent néanmoins leurs spécificités uniques, notamment concernant les risques pour la santé et l'environnement lié à l'exposition aux NMM.

Les fabricants, importateurs ou utilisateurs des substances doivent transmettre, à la demande de l'autorité administrative, « toutes les informations disponibles relatives aux dangers de ces substances et aux expositions auxquelles elles sont susceptibles de conduire, ou utiles à l'évaluation des risques sur la santé et l'environnement » (Code de l'environnement, art. L. 523-2). Ils doivent donc réaliser des enquêtes en amont et regrouper les informations, pour qu'elles soient disponibles en cas de demande (Billet, 2010).

Les articles L. 523-1 à L.523-3 du code de l'environnement, prévoient l'obligation de déclarer l'identité, les quantités et les usages des substances à l'état nanoparticulaire produites, distribuées ou importées en France (Radisson, 2012). Ces objectifs seront réalisés par le développement d'outils et d'un cadre réglementaire développé ci-après.

Depuis 2013, les producteurs, les distributeurs, fabricants et utilisateurs professionnels français s'identifient et identifient leurs produits contenant des nanoparticules sur la **plateforme en ligne R-Nano** (ANSES, 2017). La déclaration est faite annuellement, avant le 1^{er} mai de chaque année. Les statuts de l'importateur, du distributeur, du fabricant ou de l'utilisateur professionnel sont définis dans le décret du 17 février 2012. Toute la chaîne de production (de la fabrication à la distribution) des NMM est concernée, dans l'ensemble des secteurs d'activité. En effet, chaque professionnel déclare l'identité, les quantités et les usages de ces substances, mais également l'identité des utilisateurs professionnels à qui les NMM ont cédés à titre onéreux ou gratuit. L'ANSES, Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail, est en charge du recensement sur la plateforme R-Nano.

Deux textes d'application précisent le dispositif : le décret n°2012-232 du 17 février 2012 relatif à la déclaration annuelle des substances à l'état nanoparticulaire précise le champ de la déclaration ; l'arrêté du 6 août 2012 relatif au contenu et aux conditions de présentation de la déclaration annuelle des substances à l'état nanoparticulaire précise les informations à déclarer.

Le Décret n° 2012-232 du 17 février 2012 relatif à la déclaration annuelle des substances à l'état nanoparticulaire pris en application de l'article L. 523-4 du code de l'environnement :

- Précise les **définitions principales** (importateur, distributeur, fabricant, utilisateur professionnel, etc.).
- Définit les conditions ainsi que la **limite en masse** de nanoparticules au-delà de laquelle la déclaration est obligatoire (limite basée sur la réglementation REACH) « Art. R. 523-13.- Chaque fabricant, importateur et distributeur d'une substance à l'état nanoparticulaire, en l'état ou contenue dans un mélange sans y être liée, ou de matériaux destinés à rejeter cette substance dans des conditions normales ou raisonnablement prévisibles d'utilisation

effectuent la déclaration exigée à l'article L. 523-1 dès lors qu'il produit, importe ou distribue **au moins 100 grammes par an de cette substance** ».

- Définit la **date limite de déclaration** : au 1er mai de chaque année.
- Précise les **conditions particulières**, notamment pour les projets de recherche, qui sont exemptés de déclaration des quantités et de la nature des NMM.
- **Affecte la gestion des informations à l'ANSES** : « L. 523-1. La gestion des déclarations et des données qu'elles contiennent est confiée à l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail ».
- Donne la **possibilité de dérogation** de déclaration via de demande de déclaration auprès du ministère de la défense.
- Rappelle les **sanctions prévues** par le Code de l'environnement dans l'article R. 523-21 en cas de non enregistrement : « lorsqu'un fabricant, un importateur ou un distributeur n'a pas transmis la déclaration prévue à l'article L. 523-1 à l'échéance prévue par l'article R. 523-13 ou lorsque les informations demandées à un déclarant en application de l'article R. 523-16 ou celles demandées à un fabricant, un importateur ou un utilisateur en application de l'article R. 523-17 ne sont pas transmises aux échéances prévues par ces deux articles, le ministre chargé de l'Environnement peut ordonner le paiement d'une amende au plus égale à 3 000 euros et une astreinte journalière de 300 euros courant à partir du jour de la décision la fixant et jusqu'à la satisfaction de l'obligation. » (Kiefer et Franco, 2017).

Lors de la 1^{ère} année de déclaration, le rapport de 2014 basé sur les données de 2013 dénombrait 930 déclarants pour 3 400 déclarations et près de 500 000 tonnes de substances déclarées (Forum NanoResp, 2013). En 2017, 1 391 entités françaises ont effectué au moins une déclaration, contre 1 516 en 2016 (R-Nano, 2017) et près de 75 % des entités déclarantes en 2017 ont déjà réalisé des déclarations lors des deux années précédentes. Ces 1 391 entités françaises, représentent au total 1 724 établissements manipulant des nanomatériaux sur le territoire national. La majorité des déclarations sont réalisées par des entités françaises. Le nombre de déclarations soumises en 2017 est en diminution, comme le montre le tableau et la figure ci-dessous.

Tableau 5. Nombres de déclarations, de déclarants et tonnage de NMM déclarés sur la plateforme R-nano (adapté du rapport R-Nano,2017)

	2013	2014	2015	2016	2017
Déclarants	930	1 490	1 518	1 516	1 391
Déclarations	3 400	10 417	14 583	14 016	10 308
Tonnes	500 000	397 131	415 774	475 766	424 323

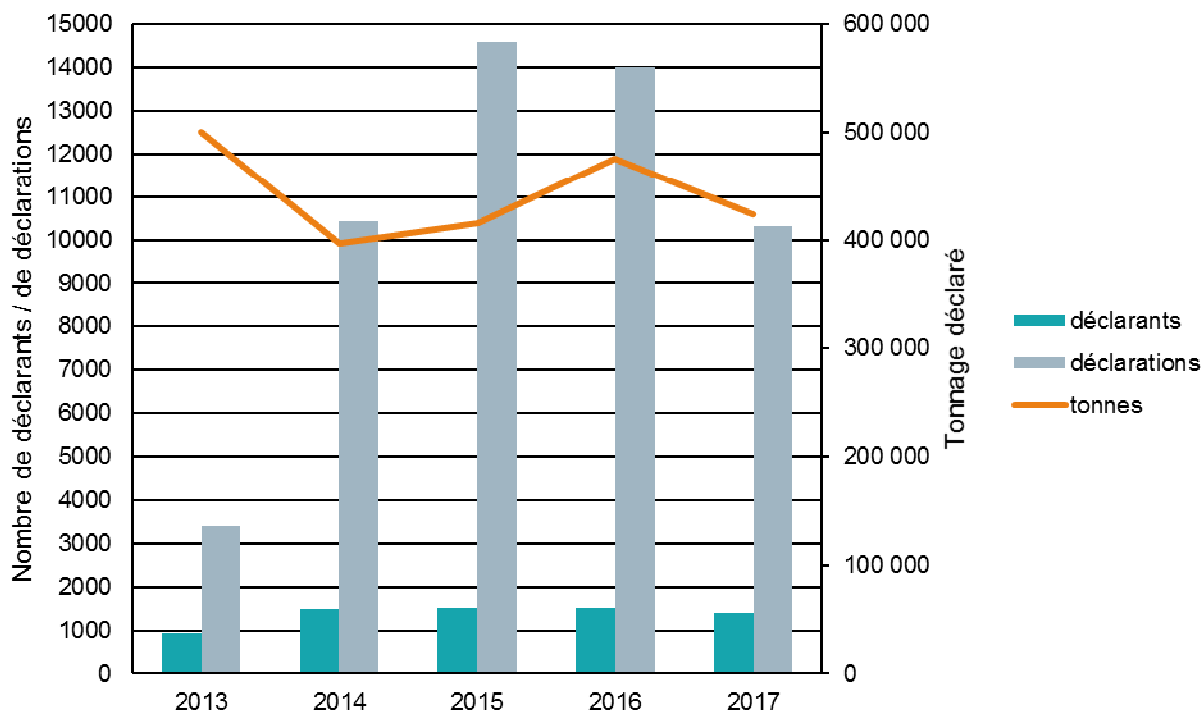


Figure 5. Nombres de déclarations, de déclarants et tonnage de NMM déclarés sur la plateforme R-nano (adapté du rapport R-Nano, 2017)

Dans le rapport R-Nano, une baisse de 27% de déclarations faites par des entités françaises est répertoriée. En 2017, plus de la moitié des déclarants sont des distributeurs (près de 65%) et ils réalisent 93 % des déclarations. (R-Nano, 2017).

Le schéma ci-dessous présente les informations demandées sur R-Nano pour chaque acteur de la chaîne de production. A chaque déclaration, est attaché un numéro de déclaration unique qui est transmis en aval de la chaîne d’approvisionnement (Keifer et Franco, 2017).

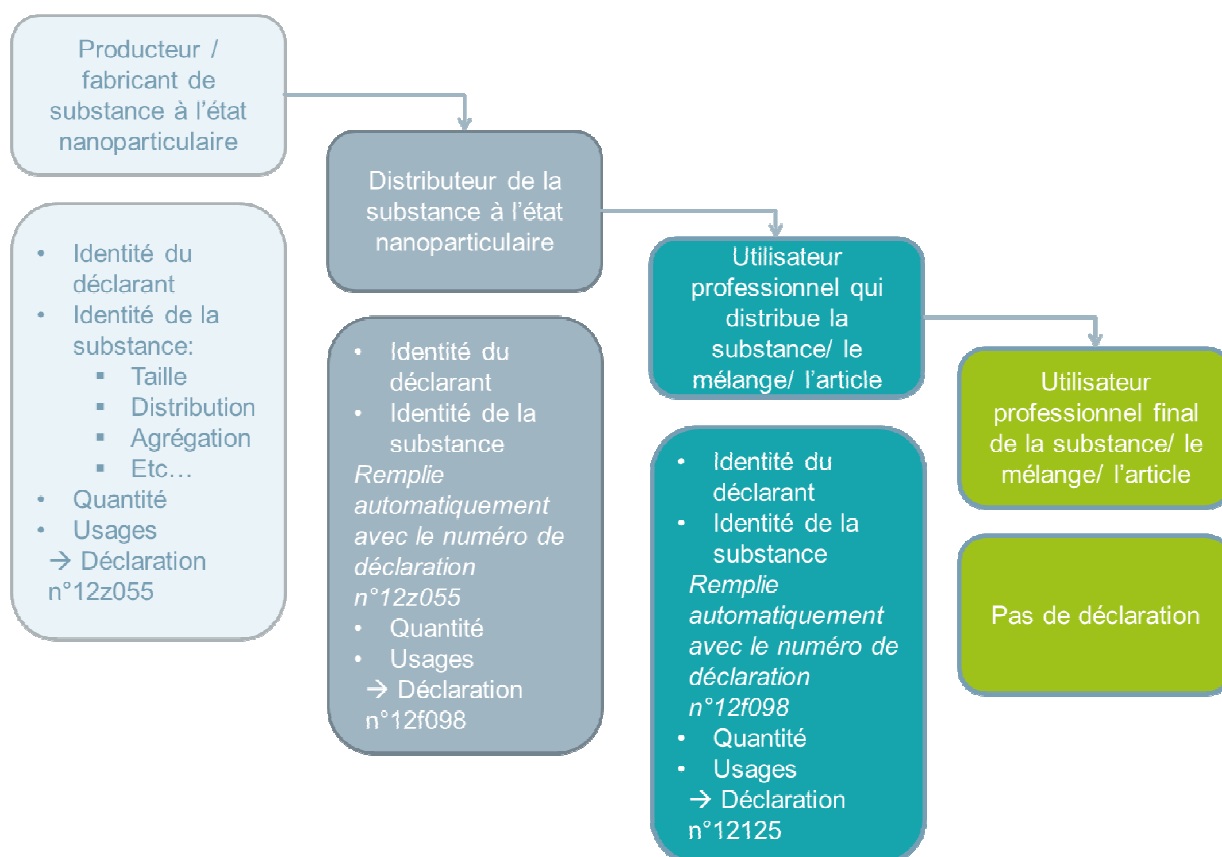


Figure 6. Déclarants sur le site R-Nano (Keifer et Franco, 2017)

Les NMM doivent être inscrits selon le numéro CAS (*Chemical Abstracts Service*). Or, en 2017, seulement 76,3 % des NMM ont été déclarées par leur numéro CAS (R-Nano, 2017). Ce manque d'homogénéité complexifie la lecture des informations et rend les données moins digestes. Cependant ce chiffre est à nuancer car en 2016, seulement 53,3 % des NMM déclarés l'avaient été sous le numéro CAS. Une amélioration de l'homogénéisation est observée. De plus, ce numéro CAS est issu du règlement européen REACH qui concerne la déclaration des substances chimiques, mais qui n'est pas totalement adapté au cas des NMM. La réglementation REACH et le statut de NMM sont développés plus loin (cf. 1.2.1.2).

Sur la base des données enregistrées dans la BDD R-Nano, l'ANSES publie un rapport annuel afin d'avertir l'opinion publique. Le rapport pour le grand public est disponible sur le site R-Nano. Cette transmission d'information au grand public est encadrée par l'article L. 521-7 du code de l'environnement. Les rapports sont prévus 6 mois après la date limite d'enregistrement des déclarations de NM et contiennent l'identité des substances déclarées et leurs usages (Rapport R-Nano, 2017).

Un autre rapport plus précis, plus détaillé et qui précise notamment la liste des déclarants, est à disposition des organismes listés dans le décret n°2012-233 du 17 février 2012 :

- l'Agence française de sécurité du médicament et des produits de santé (ANSM) ;
- l'Institut national de veille sanitaire (InVS) ;
- l'Institut national de recherche et de sécurité (INRS) ;
- l'Institut national de l'environnement industriel et des risques (Ineris) ;
- les organismes chargés de la toxicovigilance mentionnés à l'article L. 1341-1 du code de la santé publique ;
- les observatoires régionaux des déchets (seulement depuis 2017, cf. le décret n° 2017-765 du 4 mai 2017, relatif à la mise à disposition des informations obtenues en application des articles L. 523-1 et L. 523-2 du code de l'environnement).

Les observatoires régionaux des déchets ont accès à ces informations afin de mieux connaître et protéger contre l'exposition aux nanoparticules lors de la fin de vie des produits (Laperche, 2017).

Depuis 2013, la mise en place de ces mesures a connu certaines difficultés. Premièrement, la limite massique fixée par la réglementation, au-delà de laquelle la déclaration est obligatoire, est difficile à évaluer. Cette limite concerne uniquement la masse des NMM, or les NMM sont souvent en suspension, contenues dans des matrices liquides ou des solides. Dans ces conditions, il semble légitime de se demander si les données référencées sont bien uniquement les masses des nanomatériaux ou celles des produits contenant ces nanomatériaux, c'est-à-dire des masses pures ou des masses en suspension. La véracité de l'information reposant sur le déclarant seul (les importateurs, distributeurs, fabricants ou utilisateurs professionnels), il est difficile de vérifier leur exactitude (Forum NanoResp, 2013). De plus, on remarque que certaines données sont manquantes dans la chaîne de distribution. Par exemple, lors de la déclaration, certaines quantités ne sont pas renseignées, comme illustré ci-dessous (R-Nano, 2017) :

« Seules 40 % des déclarations réalisées par des distributeurs renseignent des quantités. [...] Par rapport aux déclarations qui ne contiennent pas d'informations sur les quantités distribuées, les justifications fournies par les déclarants sont citées ci-dessous par ordre d'occurrence :

- *Information indisponible : substance/mélange/article importé(e) : information non communiquée par le fournisseur ;*
- *Information indisponible : le fournisseur n'a pas transmis son n° de déclaration et information non connue par le déclarant ;*
- *Information indisponible : résultats en attente ;*
- *Information indisponible. »*

La procédure a pris en compte le problème de transmission de l'information entre les différents acteurs : les données doivent être demandées, et une preuve de demande doit être transmise. Cependant, comme souligné lors d'une réunion NanoResp, les difficultés observées pour obtenir les informations sont dues à une réglementation inadaptée au contexte d'utilisation des NMM et une sous-estimation de la complexité des chaînes de valeur et du nombre d'intermédiaires (Forum NanoResp, 2013). Un autre exemple illustrant les difficultés à maîtriser l'ensemble des maillons de la chaîne de production est celui de Décathlon. Cette enseigne fait le choix de développer des technologies sans avoir recours aux nanotechnologies. Cependant, ils ne peuvent pas se revendiquer « sans nano » à cause de la complexité de la maîtrise de l'ensemble de la chaîne logistique de production (Forum NanoResp, 2017).

Le manque de données peut être issu d'une autre contrainte : la réglementation est spécifique à la France alors même que la problématique est mondiale. Que faire quand le fournisseur provient d'un pays hors de la France où cette réglementation n'est pas appliquée ? Comment obtenir les informations nécessaires ? Ce mode de recensement apporte également des doutes sur les usages réels et le manque de déclaration des produits finis (non obligatoire). Aucun moyen de vérification, de leur exactitude, n'est actuellement possible.

Ces différentes limites montrent que, la base de données R-Nano ne semble pas être un outil adapté pour obtenir une traçabilité fiable afin d'évaluer les potentiels risques liés aux NMM. Les données recueillies permettent de reporter la multitude d'applications industrielles déjà existantes sur le territoire français. Cet outil dresse par ailleurs un état des lieux du secteur des NMM en France, permet de comprendre l'importance des enjeux liés au développement des nanomatériaux, incite à développer des mesures de prévention et surtout développer une collaboration en dehors de la France. On note que toutes les difficultés évoquées ci-dessus sont similaires à celles rencontrées par la Commission Européenne, pour la déclaration des NMM des produits cosmétiques commercialisés au sein de l'UE, sur le portail de Notification des Produits Cosmétiques. La ***BDD issue du référencement des produits des cosmétiques référence des NMM mais ne garantit pas qu'ils ne soient pas interdits*** (SafeNano, 2016).

Ce cadre réglementaire français "précurseur", peut toutefois être vu par les industriels comme un frein au développement. Les entreprises se voient fixer des limites et doivent allouer des ressources pour réaliser les déclarations, alors même que leurs concurrents et collaborateurs étrangers ne sont pas soumis à ces contraintes. De plus la déclaration publique soulève la question du secret professionnel.

Les déclarants ont le droit de demander la confidentialité pour certaines substances (cf. Code de l'environnement : Article L521-7 secret industriel et déclaration).

À la suite de la mise en place de R-nano en France, d'autres pays de l'UE et de l'espace économique européen ont introduit un registre des NMM : la Norvège (en 2013), le Danemark (en 2014) et la Belgique (en 2016). Ces enregistrements concernent les professionnels (importateur, producteur et/ou distributeur B2B) et sont obligatoires. Les spécificités de ces registres sont développées ci-après.

En Norvège, depuis 2013, l'agence publique nationale du climat et de la pollution demande, lors de l'enregistrement annuel des produits chimiques dangereux, l'identification des substances à l'état nanoparticulaire contenues dans les produits chimiques dangereux au sein du registre (Norwegian environment agency, 2017). La limite en masse, au-delà de laquelle la déclaration est obligatoire, est de 100 kg par an de produit chimique dangereux fabriqués ou importés, avec notification de la présence, le type et la fonction des NMM, si ceux-ci en contiennent (ChemSafetyPRO, 2018).

Le Danemark a créé un registre des mélanges et des produits contenant des NMM, en 2014, pour les importateurs et les producteurs (les distributeurs des professionnels ne sont pas concernés contrairement au registre R-Nano français). Cet enregistrement annuel obligatoire a été créé notamment à la demande du Conseil écologique Danois, auprès du gouvernement. L'enregistrement est réalisé en ligne, et les données sont confidentielles (Danish Environmental Protection Agency, 2018). Cette déclaration concerne les mélanges ou articles à destination du grand public contenant ou « relarguant » des nanomatériaux (contrairement au registre R-Nano qui ne prend en compte que les NMM) (R-Nano, 2017). La définition de NMM se base sur la recommandation de la CE de 2011. A noter que ce registre exclut de nombreux produits (la nourriture et les matériaux en contact avec les denrées alimentaires, le matériel médical et les médicaments, les cosmétiques, les pesticides, les documents imprimés comme les journaux et étiquettes dont l'encre peut contenir des NMM, les textiles contenant des NMM utilisés comme colorants ou dans les teintures, les peintures, agents de conservation du bois, colles utilisant des pigments nanométriques comme colorants uniquement, les articles de caoutchouc utilisant du noir de carbone ou du dioxyde de silicium, les déchets). Ces exemptions sont dues à une demande des ministères danois et de l'industrie chimique qui considèrent que ces produits sont déjà couverts par la réglementation européenne. L'agence de protection de l'environnement du Danemark a publié en 2015 un rapport sur les limites fixées et les contraintes d'enregistrement probable des entreprises liées au registre « Nanoproductregister » (Danish Environmental Protection Agency, 2015). De la même manière qu'en France, cet enregistrement a eu des difficultés à se mettre en place. En 2015, seulement 8 entreprises ont réalisé la déclaration (VeilleNano, 2016).

Depuis le 1^{er} janvier 2016 en Belgique, les entreprises ont l'obligation d'enregistrer toute nouvelle substance manufacturée à l'état nanoparticulaire avant sa mise sur le marché. D'après un Arrêté Royal du 27 mai 2014, les NMM déjà commercialisés sur le marché belge devaient être enregistrés pour le 1^{er} janvier 2016 (CCI Hainaut, 2015). Avant le 1^{er} janvier 2017, l'obligation d'enregistrement concernait les mélanges qui contiennent des substances manufacturées à l'état nanoparticulaire et qui sont déjà sur le marché. La gestion du registre est réalisée par le Service Public Fédéral Santé publique, Sécurité de la Chaîne alimentaire et Environnement. Un rapport a été publié en 2017 et est disponible sur le site du Service public Fédéral de la Santé publique, Sécurité de la Chaîne alimentaire et Environnement. Le terme de NMM est défini en se basant sur la Recommandation de la CE de 2011. La limite en masse de déclaration est de 100 grammes par an de substances manufacturées à l'état nanoparticulaire (Service Public Fédéral Santé publique, Sécurité de la Chaîne alimentaire et Environnement, 2018). La déclaration est réalisée avant la mise sur le marché contrairement à la déclaration annuelle française, qui concerne ce qui est déjà sur le marché. Les sanctions prévues en cas de non enregistrement sont plus importantes en Belgique qu'en France. La déclaration ne concerne pas les biocides, les médicaments, la nourriture et les matériaux en contact avec les denrées alimentaires, les pigments / peintures, les auxiliaires technologiques et autres produits pouvant être utilisés pour la transformation d'ingrédients d'origine agricole (VeilleNano, 2018).

Au niveau de l'UE, en 2016, la Commission Européenne a acté la mise en place d'un observatoire européen des NMM, mis en place en juin 2017 et porté par l'ECHA. Cet observatoire est créé dans le but de donner un accès aux informations sur les NMM mis sur le marché de l'UE (R-Nano, 2017).

Le tableau ci-après résume les caractéristiques des différents registres existants dans les pays de l'UE et de l'espace économique européen.

Tableau 6. Caractéristiques des différents registres existants dans les pays de l'UE et de l'espace économique européen

Pays du registre	Nom	Date de création	Acteurs concernés par l'enregistrement	Informations à enregistrer	Seuil massique de déclaration	Conditions de déclaration / substances déclarées
France	R-Nano	2013	Importateurs et producteurs et distributeurs (B2B)	Identité de celui qui enregistre ; Identité de la substance (nom, taille, état, etc.) ; Quantité et usage ; Identité des utilisateurs professionnels.	100 g/an de NMM	Déclaration des substances à l'état nanoparticulaire.
Norvège	Product register (registre officiel des produits chimiques dangereux)	2013	Importateurs et producteurs	Identité de celui qui enregistre ; Nom du produit et composition ; Composition, identité, et fonction des NMM ; Quantité.	Déclaration obligatoire au-delà de 100 kg par an de produit chimique dangereux + notification si celui-ci contient des NMM.	Au sein du registre des produits chimiques dangereux, l'agence nationale du climat et de la pollution Norvégienne demande d'identifier les substances à l'état nanoparticulaire contenus dans les produits chimiques dangereux.
Danemark	NanoProdukt register	2014	Importateurs et producteurs	Identité de celui qui enregistre ; Description du produit et composition ; Identité et usage des NMM ; Quantité ; Les liens entre le fabricant ou l'importateur et ses distributeurs ou les utilisateurs.	Pas de limite connue.	Déclaration de mélanges ou articles à destination du grand public contenant ou « relarguant » des nanomatériaux. Sont exclus : nourriture et matériaux en contact avec les denrées alimentaires, matériel médical et médicaments, cosmétiques, pesticides, documents imprimés comme les journaux et étiquettes dont l'encre peut contenir des NMM, textiles contenant des NMM utilisés comme colorants ou dans les teintures, peintures, agents de conservation du bois, colles utilisant des pigments nanométriques comme colorants uniquement, articles de caoutchouc utilisant du noir de carbone ou du dioxyde de silicium, déchets.
Belgique	Nano-Registry	2016	Importateurs et producteurs et distributeurs (B2B)	Identité de celui qui enregistre ; Identité de la substance (nom, taille, état, etc.) ; Quantité et usage ; Identité des utilisateurs professionnels.	100 g/an de NMM.	Produits contenant des NMM sauf : Biocides, médicaments, nourriture et matériaux en contact avec les denrées alimentaires, pigments / peintures.

1.2.1.2. Les NMM via la réglementation Européenne – adaptation de REACH et CLP

La Commission Européenne considère de manière juridique les NMM en tant que substance, comme l'entend la réglementation REACH (Langlais, 2014), à savoir : « *élément chimique et ses composés à l'état naturel ou obtenus par un processus de fabrication, y compris tout additif nécessaire pour en préserver la stabilité et toute impureté résultant du processus mis en œuvre, mais à l'exclusion de tout solvant qui peut être séparé sans affecter la stabilité de la substance ou modifier sa composition (article 3-1)* ». Qualifier juridiquement les NMM de substances, les contraint à un ensemble de dispositifs juridiques existants, notamment ceux prévus dans la réglementation REACH.

En effet, en 2012, la Commission Européenne juge dans une « Communication de la commission au parlement européen, au conseil et au comité économique et social européen - Deuxième examen réglementaire relatif aux nanomatériaux » que « *le règlement REACH offre le meilleur cadre possible pour la gestion des risques liés aux nanomatériaux, que ces derniers soient présents dans des substances ou des mélanges* » (Langlais, 2014 ; Communication de la commission au parlement européen, 2012).

La réglementation REACH impose aux importateurs et aux fabricants de déclarer les substances produites et commercialisées et de garantir la sécurité de ces substances sur la santé humaine et sur l'environnement, en identifiant les risques et en indiquant le mode de gestion de ces derniers. Cet enregistrement réalisé auprès de l'ECHA est obligatoire à partir d'une tonne par an de fabrication ou d'importation par substance et par déclarant. Les enregistrements des substances chimiques utilisées au sein de l'UE sont gérés par l'ECHA, l'agence européenne des produits chimiques.

Le règlement dit CLP, Classification Labelling and Packaging, quant à lui, fait référence au règlement n°1272/2008 du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, qui est appliqué à tous les Etats membres de l'UE et à tous les secteurs industriels. Il oblige les fabricants, les importateurs et les utilisateurs de substances ou de mélanges à classer, à étiqueter et à emballer les produits chimiques dangereux de manière appropriée avant leur mise sur le marché (ECHA, 2018a).

Le règlement CLP a pour but de permettre la classification comme substance ou mélange dangereux, toute substance ou mélange présentant des propriétés qui conduisent à le définir comme tel. Certains NMM en font partie (causant des dysfonctionnements respiratoires ou étant CMR). A noter que certaines particules ne sont pas CMR sous forme macro mais le sont sous forme nano.

En 2012, un groupe de travail appelé ECHA-NMWG, a été formé par l'ECHA pour analyser les méthodes d'adaptation des processus REACH et CLP et apporter des recommandations. L'ECHA a rédigé un guide technique pour aider les producteurs et utilisateurs dans les démarches pour enregistrer les NMM conformément aux règlements REACH et CLP (ECHA, 2016) Un webinar est également disponible sur le site internet de l'ECHA.

L'adaptation de REACH a été initiée à partir de 2008, à la suite d'une publication du SHENIHR de rapports soulignant les insuffisances de REACH dans la maîtrise des risques liés aux NMM. Le règlement 987/2008/CE du 8 octobre 2008 modifiant les annexes IV et V de la réglementation REACH a été adopté. L'abaissement du seuil de déclaration demandé par le SHENIHR n'a cependant pas été retenu (Langlais, 2014)

En 2013, la Commission Européenne a lancé une consultation concernant le statut des nanomatériaux dans les règlements REACH et CLP. Cette consultation abordait les points suivants : un scénario de référence d'application des NM, des bonnes pratiques pour l'instauration d'un système de suivi national, une approche structurée de la collecte de données à travers un observatoire des nanomatériaux, la création d'un registre européen des nanomatériaux avec un enregistrement annuel en fonction de la substance ou en fonction de l'utilisation. (Laperche, 2018).

En 2014, un groupement d'ONG Européennes a rédigé une lettre à l'attention des instances Européennes, listant les propositions concernant la réglementation des NMM : « *European NGOs position paper on the Regulation of nanomaterials* » (BEUC, 2014). Ce document dénonce le manque de prise en compte au sein des lois de l'UE, des spécificités des substances sous forme nano, dont les propriétés sont très différentes des formes macro et microscopique. Il est demandé d'établir un statut particulier notamment au sein de REACH et de la CLP, et également d'évaluer les risques pour l'Homme et l'environnement. Une nouvelle définition du terme nanomatériau est également

demandée. Au sein de REACH ou de CLP, peu de NMM ont été répertoriées. Par exemple, en 2014, BEUC rappelle que seulement 9 substances ont été enregistrées en tant que NM, et les informations transmises étaient insuffisantes pour en estimer le risque sanitaire.

Langlais (2014) recommande que l'adaptation aux NMM soit être réalisée au fur et à mesure des avancées et par modification des annexes du règlement REACH. L'ANSES préconise d'adapter REACH spécifiquement pour les nanomatériaux, sous forme d'un nano-REACH (ANSES, 2014).

Les industriels considèrent que cette mesure n'est pas nécessaire. Une journaliste de *l'Usine nouvelle* interview des représentants des industries : « *Sur les 279 substances identifiées par le système français comme des nanomatériaux, le déploiement de REACH est en cours et s'achèvera en 2018 comme pour toutes les autres substances, précise Sonia Benacquista. Or, selon notre projection, plus de 90 % d'entre eux seront enregistrés dans REACH ! Attention, prévient-elle, si on va trop loin dans la réglementation, cela pourrait nuire aux capacités de compétitivité et d'innovation européenne. C'est pour cela qu'il y a ce seuil d'une tonne par an dans REACH. Et Philippe Gœbel, le Président de l'UIC prévient : Nous sommes européens, il y a une réglementation, appliquons-la sans sur-transposition* » (Fleitour, 2014).

Dans une publication « Prosafe White paper » financée par l'Union Européenne, la législation actuelle, notamment concernant la gestion du risque associé aux NMM, est considérée comme insuffisante pour une gestion efficace et efficiente. En prenant exemple sur le manque de définition de NMM dans la réglementation REACH, ils montrent que les obligations ne sont pas comprises, portent à confusion et mènent à des controverses concernant les informations qui doivent être réellement déclarées. Il est indispensable d'inclure une définition légale des NMM dans REACH, ainsi que des documents d'aide pour donner des méthodes claires afin de déterminer si le matériau est considéré comme un NMM, doivent être mis en place.

De plus, le mode de renseignement des substances chimiques n'est pas adéquat pour prendre en compte les caractéristiques des NMM notamment : la taille, la forme, la surface et les propriétés, qui sont des facteurs indispensables pour déterminer le caractère dangereux ou non des NM (van Teunenbroek *et al.*, 2017). De plus, ces informations devraient être requises lors de l'enregistrement, afin de faciliter l'étude des risques. Cette catégorisation morphologique devrait s'aligner sur ce qui a été développé par l'IOS et les propositions de l'OCDE. Cela permettrait également d'utiliser le « regroupement de substances et des références croisées », une approche employée pour compléter des données manquantes en vue des enregistrements présentés au titre de REACH, pour faciliter l'analyse des risques (van Teunenbroek *et al.*, 2017). Cette approche utilise des informations pertinentes sur des substances analogues, dites substances sources, afin de prévoir les propriétés de substances dites cibles (ECHA, 2018b).

Il semble également indispensable de trouver des méthodes de détermination des risques plus rapides et moins coûteuses.

Pour aider les industriels à caractériser les nanomatériaux selon la recommandation de la définition de 2011, la Commission Européenne a lancé un programme de recherche appelé NanoDefine. Ce projet a abouti à la création d'un outil NanoDefiner e-tool (cf. 1.3).

Le projet Nanomet est également lancé en France pour développer des méthodes de mesure de référence (Laperche, 2018).

La publication "ProSafe White Paper" développe des recommandations pour les Instances européennes, pour les responsables politiques et les régulateurs, afin notamment d'adapter la réglementation REACH aux NMM. Elles sont issues des recherches menées lors des projets "FP7 NANoREG" et "H2020 ProSafe project", aussi appelés "N1P", sur l'évaluation critique des méthodes d'évaluation pour tester et évaluer le risque dans le cadre de la réglementation REACH (ProSafe, 2018).

En avril 2018, les États membres de l'UE ont validé une proposition de la CE pour adapter les annexes de REACH afin de prendre en compte les nanomatériaux de manière explicite. Le texte souligne que les nanomatériaux ont des profils toxicologiques et d'exposition spécifiques qui nécessitent une évaluation des risques et des mesures de gestion des risques spécifiques (Laperche, 2018). Lors de l'enregistrement annuel obligatoire des substances chimiques, plus d'informations sur les substances à l'état de nanomatériaux seront requis : quantités, caractéristiques, utilisations,

instructions quant à leur manipulation, risques potentiels pour la santé humaine et l'environnement, méthodes de contrôle des risques (VeilleNano, 2018e).

Le 3 décembre 2018, la Commission Européenne a adopté la révision des annexes de REACH. L'amendement présente explicitement les informations à apporter dans les dossiers d'enregistrement pour pouvoir mettre sur le marché des substances dans la forme nanométrique. L'entrée en vigueur est prévue pour le 1^{er} janvier 2020 (ECHA, 2018d).

Les déclarants de REACH devront systématiquement évaluer les propriétés dangereuses des NMM, comment les utiliser de manière sûre et quels risques ils peuvent présenter pour la santé et l'environnement. Ce changement permettra aux autorités de l'UE d'identifier si des mesures supplémentaires sont nécessaires concernant la gestion des risques. Les nanoformes des substances sont définies par rapport à la recommandation de la CE sur la définition du terme nanomatériau (ECHA, 2018d).

Ces avancées ont également soulevé la question de la révision de la recommandation de 2011 relative à la définition des nanomatériaux. Le processus devait être lancée après les élections européennes et la consultation publique, afin d'être achevé pour l'échéance du 1^{er} janvier 2020 (Laperche, 2018).

1.2.1.3. La réglementation des NMM dans les produits de consommation quotidienne

Au niveau de l'Union Européenne, la présence de NMM est soumise à une obligation de marquage pour : les produits cosmétiques, les produits biocides et les denrées alimentaires. Cette obligation est entrée en application le 11 juillet 2013 pour les cosmétiques, le 1^{er} septembre 2013 pour les biocides et le 13 décembre 2014 pour les denrées alimentaires (Veillenano, 2018a).

L'obligation d'étiquetage sur les denrées alimentaires

L'utilisation de nanomatériaux au sein des denrées alimentaires est actuellement répandue. Les NMM utilisés au sein des aliments sont utilisés entre autres comme :

- Nano-capsules :
 - pour permettre d'augmenter la biodisponibilité et l'absorption des nutriments par l'organisme ;
 - contenant des exhausteurs de goût et des molécules aromatiques ;
 - contenant des polysaccharides (agents gélifiants et épaississants) ;
 - contenant des minéraux et des vitamines (Bumbudsanpharoke et Ko, 2015) ;
- Anti-agglomérant (comme le SiO₂, composé d'une part de particules sous forme micro et sous forme nano) ;
- Colorant (comme le TiO₂ composé également d'une part de particules sous forme micro et une autre sous forme nano) (Agir pour l'environnement, 2016).

Depuis le 13 décembre 2014, le règlement n°1169/2011 dit INCO (Information du Consommateur), publié au JOUE le 22 novembre 2011, vise à mieux informer le consommateur sur la composition des produits alimentaires, dont la présence de ces NMM. Globalement, il « *concerne l'information du consommateur sur les denrées alimentaires. [...] Le Règlement INCO actualise, simplifie et clarifie l'étiquetage des denrées alimentaires commercialisées dans l'Union Européenne* » (DGCCRF, 2015). Plus spécifiquement, l'étiquetage des NMM dans la liste des ingrédients est obligatoire. De même manière que pour la réglementation des cosmétiques, le nom de l'ingrédient doit être suivi du terme nano entre crochets sur l'étiquette.

Le règlement maintient les dispositions antérieures contenues dans la directive n°2000/13 du 20 mars 2000 (codifiées dans le code de la consommation aux articles R 112-1 à R 112-31) en les complétant. Cette réglementation européenne est directement applicable à l'ensemble des pays membres. Au sein de ce règlement INCO, on trouve la définition de nanomatériaux manufacturés : « *matériau produit intentionnellement présentant une ou plusieurs dimensions de l'ordre de 100 nm ou moins, ou composé de parties fonctionnelles distinctes, soit internes, soit à la surface, dont beaucoup ont une ou plusieurs dimensions de l'ordre de 100 nm ou moins, y compris des structures, des agglomérats ou des agrégats qui peuvent avoir une taille supérieure à 100 nm mais qui conservent des propriétés typiques de la nanoéchelle* ».

En 2017, l'Arrêté du 5 mai 2017 fixant les conditions d'étiquetage des nanomatériaux manufacturés dans les denrées alimentaires, est publié, et rappelle les conditions d'application de la réglementation INCO. Cet arrêté était non nécessaire, puisque le règlement européen s'applique directement à l'ensemble des pays membres, mais le gouvernement a jugé nécessaire de rappeler cette obligation réglementaire, aux vues de sa faible application (Veillenano, 2017). En suivant à la lettre la définition de la Recommandation citée ci-dessus de 2011, le TiO₂, Dioxine de titane, additif alimentaire E171, contenu dans les produits alimentaires et les cosmétiques est souvent considéré comme non concerné par l'obligation d'étiquetage. En effet, l'E171 est composé de micro et nano particules, ces dernières étant généralement présentes à moins de 50%, l'obligation d'étiquetage ne s'applique pas.

Le règlement INCO caractérise les NMM comme des « nouveaux aliments ». Dans ce cadre, ils sont donc soumis à ce règlement relatif aux nouveaux aliments (UE) N° 2015/2283. La réglementation relative aux nouveaux aliments présente les conditions pour lesquelles la nourriture, des vitamines, des minéraux ou d'autres substances contenant des NMM est un nouvel aliment, et définit le terme de NM manufacturés. Ce règlement, relatif aux nouveaux aliments, impose que l'Autorité Européenne de Sécurité des Aliments, AESA, veille à ce que des « *méthodes d'essai les plus récentes sont employées pour évaluer leur sécurité* » avant d'autoriser la mise sur le marché des produits. En effet, les candidats à l'autorisation doivent soumettre une explication de la méthode scientifique utilisée et appropriée aux NMM si les nouveaux aliments en sont. Si nécessaire, ils doivent fournir des explications concernant les adaptations et les ajustements qui ont été faits pour répondre aux spécificités de ces matériaux.

Le référencement des produits contenant les NMM montre un nombre non négligeable de compléments alimentaires répertoriés comme contenant des NMM (cf. 1.1.2).

Dans l'alimentation, un des textes également concernés par la présence de NMM est le règlement (CE) N° 1333/2008 du parlement européen et du conseil du 16 décembre 2008 sur les additifs alimentaires. Un des points importants de cette réglementation est qu'elle considère que la taille des NM peut modifier les propriétés de la particule, donc ses spécificités et donc les risques associés. « *Un additif alimentaire déjà autorisé en vertu du présent règlement et préparé au moyen de méthodes de fabrication ou de matières premières sensiblement différentes de celles visées dans l'évaluation de risques de l'Autorité ou différentes de celles prévues par les spécifications doit être soumis par l'Autorité à une évaluation. Par « sensiblement différentes », on pourrait entendre entre autres [...] une modification de la taille des particules, y compris l'utilisation des nanotechnologies.* »

Cette réglementation oblige donc à une évaluation spécifique des risques en cas de présence de produit sous sa forme nanométrique, même si les risques de la forme macro/micro sont connus, et n'autorise pas l'utilisation comme tel. L'étiquetage et la mention de la forme nano est ici d'autant plus importante. L'utilisation d'un additif sous forme nano requiert une demande d'autorisation avant la mise sur le marché.

D'autres réglementations concernent l'alimentation, via la présence des NMM dans les emballages :

- **Le règlement EC N° 450/2009 concernant les matériaux et objets actifs et intelligents destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires** dresse une liste de substances autorisées. Le règlement impose pour les NMM, une évaluation « au cas par cas pour ce qui est des risques, jusqu'à ce que l'on dispose de davantage d'informations à leur sujet ». Il prévoit que les constituants actifs soient évalués par l'AESA.
- **Le règlement n 10/2011 concernant les matériaux et les objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires.** Les produits autorisés dans la fabrication de ces produits sont définis par l'EFSA et sont répertoriés dans une liste, présentée en annexe I de ce règlement. Aucune contrainte de taille au sein de cette liste n'est précisée (pas de distinction faite entre la forme nano et la forme macro). Cependant, il est précisé que les NMM peuvent être utilisés mais doivent être étudiés au cas par cas par l'EFSA, avant d'être autorisés et avant que le produit ne soit commercialisé. Pour donner suite à cette évaluation toxicologie et une étude du comportement, le NMM peut être autorisé et il sera inclus dans la liste. Cette étape est obligatoire avant que le NMM puisse être utilisé dans la fabrication des objets dans le cadre de l'utilisation définies dans la réglementation 10/2011. Trois NMM sont actuellement autorisés dont le nitrure de titane (TiN, FCM 807) ajouté au

PET ; le noir de carbone (FCM 411), et la silice amorphe (FCM 504). Ce règlement a été mis à jour par plusieurs amendements notamment pour l'ajout de substances autorisées.

Réglementation cosmétique

Les produits cosmétiques peuvent contenir des nanomatériaux. Le règlement n°1223/2009, dit Règlement cosmétique de 2009, impose des mesures pour identifier et permettre d'évaluer l'impact de ces nanomatériaux dans les cosmétiques. L'article 2 de ce règlement définit le nanomatériau comme « *un matériau insoluble ou bio-persistant, fabriqué intentionnellement et se caractérisant par une ou plusieurs dimensions externes, ou une structure interne, sur une échelle de 1 à 100 nm* » (DGCCRF, 2018). Cette définition, différente de celle recommandée par la CE car elle introduit la notion de bio-persistance et de solubilité.

La réglementation fixe trois points à respecter pour les NMM :

1. **Obligation de déclaration par le professionnel sur le portail européen CPNP (*Cosmetic Products Notification Portal*) de tous les ingrédients sous forme nanoscopique utilisés.**

La notification à la commission européenne des produits cosmétiques contenant des nanomatériaux mis sur le marché de l'Union européenne est obligatoire et réalisée par voie électronique sur le portail CPNP (ANSM, 2016 ; Commission Européenne, 2018). L'ensemble des ingrédients nano utilisés doivent être déclarés. Les autorités nationales compétentes ainsi que les centres antipoison ont accès à certaines informations transmises par la personne responsable dans le cadre de cette notification, les formules étant uniquement accessibles aux centres antipoison. De plus, pour les produits contenant des NM autres que les colorants, les conservateurs et filtres UV autorisés, une déclaration supplémentaire doit être réalisée 6 mois avant la mise sur le marché du produit, sauf si le produit a été mis sur le marché avant le 11 janvier 2013. Lors de cette déclaration, en plus des informations officielles, il est nécessaire de transmettre :

- l'identification du NM, son nom chimique (IUPAC) et autres nomenclatures prévues ;
- la spécification du NM : la taille des particules et les propriétés physiques et chimiques ;
- une estimation de la quantité de nanomatériau contenue dans les produits cosmétiques destinés à être mis sur le marché chaque année ;
- le profil toxicologique du NM ;
- les données relatives à la sécurité du NM, liées à la catégorie du produit cosmétique dans lequel il est utilisé ;
- les conditions d'exposition raisonnablement prévisibles.

À la suite de la déclaration et lorsque la Commission Européenne émet des doutes sur la sécurité d'un nanomatériau, une demande d'avis est faite auprès du CSSC (Comité scientifique pour la sécurité des consommateurs). La réponse est donnée dans un délai de 6 mois après la demande. En tenant compte de l'avis du CSSC, et lorsqu'il existe un risque potentiel pour la santé humaine, y compris lorsque les données sont insuffisantes, la Commission peut soumettre à restriction l'utilisation de l'ingrédient sous forme nanomatériau ou l'interdire.

Les produits mis sur le marché avant le 11 janvier 2013 ont été notifiés à la Commission entre le 11 janvier et le 11 juillet 2013. Les produits destinés à être mis sur le marché après le 11 janvier 2013 peuvent l'être à partir du 11 juillet 2013, 6 mois après leur notification sous réserve de la procédure d'évaluation éventuelle évoquée précédemment.

En plus de la déclaration à la commission Européenne, la déclaration des NM par les producteurs, importateurs et distributeur sur la plateforme R-Nano est obligatoire.

2. **L'utilisation est strictement réglementée selon la fonction des NM au sein des cosmétiques (cf. Figure 7).**

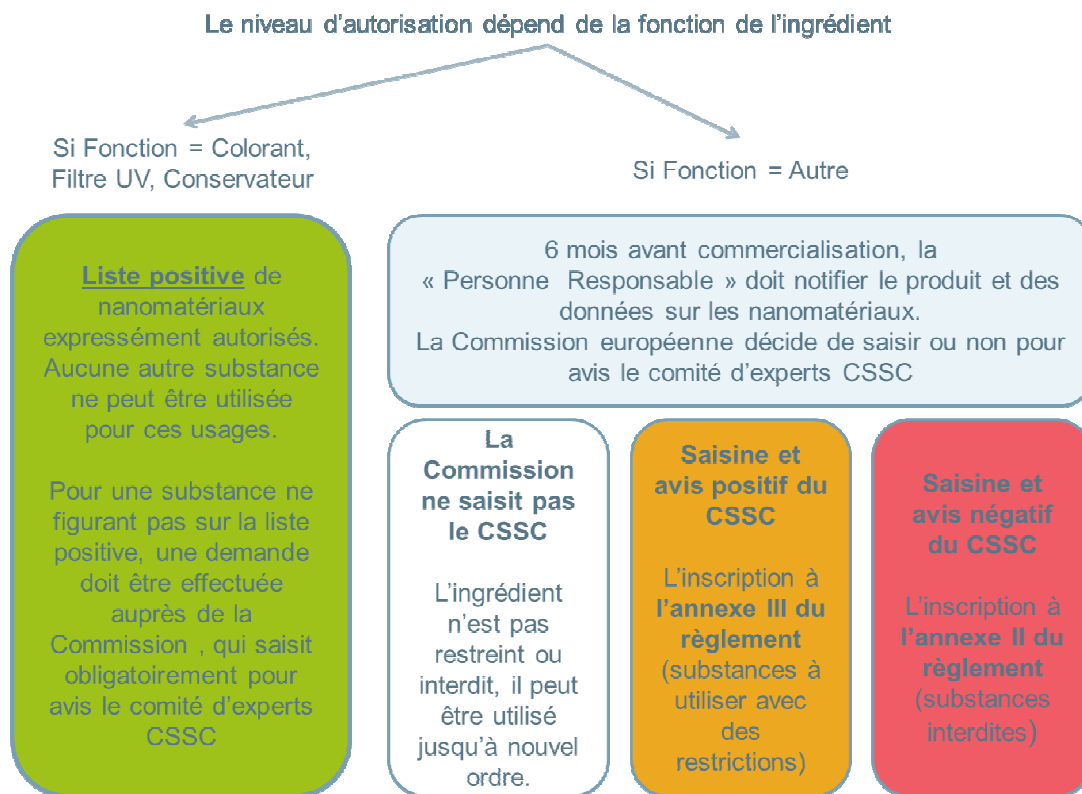


Figure 7. Conditions d'autorisation de commercialisation des cosmétiques contenant des NP.

L'article 16 de la réglementation Cosmétique concernant les NMM ne s'applique pas aux NM utilisés comme colorants, filtres ultraviolets ou agents conservateurs qui sont réglementés par l'article 14 relatif aux restrictions.

En 2018, **5 substances sont autorisées sous forme nano pour les filtres UV, colorants et conservateurs**. Ces substances sont interdites sous forme NM dans les sprays :

- Filtres UV : tris-biphenyl triazine, dioxyde de titane, oxyde de zinc⁸ et le MBBT⁹ (méthylène bis-benzotriazolyl tetraméthylbutylphénol) ;
- Colorant : noir de carbone (DGCCRF, 2018).

3. Dans tous les cas, l'obligation d'étiquetage nano dans la liste des ingrédients (INCO) s'applique. Le terme nano doit être indiqué entre crochets après le nom de l'ingrédient concerné (ANSM, 2014).

Ces obligations d'étiquetage, pour les produits cosmétiques comme pour les produits alimentaires, sont très peu appliquées. L'absence du terme nano sur les étiquettes a été dénoncé par les associations de consommateurs, comme Agir pour l'environnement, UFC que choisir, mais aussi la DGCCRF. Agir pour l'environnement annonce en 2016, l'absence de l'inscription [nano] sur les étiquettes des produits alimentaires. Elle a fait tester par le LNE (Laboratoire National de Métrologie), la présence de NP de dioxyde de titane, d'oxyde de fer et de dioxyde de silicium dans des produits alimentaires (Agir pour l'environnement, 2016a). Elle a aussi établi une liste de produits suspectés

⁸ depuis 2016 via Règlement (UE) 2016/621 de la Commission du 21 avril 2016 modifiant l'annexe VI (filtres anti-UV) du règlement (CE) n° 1223/2009 du Parlement européen et du Conseil relatif aux produits cosmétiques.

⁹ depuis juin 2018 via le Règlement 2018/885 du 20 juin 2018, publié au Journal officiel de l'Union européenne le 21 juin, modifiant l'Annexe VI (filtres anti-UV) du Règlement (CE) n° 1223/2009 du Parlement européen et du Conseil relatif aux produits cosmétiques, pour y insérer MBBT sous sa forme nanoparticulaire.

d'en contenir, ainsi qu'une liste de produits testés positivement par le laboratoire. Cette liste est mise à jour en fonction des retours faits par les consommateurs et des recherches menées par l'association. De plus, la liste indique les produits qui ne contiennent plus ces 3 NMM, suite à la décision des industriels de les retirer de la liste des composants (Agir pour l'environnement, 2016b).

60 Millions de consommateurs a également eu la même initiative, en publiant une liste de produits alimentaires et de produits de la vie courante contenant des NMM et notamment du dioxyde de titane (Bouhgriet, 2017 ; 60 millions de consommateur, 2017).

En janvier 2018, UFC Que choisir, va plus loin et porte plainte contre 9 industriels pour non-respect de l'obligation légale de signalement de la mention [nano] sur l'emballage. 16 produits alimentaires et cosmétiques ont été testés, tous contenant des nanoparticules et seulement 3 étaient étiquetés en contenant (UFC Que Choisir, 2018).

La DGCCRF a également mené une enquête sur certains produits alimentaires et cosmétiques. Elle a annoncé les résultats, à l'occasion du Conseil national de la Consommation le 16 janvier 2018 : 35 sur 40 produits cosmétiques contenaient des NMM, 29 sur 74 produits alimentaires contenaient des NMM. Parmi tous ces produits, un seul présentait l'étiquette [nano] sur l'emballage (DGCCRF, 2018).

Réglementation biocides

De la même manière que pour les denrées alimentaires et les cosmétiques, l'indication de la présence de particules sous forme nano sur l'étiquette des biocides commercialisés au sein de l'UE est obligatoire. Il faut spécifiquement que soit mentionné *“le nom de tous les nanomatériaux contenus dans les produits biocides, suivi du mot « nano » entre parenthèses.”* (Règlement (UE) N° 528/2012 du parlement européen et du conseil du 22 mai 2012 concernant la mise à disposition sur le marché et l'utilisation des produits biocides).

Selon ce règlement, dit RPB (Règlement Produits Biocides), chaque substance active doit être approuvée. Une démarche spécifique est nécessaire lors de l'utilisation de NMM car cette approbation ne s'applique pas à la forme nano : *“L'approbation d'une substance active ne couvre pas les nanomatériaux, sauf mention expresse”*. Le montage d'un dossier séparé incluant toutes les données requises est nécessaire pour les formes nanotechnologiques des substances actives. La demande simplifiée de mise sur le marché européen des biocides, prévue dans certaines conditions, ne peut pas être réalisée si le biocide contient des NMM (ECHA, 2018c).

Une des spécificités, non présente dans la réglementation relative aux produits alimentaires ou aux cosmétiques est que pour chaque NMM utilisé, les risques spécifiques associés doivent être décrits. En effet, une évaluation spéciale des risques est nécessaire pour les substances actives et non actives utilisées sous forme nano (ECHA, 2018c).

Chaque pays membre de l'UE doit rendre un rapport tous les 5 ans vis-à-vis de la mise en application de la RPB, qui inclut les données d'utilisation de NMM dans les produits biocides et les risques potentiels associés et identifiés.

La Commission Européenne considère que cette réglementation RPB est la plus complète et la plus compréhensive au sein de la législation européenne, vis-à-vis de la réglementation des NMM. Elle met en avant cependant les limitations à son application :

- l'absence de méthodes adéquates pour tester l'écotoxicologie, le devenir et le comportement des NM dans l'environnement ;
- le manque d'indication sur la manière de fournir des résultats ou sur la manière de justifier la fiabilité scientifique des méthodes existantes pour tester les NMM ;
- le délai de 5 ans imposé pour les comptes-rendus des Etats membres qui s'avère trop long pour régler tout problème qui pourrait être soulevés lors de la période de suivi ;
- l'absence d'obligation pour les producteurs de donner les quantités de NMM utilisés dans les biocides, commercialisés au sein du marché de l'UE.

La réglementation couvre un grand nombre de produits de consommation, et vise à sensibiliser les professionnels à une utilisation raisonnée. Malgré les difficultés d'application de ces réglementations, qui semblent ne pas adaptées à la réalité du terrain, que ce soit en termes de connaissances sur l'évaluation des risques ou métrologie, la France et l'Union Européenne sont précurseurs dans la mise

en place de règles pour encadrer l'utilisation des NMM par rapport à d'autres pays producteurs et exportateurs de produits contenant des NMM.

Cependant, il faut noter que la réglementation fixe des obligations d'étiquetage et de déclaration d'utilisation des NMM et leur commercialisation au sein de produits de consommation, mais ne fixe aucune règle concernant leur conception et leur fabrication. La prise en compte de la fin de vie des produits est donc rare et n'est soumise à aucune obligation.

1.2.2 Une réglementation quasi inexistante au niveau de la gestion des déchets

Cette partie aborde les réglementations existantes vis-à-vis des déchets et la manière dont est pris en compte le gisement de NMM entrant dans la filière de gestion de déchets.

En l'absence de réglementation spécifique, les impacts des réglementations existantes sur le devenir des nanodéchets et leur gestion ont tout de même été identifiés.

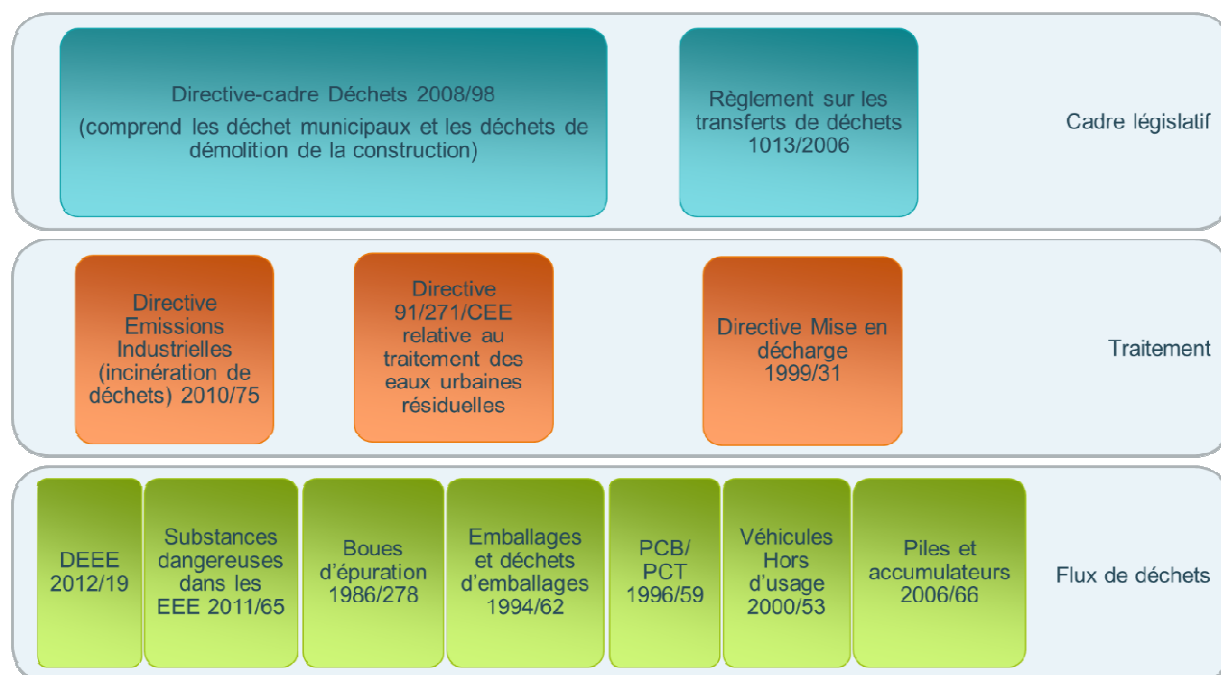


Figure 8. Encadrement réglementaire de l'EU sur la gestion des déchets (adapté de Ponce del Castillo A., 2014)

En 2016, la Commission Européenne a publié un rapport, « *Support for 3rd regulatory review on nanomaterials – environmental legislation* », afin de réaliser un état des lieux des connaissances sur les NMM dans l'environnement à travers notamment de la gestion du traitement et recyclage des déchets, des rejets atmosphériques, dans l'eau et le sol, et les réglementations associées (Broomfield et al., 2016).

Le tableau présenté dans l'Annexe 4 est tiré de ce rapport et résume les textes principaux, intéressant dans le cadre de cette étude, et la manière dont la question des NMM est gérée ou non.

1.2.2.1 Une évolution des attitudes face à la gestion des nanodéchets

Maynard (2006) considérait, dès 2006, que la réglementation n'était pas adaptée pour traiter les nanodéchets et qu'ils peuvent être dangereux et provoquer des dommages dans l'environnement si leur présence n'est pas prise en compte. De même, Musee (2011) considère que chaque nanodéchet nécessite une approche de gestion unique pour gérer efficacement son risque environnemental potentiel. Il conseille, afin d'anticiper les impacts des nanotechnologies dans l'environnement, d'établir des protocoles et des méthodes pour limiter la dispersion incontrôlée et généralisée des NMM dans l'environnement. Il note que peu de recherches scientifiques et de publications existent sur la manière dont il faut gérer les flux de nanodéchets générés tout au long du cycle de vie du produit. Cela implique que les industriels ne peuvent pas avoir une démarche proactive, et agissent donc sur le

moment, lorsque le panel d'opportunité est réduit. De plus, il considère que l'inaction nous fait manquer une opportunité d'analyse des rejets de NM dans l'environnement.

En 2011, le parlement européen remet en cause la position de la Commission Européenne, qui se base sur le cadre législatif actuel de l'Union Européenne pour traiter de la question des NMM et demande des contrôles renforcés sur les nanotechnologies en particuliers dans le cadre de la législation relative aux produits chimiques, aux aliments, aux déchets, à la qualité de l'air et à la protection des travailleurs (Langlais, 2014).

Toutefois, jusqu'en 2012, aucune réglementation ne prenait en compte la spécificité des déchets de NMM. Depuis, les débats et les études sur les nanotechnologies ont pris de plus en plus en compte les déchets générés durant tout le cycle de vie des produits. Néanmoins, il n'existe toujours pas de réglementation spécifique à ce jour, française ou européenne, encadrant la gestion des déchets de nanoparticules au niveau de la fabrication, de l'usage ou de la fin de vie.

Le Leitat, un institut technologique Espagnol, qui travaille en collaboration avec des industriels et d'autres entités dans le but de développer des projets de R&D, considère que les exigences en termes de gestion des déchets sont liées à la classification du matériau en lui-même ; la caractéristique nano n'étant importante que si elle amène à une voie d'exposition différentielle. Il n'est pas forcément nécessaire d'ajouter des contraintes réglementaires et dans le cas où les propriétés nano modifient les propriétés de la substance, ils recommandent de procéder à un étiquetage spécifique et de le notifier. Un cadre juridique renforcé peut engendrer des obligations juridiques s'accompagnant d'une augmentation des coûts de production (lié par exemple au prix d'élimination des nanodéchets plus élevé, à la mise en place de mesures de sécurité supplémentaires, à l'achat de nouveaux matériels etc.) (Langlais, 2014).

En 2016, l'association des industriels des nanotechnologies (NIA) considère qu'il n'est pas nécessaire de développer une réglementation spécifique au traitement déchets contenant des NMM. Ils considèrent que les études démontrent une similarité entre les substances dans leur forme nano et macro et qu'il n'est pas nécessaire de prendre des mesures additionnelles pour les nanodéchets, qui sont déjà couverts par la législation européenne. Ils jugent que l'ajout de textes et mesures spécifiques ne ferait qu'augmenter la complexité du cadre légal. De plus, cela n'améliorerait pas la situation actuelle de gestion des déchets notamment par rapport à l'export de déchets. Selon eux, le terme nanodéchets ne devrait pas être utilisé car il porte à confusion (Broomfield *et al.*, 2016).

1.2.2.2 Les nanodéchets via le cadre législatif

Les NMM et les produits contenant les NMM en fin de vie sont soumis à la **directive 2008/98/EC, relative aux déchets**, dans la mesure où la notion de déchet est définie comme « une substance ou un objet dont le détenteur se défait », même si celle-ci ne fait mention ni de nanomatériau ni de nanodéchet.

Il n'existe actuellement pas de mesures obligatoires au sein de cette réglementation, pour traiter les déchets de NMM séparément ou spécifiquement. Ces déchets sont traités indépendamment de leurs propriétés et comme tous les autres déchets. La situation vis-à-vis de cette directive est équivalente à celle de 2012 : aucune disposition ne permet de gérer spécifiquement ces nanodéchets. En effet, la directive 2008/98/EC utilise la classification des substances dangereuses définie dans la réglementation CLP (cf. 1.2.1.2), pour classer un déchet comme déchet dangereux. Etant donné qu'il n'existe pas de classification spécifique aux NMM dangereux au sein de la réglementation CLP, ceux-ci ne seront pas identifiés comme déchets dangereux et ne seront pas soumis aux contraintes prévues pour le traitement des déchets dangereux.

De plus, ce règlement n'est pas prévu pour identifier et recenser la présence de NMM au sein des différents flux de déchets. Dès lors qu'ils ne sont pas identifiés, il n'y a aucune obligation vis-à-vis de leur gestion ni de leur traitement.

1.2.2.3 Les nanodéchets via la réglementation du traitement des déchets

La **directive 1999/31/CE, relative à la mise en décharge des déchets**, s'applique aux nanodéchets de la même manière que la directive déchets, dans la mesure où les produits contenant des NMM et les nanodéchets sont considérés comme des déchets. Les décharges concentrent de nombreux produits contenant des NMM, produits de la vie quotidienne, mais également des nanodéchets des

entreprises, et des nanodéchets des autres unités de traitement de déchets (par exemple au sein des cendres des incinérateurs).

De même que précédemment, les déchets dangereux sont classés selon la réglementation CLP, or elle ne permet pas de déterminer correctement la dangerosité des NMM. Similairement, la classification d'un déchet comme inerte, qui lui permet un stockage en ISDI, ne prend pas en considération la présence de NMM.

Aucun amendement de la directive n'a été réalisé et aucune initiative de la CE pour développer la recherche pour mesurer le risque lié aux NMM n'a été lancée.

La **Directive n° 2000/76/CE du 04/12/00 sur l'incinération des déchets** a été abrogée par la directive sur les émissions industrielles (Directive n° 2010/75/UE du 24/11/10 relative aux émissions industrielles), qui est évoquée ci-dessous.

La réglementation européenne majeure concernant les émissions industrielles est la **directive 2010/75/EU sur les émissions industrielles**, « **IED** ». Cette directive a été adoptée en novembre 2010, et a pour but de clarifier le droit européen en matière d'environnement industriel en fusionnant 7 directives :

- La directive 2008/1/CE « IPPC » (Integrated Pollution Prevention and Control) ;
- La directive 2001/80/CE relative aux grandes installations de combustion ;
- La directive 2000/76/CE relative à l'incinération de déchets ;
- La directive 1999/13/CE relative aux émissions de solvants ;
- Les trois directives relatives à l'industrie du dioxyde de titane (78/176/CEE, 82/883/CEE, 92/112/CEE).

Cette réglementation permet de cadrer des émissions de pollution des industries concernées. L'IED prévoit des mesures de prévention et de réduction des émissions polluantes. La gestion efficace des ressources est promue dans le but de réduire les émissions dans l'air, l'eau, les sols et la prévention de la production de déchets, et de pollution olfactive et sonore.

La directive s'applique à une grande variété d'industries (de l'agroalimentaire à la production de ciment) dont les installations de traitement de déchets, qui peuvent émettre des particules fines et ultrafines (dont les NMM). De plus cette IED prévoit des mesures spécifiques pour les substances et déchets dangereux, tel que défini dans la réglementation CLP. Si certains NMM ont été classés comme dangereux, ils doivent respecter les mesures prévues dans la IED.

Pour rappel, les particules sont souvent classées selon leur taille :

- PM₁₀ : fait référence aux particules dont le diamètre est inférieur à 10 µm ;
- PM_{2,5} : fait référence aux particules dont le diamètre est inférieur à 2,5 µm ;
- PM_{1,0} : fait référence aux particules dont le diamètre est inférieur à 1 µm ;
- PM_{0,1} : fait référence aux particules dont le diamètre est inférieur à 0,1 µm.

Les particules comprises entre PM₁₀ et PM_{2,5} sont dites grossières, les particules de moins de 2,5 µm sont appelées particules fines et **au-dessous de 0,1 µm (soit 100 nm) on parle de particules ultrafines** (CITEPA, 2017 ; cf. Figure 9).

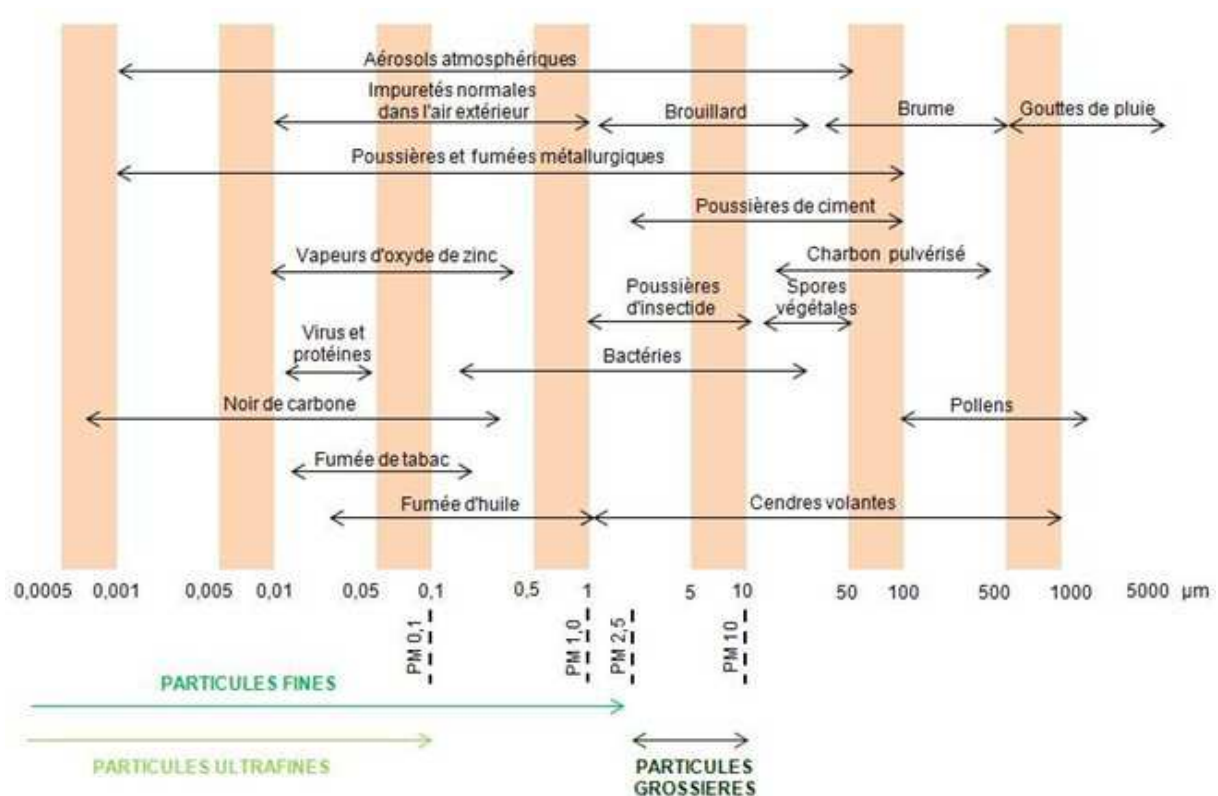


Figure 9. Echelle des particules (CITEPA, 2017).

La directive 2010/75/EU IED fait référence à des substances polluantes particulières et prévoit des obligations de suivi et de mesure dans l'air et l'eau. Les particules ultrafines et les nanomatériaux ne font pas partie de cette liste de substances spécifiques.

Dans le cadre de cette directive, les meilleures techniques disponibles et les niveaux de performance associés sont répertoriés par des documents de référence dits BREF, rédigés et mis à jour par les États membres et les représentants des secteurs industriels. Les documents BREF sont une référence obligatoire et sont introduits dans la directive (Pamelle, 2012).

Les BREF sont définis dans la directive (art. 3-11) sous le nom de « document de référence MTD » (Meilleures Techniques Disponibles), c'est-à-dire un « document issu de l'échange d'informations organisé en application de l'article 13 établi pour des activités définies et décrivant, notamment :

- les techniques mises en œuvre,
- les émissions et les niveaux de consommation du moment,
- les techniques envisagées pour la définition des meilleures techniques disponibles,
- ainsi que les conclusions sur les MTD et toute technique émergente, en accordant une attention particulière aux critères énumérés à l'annexe III ».

Les changements opérés par rapport aux BREF à l'adoption de la réglementation sont entre autres : la mise en place de la notion de « niveaux d'émissions associés aux meilleures techniques disponibles » et de conclusions sur les MTD. Ces conclusions sont des documents officiels de référence qui comportent les conclusions concernant les MTD, ainsi que leur description, les informations nécessaires pour évaluer leur applicabilité, les niveaux d'émission associés, les mesures de surveillance associées, les niveaux de consommation associés et, si besoin, les mesures pertinentes de remise en état du site.

Les différents BREF, en lien avec le traitement des déchets : celui général sur le traitement de déchets (2006), celui sur l'incinération (2006) et celui sur la décharge (2006), ne mentionnent nulle part les NMM et leur impact sur les filières de traitement.

D'autres BREF ont été amendés et mentionnent les particules ultrafines et donc peuvent concerner les NMM. Ils présentent des techniques d'abattement des particules ultrafines ou des NMM. Par

exemple, dans le BREF de l'industrie de production de ciment, chaux et d'oxyde de magnésium et dans celui de la papeterie, les précipitateurs électrostatiques sont répertoriés comme très efficaces pour collecter les particules ultrafines. A noter cependant qu'aucun niveau d'émission limite n'est prévu pour ces particules ultrafines, ni dans d'autres BREF.

Au cours de l'année 2018, le JRC (*Joint Research Centre*, instance technique européenne consultative de la Commission et du Parlement Européens) a fixé les futures valeurs limites d'émissions (VLE) des incinérateurs. Ces VLE pourront être différentes localement, alors que les VLE sont actuellement uniformes au sein de l'UE et fixées par la directive IED. Les seuils ont été revus à la baisse, et la fréquence des mesures sera accentué ; ces nouvelles VLE devront être appliquées d'ici 5 ans (Déchets Infos, 2018). Cependant, de nouvelles VLE n'ont pas été fixées concernant particulièrement les NMM.

Le traitement des effluents liquides est évoqué via 3 directives principales :

- directive 91/271/CEE relative au traitement des eaux urbaines résiduelles
- directive 86/278/EEC relative à l'utilisation des boues d'épuration en agriculture
- directive 2008/105/EC établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau

La **directive 91/271/CEE relative au traitement des eaux urbaines résiduelles** (Urban Waste Water Treatment Directive, UWWTD) régule la collecte, le traitement et le rejet des eaux usées urbaines et le traitement, le rejet de l'eau des secteurs industriels. Les eaux usées urbaines sont définies comme étant les eaux usées d'origine domestique ou un mélange d'eaux usées domestiques avec un mélange d'eaux d'origine industrielle ou d'eau de pluie des réseaux d'écoulement. Les obligations techniques de cette directive ne prévoient pas la présence de NMM dans les eaux usées urbaines et ne prévoient pas mesures de surveillance dans les effluents.

La **directive 2000/60/EC** établit une feuille de route pour mettre en place des actions sur la politique de l'eau et développer des outils réglementaires pour la protection et la restauration d'une eau propre en Europe, et s'assurer de leur pérennité sur le long terme. Dans ce cadre, la Commission a développé un schéma de combinaison des paramètres de priorité basés sur la surveillance et la modélisation appelée COMMPS (Combined Monitoring based and Modelling based Priority Settings) pour l'identification des substances prioritaires et des substances dangereuses prioritaires (priority hazardous substances : PHS), sélectionnées parmi les substances prioritaires à cause de leur persistance, leur toxicité et la capacité de bioaccumulation. Cependant, il est peu probable que les concentrations grandissantes de NMM dans les eaux de surfaces soit prises en compte dans cette procédure COMMPS. Ceci est dû au manque de données de suivi dans l'UE sur les NMM dans les eaux de surface, et que de telles données ne seront pas disponibles dans les années à venir à cause du manque de techniques de mesure bon marché. Ensuite, il y a peu de données sur l'écotoxicité des NMM qui permettent de les classer selon les critères (persistance, toxicité et bioaccumulation) dans la catégorie substances dangereuses prioritaires. Actuellement, les procédures COMMPS ne permettent pas la prise en compte des NMM. Les avancées permettant la prise en compte des NMM proviennent de la directive sur la qualité environnementale de l'eau, et qui pourraient ouvrir la porte à l'insertion de substances sous forme nano dans la liste des substances prioritaires. La directive 2008/105/EC établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, pour des substances prioritaires et d'autres polluants, a été amendée par la **directive 2013/39/UE du Parlement européen et du Conseil du 12 août 2013 en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau**. Au sein de l'article 8(b) de la directive 2013/39/EU, sont expliqués les mécanismes de création d'une liste de substances à observer pour rassembler des données de contrôle en vue de futures révisions de la modification de la liste des substances prioritaires. Cette liste de substances à observer peut contenir jusqu'à 14 substances pouvant apporter un risque significatif dans l'environnement aquatique et pour lesquels les données sont insuffisantes. Les propriétés intrinsèques de ces substances doivent être précisées et notamment la taille des particules. Cette mention fait référence indirectement aux NMM. Ceci donne indirectement la possibilité à la commission européenne d'obtenir plus d'informations pour déterminer les risques qui peuvent peser sur le milieu aquatique, ce qui serait une avancée pour le contrôle des données sur la toxicité des NMM dans l'environnement aquatique.

1.2.2.4 Les nanodéchets sur les flux de déchets

Concernant la **directive 2000/53/EC sur les véhicules hors d'usage**, les nanomatériaux ne sont pas explicitement cités. Cette directive encourage à limiter l'utilisation de substances dangereuses et à promouvoir la réutilisation et le recyclage et à utiliser des matériaux recyclés dans les véhicules. Or, les substances dangereuses sont classées selon la réglementation CLP, qui comme vu précédemment n'est pas adaptée au classement des nanomatériaux. De plus, il s'avère compliqué d'identifier les NMM utilisés, car les matériaux utilisés dans la fabrication des véhicules proviennent de nombreux fournisseurs. Ainsi, les responsables du désassemblage des véhicules ont des difficultés à identifier la présence, la quantité et la nature des NMM. De plus, les bases de données qui permettent d'obtenir des informations sur le démantèlement, la composition des véhicules et les traitements, sont développées par les constructeurs, et aucun moyen de suivi et de traitement des NMM n'est prévu.

La **directive 2011/65/EU relative à la limitation de l'utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques** fixe des règles pour réduire l'utilisation de substances dangereuses dans les EEE, pour la protection de l'environnement et de la santé humaine. Les substances dangereuses et leur valeurs seuils de concentration d'utilisation, pour que les EEE soient mis sur le marché, sont listées dans l'annexe II. L'article 6 de la directive fait référence aux NMM. Il y est indiqué que la CE doit s'assurer que les substances même celles de très petite taille ou de très petite structure interne ou de surface ou tout groupe de substance similaire, ne doivent pas avoir d'effet négatifs, ne doivent pas provoquer des rejets incontrôlés dans l'environnement ou former des résidus ou des produits, issus de la dégradation ou de la transformation, toxiques, ou provoquer une exposition inacceptable pour les travailleurs et doivent être remplacés par des technologies alternatives avec moins d'impacts négatifs. Cependant, l'accès à des données concernant l'exposition des travailleurs, les données toxicologiques ou de diffusion et d'impact dans l'environnement est limité. En 2016, la liste de l'annexe II ne contient pas de NMM.

La **directive 2012/19/EU relative aux déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE)** définit les exigences de prévention des déchets d'équipement électrique et électronique, pour favoriser la réutilisation le recyclage notamment, et pour augmenter les performances environnementales de tous les acteurs impliqués au long du cycle de vie des EEE. La directive 2002/96/EC, amendée par la directive de 2012, était applicable au cas des NMM et donnait des options de moyens de gestion, bien que ces mesures ne s'appliquent pas spécifiquement aux NMM et qu'aucune obligation concernant la séparation des NMM des DEEE n'est en place. La directive 2012/19/EU contient une disposition sur les NMM et est soumis à un processus de remaniement. Cette directive invite la commission à évaluer si les NMM doivent être concernés par l'annexe VII (liste des substances, mélanges, et composants qui doivent être collectés séparément des DEEE pendant le traitement pour limiter l'impact sur l'environnement), pour que la gestion des NMM soit correctement contrôlée. Actuellement, aucune évaluation sur la nécessité d'apporter des modifications vis-à-vis des exigences de traitement au sein de l'annexe VII n'a été débutée. La Commission Européenne a demandé à l'Organisation européenne de standardisation de développer une norme européenne pour le traitement des DEEE, même si cela ne va pas nécessairement prendre en compte le cas des NMM.

D'autres réglementations européennes font référence aux flux de déchets pouvant contenir des NMM, notamment la **directive 86/278/EEC relative à l'utilisation des boues d'épuration en agriculture**. Cette directive autorise l'utilisation de boues de STEP en épandage, sous réserve que les concentrations limites fixées pour certains polluants, dont les métaux lourds, ne soient pas dépassées. Aucune mention des NMM ou de la forme nano de ces polluants n'y est faite. Les limites données ne semblent pas assez basses pour assurer que les métaux sous forme nano ne soient pas toxiques. Alors que l'épandage des boues de STEP peut être une source non négligeable de NMM dans les sols (cf. chapitre 2.4), les données concernant la dispersion, le devenir des NMM dans les sols ne sont pas nombreuses. Les techniques de mesures des NMM dans les boues ne sont pas assez développées.

La **directive 1994/62/EC sur les emballages et les déchets d'emballages** (amendée plusieurs fois dont dernièrement en 2015 par la directive EU 2015/720. Aucune prise en compte spécifique des NMM n'est toutefois incluse dans cette directive. Cette directive a pour objectif de définir des mesures pour limiter la production de déchets d'emballages et à promouvoir le recyclage, la réutilisation et d'autres formes de valorisation de ces déchets. Dans l'annexe II, y sont développées les obligations pour que les emballages soient conçus de manière à limiter la présence de substances toxiques dans les composants des emballages pour éviter leur présence dans les émissions d'air, de cendre et de

lixiviats, lors de leur gestion en tant que déchets. L'article 11 définit des seuils de concentration maximum pour certaines substances (mais aucun NM). Par un manque de connaissance sur la toxicité des emballages contenant des NMM, leur rejet et devenir dans l'environnement, l'application de cette directive aux NMM est compliquée.

La **directive 96/59/CE** du 16 septembre 1996 concernant l'élimination des polychlorobiphényles et des polychloroterphényles (PCB et PCT) et la **directive n° 2006/66/CE** du 06/09/06 relative aux piles et accumulateurs ainsi qu'aux déchets de piles et d'accumulateurs ne font pas mention et ne considèrent pas les NMM.

1.2.2.5 Les nanodéchets via la réglementation des DD et les rejets industriels

De la même manière, au sein de la liste des déchets dangereux établie à la suite de la décision 2000/532/EC, issue de la directive 91/689/EEC, les déchets dangereux sont classés selon la réglementation CLP. Comme vu précédemment, cette classification ne permet pas correctement de classer les NMM dangereux. Aucun déchet contenant des NMM n'est présent au sein de cette liste et aucune catégorie pour les déchets contenant des NMM n'existe. Ceci pourrait être dû à la méthode de détermination de la dangerosité, notamment sur certaines valeurs limites qui sont données en concentration massique. Or la limite en masse est inadaptée pour les NMM, dont la toxicité dépend également de nombreux autres paramètres (la dimension, la surface, etc.). Il n'y a donc aucun moyen de les catégoriser et la mesure des risques est inadaptée.

Le règlement (EC) N°166/2006 du 18 janvier 2006 concernant la création d'un registre européen des rejets et des transferts de polluants (aussi appelé règlement E-PRTR) impose la mise en place d'une base de données électronique accessible au public, où est renseigné les informations sur les rejets dans l'air, l'eau et le sol de certains type de polluants (listés dans l'Annexe II) et par certaines catégories d'installations (listées en annexe II), les transferts de déchets et les rejets de pollution de leur source. Aucun moyen d'enregistrement n'est prévu pour les nano-formes des substances chimiques ni pour les particules ultrafines. De nombreuses activités sont concernées par ce PRTR dont notamment les stations d'épurations urbaines et 91 polluants sont dénombrés. Le registre E-PRTR est de plus enrichi de nouvelles informations telles que la part de rejet accidentel, les transferts de déchets dangereux et non dangereux et les méthodes utilisées par les exploitants pour estimer les émissions déclarées. Le E-PRTR impose un rapportage annuel des données relatives aux émissions polluantes et transferts de déchets aux Etats membres (Direction générale de la prévention des risques, 2008). Le manque de connaissance persistant dans le contrôle des rejets de NMM dans l'environnement pourrait expliquer pourquoi les NMM et les particules ultrafines ne sont pas couvertes (ni planifiées de l'être) par cette réglementation (Broomfield *et al.* 2016).

1.2.2.6 Recommandations de certaines instances européennes pour la gestion des nanodéchets

En l'absence de mesures spécifiques et claires pour les déchets de NMM et de produits en contenant, dans la réglementation européenne, certaines instances publient des recommandations pour les traiter spécifiquement et séparément, en tant que déchets dangereux.

L'INRS (2014) estime que les « déchets de nanomatériaux », issus de laboratoires de recherche, doivent être considérés comme des déchets dangereux, conditionnés, stockés, transportés et traités tels quels, et doivent être étiquetés. Les déchets de nanomatériaux sont définis comme :

- « les produits ne répondant pas aux critères de fabrication exigés, les résidus, les échantillons, etc. qu'ils soient sous forme solide ou liquide (nano-objets sous forme de suspension liquide, de poudre, de gel ou intégrés dans une matrice),
- les contenants vides et emballages souillés des produits,
- les liquides de nettoyage,
- les filtres des installations de ventilation,
- les sacs et filtres des aspirateurs,
- les équipements de protection respiratoire et cutanée jetables (combinaisons, blouses, pièces faciales filtrantes, etc.),
- les linges de nettoyage et les papiers absorbants contaminés. » (INRS, 2014).

De la même manière, dans un guide à l'attention des travailleurs du secteur du BTP, la DREAL Limousin donne le conseil suivant : « en l'état actuel des connaissances, il est préconisé de

considérer les déchets issus du bâtiment contenant des nanoparticules comme des déchets dangereux » (Dreal Limousin, 2014).

RISE, le réseau intersyndical de sensibilisation à l'environnement de Belgique¹⁰, préconise également de traiter les nanodéchets spécifiquement et séparément, notamment via la collecte, et met en avant les incertitudes encore existantes sur les risques associés au NMM et leur devenir dans l'environnement en fin de vie : « *les déchets de nanomatériaux doivent être conditionnés de manière étanche, dans des emballages fermés, avec un étiquetage spécifique mentionnant la présence de nano. Un double emballage est recommandé surtout pour les déchets sous forme de poudres ; la zone de stockage de ces déchets doit aussi être spécifiquement identifiée comme telle ; le collecteur et transporteur doit être averti de la présence de nanomatériaux ; les déchets issus de nano devraient être traités comme déchets dangereux. Notons à ce propos qu'à l'heure actuelle, il n'existe aucun procédé d'élimination qui soit sûr et garantisse que des nano ne soient pas libérés à nouveau dans l'environnement lors de la phase de traitement des déchets. Tout comme les risques sur la santé et l'environnement, les impacts du traitement des déchets devrait être étudié pour chaque forme de nano* » (RISE, 2015).

Dans un secteur où l'utilisation de NMM est clairement identifiée (production de NMM ou fabrication d'objets contenant des NMM ou laboratoire de recherche), la mise en place de modes de gestion spécifiques des nanodéchets peut être envisagée et est déjà réalisée.

En revanche, pour d'autres secteurs comme le BTP ou le secteur de la gestion des déchets, cette mesure semble difficile à mettre en œuvre, étant donné la difficulté à identifier les sources de NMM. La présence de NMM au sein des matériaux n'est pas nécessairement indiquée sur l'emballage. Au stade de déchet, l'emballage d'origine est plus disponible à considérer que la présence de NMM est indiquée sur celui-ci.

Les sources de matériaux à manipuler ou de déchets à traiter proviennent d'une multitude d'intervenants (par exemple, nombreux intervenants sur les chantiers : peintre, maçon, électricien, carreleur, etc.). Lors des circuits de collecte des DMA ou des DNDAE, la présence des NM n'est pas mesurable, étant donné l'hétérogénéité du flux de déchet et par la multitude de producteur.

Même si l'identification des NMM est claire, en absence de contrainte réglementaire claire, il semble compliqué d'imaginer la mise en place d'une telle mesure, qui s'avèrerait être un frein compétitif énorme (augmentation du budget alloué à la gestion des déchets, qui augmenterait le prix global du projet), dans un secteur où la mise en place d'un tri sélectif est encore compliquée.

Ce manque de réglementation spécifique aux nanodéchets serait dû à (Musee, 2011) :

- Un manque de connaissances scientifiques qui ne permettent pas de développer de outils de régulation adaptés ;
- L'absence d'anticipation des instances de régulation.

1.2.3 Réglementation liée à la santé humaine et à la protection de l'environnement

1.2.3.1 Promotion des instances européennes du principe de prévention et de précaution : une application difficile

L'impact sur la santé humaine et l'environnement des NMM et des nanodéchets est un sujet de préoccupation. Les impacts des NMM et des nanodéchets sur l'Homme et l'environnement sont complexes. Les instances de régulation peinent à mettre en place des mesures pour limiter des risques encore mal connus. Il existe encore de nombreuses incertitudes scientifiques concernant les dommages que les NMM pourraient provoquer sur l'environnement et la santé humaine.

Les instances de l'Union Européenne ont eu une volonté de développer les nanotechnologies et les nano sciences en appliquant le principe de précaution. La Commission Européenne a mis en avant dès 2004 la nécessité d'encadrer le développement des nano technologies de manière sûre et

¹⁰ Ces actions se situent essentiellement en Wallonie.

responsable et que les « risques potentiels pour la santé, la sécurité ou l'environnement doivent être étudiés scientifiquement dans la perspective d'une éventuelle réglementation », dans une communication de 2004, mettant en avant le développement des nanotechnologies. L'importance d'un développement des nanotechnologies précautionneux est rappelée en 2005 dans une communication intitulée Nanosciences et nanotechnologies : un plan d'action pour l'Europe 2005-2009.

Depuis 2008, une recommandation de la Commission Européenne a été adoptée concernant un code de bonne conduite pour une recherche responsable en nanosciences et en nanotechnologies.

La mise en place de telles mesures implique l'existence d'agences d'expertise qui peuvent être consultées et qui peuvent réguler le développement des nanotechnologies. De telles agences se sont prononcées via des rapports et des avis. Par exemple, en France, des travaux ont été publiés par le Conseil Général des Technologies de l'information, l'Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques (OPECST), le Comité de la prévention et de la précaution du Ministère de l'écologie et du développement durable (CPP), et l'Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail (AFSSET), ou encore l'Institut National de Recherches et de Sécurité, le Comité consultatif national d'éthique pour les sciences de la vie et de la santé et Comité d'éthique des sciences du CNRS, sur la question du développement des nanotechnologies en toute sécurité. Au niveau Européen, le groupe européen d'éthique des sciences et des nouvelles technologies, des comités d'experts tels que le STOA, le SCENIHR, se sont exprimés. Globalement, les rapports soulignent l'importance d'appliquer le principe de précaution aux nanosciences et aux nanotechnologies, mais surtout le manque de connaissance sur les risques associés à l'utilisation des NMM, pour lesquels relativement peu d'études ont été publiées (Lacour, 2008).

La Commission Européenne considère que le cadre juridique actuel couvre les questions relatives aux risques potentiels des NMM pour la santé, la sécurité et l'environnement, tout en étant consciente que certaines modifications doivent être apportées pour intégrer les spécificités liées aux NMM (Langlais, 2014). Elle se base essentiellement sur les réglementations liées aux risques chimiques REACH et CLP pour maîtriser les risques liés aux NMM. Comme vu précédemment, il existe toutefois un certain nombre de limites d'utilisation de REACH pour les NMM qui nécessite encore des adaptations pour y inclure les spécificités des NMM, actuellement en cours de réalisation par la Commission Européenne.

Le projet nanoREG a été développé par suite des recommandations de l'OCDE, pour créer des informations spécifiques dans les annexes du règlement REACH, pour prendre en compte les risques liés aux NMM. A la suite de ce projet, un rapport a été publié en avril 2017 (Gottardo *et al.*, 2017). Des modifications des annexes de REACH ont été adoptées en avril et décembre 2018 par la Commission Européenne et devraient entrer en vigueur à l'horizon 2020.

Un des outils d'évaluation des éventuels risques sanitaires et environnementaux des NMM préconisé par les instances européennes pour développer un encadrement juridique, est une approche par cycle de vie (Langlais, 2014). Langlais (2014) se questionne sur la pertinence d'un tel outil sur l'utilisation des NMM. Il considère en effet qu'aux vues des incertitudes scientifiques vis-à-vis des risques qu'engendrent les NMM, la mise en place d'une ACV, en tant qu'outil défini par les normes ISO peut s'avérer compliquée (notamment par un manque de données scientifiques précises) mais qu'une approche par cycle de vie semble « constituer une opportunité pour appréhender cet aspect ». Il note que la commission européenne a déjà pris en compte cette démarche et que cela peut permettre d'organiser une réponse juridique à un risque émergent.

L'absence de méthodes de test standardisées et les variations de potentiel de risque des NMM durant leur cycle de vie apportent des difficultés de mise en place d'outils de maîtrise des risques des NMM dans un contexte réglementaire (van Teunenbroek, 2017).

Les risques, environnementaux et sur la santé, liés à l'exposition aux NM ont été étudiés avec attention depuis plusieurs années. Les méthodes d'évaluation des risques ont été proposées par des industriels, des législateurs, les comités d'experts, les ONG comme un outil pour informer les décisionnaires concernant le risque des NM manufacturés. Cependant, beaucoup de scientifiques se demandent si le cadre actuel d'évaluation des risques est un outil expérimental adapté pour apporter des bases scientifiques solides sur lesquelles peut se baser la régulation des NMM (Syberg et Hansen, 2016).

Les risques des NMM dépendent de : la surface, la charge en surface, composition chimique en surface, l'état d'agglomération, la composition chimique, la taille, etc. Cependant, les évaluations des risques chimiques sont basées uniquement sur l'identité chimique à partir de laquelle sont déterminés le devenir et les effets de ce produit chimique.

Lors de l'évaluation des risques, la relation de cause à effet vis-à-vis de l'exposition aux NMM est parfois difficile à établir. En effet, les NMM sont présents dans différentes formes. La même particule peut être présente seule, ou sous forme d'agglomérat ou sous forme d'agrégat. La surface, ainsi que le type de liaison entre particules (liaison forte pour les agrégats) diffèrent en fonction de la manière dont les NMM interfèrent dans l'environnement. De nombreuses incertitudes sur la détermination de la toxicité sont encore présentes (Syberg et Hansen, 2016).

Dès 2005, certaines instances, comme l'AFSSET, mettent en avant la nécessité de développer des tests toxicologiques standardisés pour les NMM afin de pouvoir mettre en place un principe d'évaluation systématique des NMM (Lacour, 2008). Actuellement, il n'existe pas de tel test.

Une limite supplémentaire à la mise en place de mesures et réglementation pour la protection de l'environnement est liée à la difficulté de comprendre le devenir et la diffusion des NMM dans l'environnement. En effet, les spécificités des NMM obligent à développer de nouvelles techniques de mesures des risques et de nouvelles méthodes d'évaluation de la toxicité. Par exemple, Syberg et Hansen (2016) émettent l'hypothèse que plus la concentration des NMM est élevée, plus l'écotoxicité est élevée (car il y a augmentation de la surface spécifique). En effet, le phénomène d'agrégation dépend de la concentration à partir d'un certain point : plus la concentration augmente, plus les NMM ont tendance à s'agréger et donc plus la surface spécifique diminue et donc l'écotoxicité diminue. Ainsi, l'approche dose – réponse n'est pas adaptée car elle dépend de plusieurs concentrations spécifiques et non d'uniquement une concentration. Comprendre le comportement de l'agglomération et de l'agrégation dans l'environnement devrait faire partie de l'étude des tests éco-toxicologiques, mais n'est pas considéré dans les tests chimiques actuels. On considère que l'écotoxicité des NM est liée à la surface de contact disponible (augmentation de la surface de réaction, et de l'émission d'ion depuis cette surface, lorsque celle-ci augmente). Des alternatives à la limite en masse / concentration massique (sur laquelle de nombreuses réglementations se basent) ont été proposées comme : la surface, le nombre de particules, etc.

1.2.3.2 Règlementation sur la protection des travailleurs exposés aux NMM et nanodéchets

Ce paragraphe aborde la question de la sécurité des travailleurs liée à la manipulation des NMM présents dans les nanodéchets. Les textes et principes suivants sont abordés :

- Le principe de prévention (pour rappel, le principe de précaution est issu du droit de l'environnement, donc entre dans le cadre de la responsabilité des autorités publiques et administratives, tandis que le principe de prévention requiert du droit du travail, engage la responsabilité de l'employeur et implique une obligation de protection absolue, donc obligation de résultat et non de moyen).
- Les droits et réglementations liés aux travailleurs.
- La réglementation en lien avec l'expression et la mesure de la toxicité.

L'utilisation et la présence nanomatériaux manufacturés concerne une multitude de secteurs d'activité, de l'électronique, à l'automobile, en passant par l'aéronautique, l'industrie spatiale, la défense, les communications, la chimie, les biotechnologies, l'industrie cosmétique et pharmaceutique, les matériaux de construction, la métallurgie, l'industrie textile, de l'énergie, etc.

De nombreux travailleurs sont donc amenés à entrer en contact avec des NP. Or, les effets sur la santé humaine de l'utilisation des NM ne sont aujourd'hui pas totalement connus.

Pour mesurer le risque, il est nécessaire de définir le danger et l'exposition. Les principaux modes d'exposition sont : l'inhalation, l'ingestion, et le contact cutanée (Nanomet, 2017).

Il n'existe actuellement pas de réglementation spécifique de prévention vis-à-vis des NMM. Dans ce cadre, la réglementation existante de prévention du risque chimique prévue dans le code du travail doit être appliquée (Drais, 2017).

Les travailleurs exposés aux NMM sont également présents dans les sites de production de cosmétiques, dans l'agroalimentaire, l'automobile, l'industrie pharmaceutiques, les laboratoires de recherches etc. Reporterre semble indiquer que les travailleurs les plus exposés aux NMM sont dans des secteurs du bâtiment (notamment via les peintures, solvants, etc.) et de gestion des déchets (lors de la manipulation d'objets contenant des NMM), où la présence de NMM est difficilement mesurable voire méconnue, et où les mesures de protection collectives et individuelles sont difficilement applicables. (Blandin, 2016) A contrario, les usines de production ont clairement identifié les sources de productions de NMM et mis en place des mesures de protection adéquats (système de ventilation, travail sous hotte, masques filtrants, tenues intégrales, isolement de la zone de travail, etc).

Il existe actuellement des techniques de mesures d'exposition aux NMM pour des travailleurs spécifiques dans des lieux confinés (laboratoires notamment), où le risque est clairement identifié et où il est plus facile de mettre en place des actions pour limiter les risques de contamination. Cependant, il est difficile de mesurer la présence des NMM dans l'air dans un espace non confiné. Il est donc difficile de connaître l'exposition des travailleurs intervenant à l'extérieur ou dans des bâtiments dont le secteur d'activité est totalement indépendant de la production des NMM (dont notamment BTP, gestion des déchets, etc.) (Brosset, 2013). En absence de mesure fiable et en absence de connaissance sur la toxicité des produits à l'état nanoparticulaires, il semble difficile de développer les mesures de protection adéquates.

L'OCDE a mis en place des groupes de travail pour étudier la problématique de la métrologie de l'air dans les lieux de travail (OCDE, 2017). Elle a publié des ouvrages sur l'exposition sur les lieux de travail à la mesure des NMM dans l'air ambiant au travail :

- *Strategies, techniques and sampling protocols for determining the concentrations of manufactured nanomaterials in air at the workplace (2017)*
- *Harmonized tiered approach to measure and assess the potential exposure to airborne emissions of engineered nano-objects and their agglomerates and aggregates at workplaces (2015)*
- *Emission Assessment for the Identification of Sources and Release of Airborne Manufactured Nanomaterials in the Workplace: Compilation of Existing Guidance (2009)*
- *Comparison of Guidance on Selection of Skin Protective Equipment and Respirators for Use in the Workplace: Manufactured Nanomaterials (2009)*

Les principes généraux relatifs à la protection de la santé des salariés sont applicables (INRS, 2017) notamment : sur les obligations de l'employeur dont sa responsabilité pour prendre les mesures nécessaires afin d'assurer la sécurité et protéger la santé physique et mentale des travailleurs (code du Travail L 4121-1) et les principes de prévention pour limiter les risques (entre autres éviter et évaluer les risques qui ne peuvent pas être évités / combattre les risques à la source / se tenir à jour de l'état d'évolution de la technique / remplacer ce qui est dangereux par ce qui n'est pas dangereux ou par ce qui est moins dangereux - code du Travail L 4121-2) (Nanomet, 2017).

Il est actuellement difficile de mesurer risques de l'exposition des travailleurs aux nanoparticules, pour plusieurs raisons dont :

- La mesure de la quantité n'est pas adaptée aux NMM car elle ne permet pas de prendre en compte le nombre de NP et de la surface de contact. De plus, dénombrer les NP est compliqué car les NP sont souvent sous forme d'agglomérat (liaisons faibles entre NP) ou d'agrégat (liaisons fortes entre NP). A noter que certaines substances à l'état macroscopiques ne sont pas CMR, mais le deviennent à l'état nanoscopique.
- Les NMM sont composés de particules de taille différentes (eg. TiO₂).
- La toxicité dépend du type de NMM : il s'avère difficile de fixer une valeur seuil. A ce titre, aucune valeur seuil de limite d'exposition professionnelles pour les NMM n'existe actuellement dans la réglementation française et européenne. En France, des valeurs limites d'exposition relatives à différentes catégories de poussières existent (les poussières sans effet spécifique, le dioxyde de titane, le graphite sous forme non fibreuse, certains oxydes et sels métalliques, etc.) mais non adaptées aux substances sous forme nanométrique (INRS, 2017).
- La toxicité est parfois méconnue.

- Les NMM sont en mélange ou dans des matrices, il s'avère donc compliquer de déterminer les propriétés de ce mélange, car les conséquences des interactions sont parfois inconnues.

Pour limiter l'exposition des travailleurs aux NMM, le ministère du travail conseille « *de limiter, voire supprimer les risques de contacts avec l'opérateur notamment par des mesures de confinement du procédé.* », ainsi que d'adapter les Equipements de Protection Individuels et Equipement de Protection Communes à la taille des NP, et de stocker dans une matrice solide et liquide lors du transport et manutention les NP afin de limiter leur dispersion (Ministère du travail, 2017).

En 2014, un dispositif national appelé EpiNano a été mis en place par Santé Public France, à l'initiative de la Direction générale de la santé (DGS) et la Direction générale du travail (DGT) depuis 2007, et a pour but de « *concevoir un système de surveillance épidémiologique dédié à la détection précoce d'effets sanitaires indésirables chez les travailleurs exposés aux nanomatériaux* » (INVS, 2018). Cette étude est centrée sur l'exposition des travailleurs à familles de nanomatériaux : les nanotubes de carbone, le dioxyde de titane, le dioxyde de silice et le noir de carbone.

Veillenano rapporte que le décembre 2017, une décision de justice est prise pour la première fois en Europe par rapport à l'exposition des travailleurs aux NMM. Ils considèrent cette décision comme une avancée. Elle concerne cependant un cas particulier d'un travailleur ayant subi une greffe de rein, et qui ne devrait pas être exposé aux NMM (Veillenano, 2018b).

Depuis 2013, l'INERIS propose une certification volontaire des Meilleures Technologies Disponibles (MTD) de protection des personnes en présence de nano-objets appelée Nano-Cert MTD. Cette certification concerne, au sein des laboratoires de recherche et des installations industrielles qui utilisent des aérosols contenant des nano-objets, les travailleurs ayant des postes :

- d'« Opérateurs nano », qui travaillent en présence de nano-objets en fabrication, recherche, maintenance, dans les domaines du transport, du traitement des déchets/recyclage... et ce quel que soit le temps de présence ;
- de Préventeur sécurité (personne qui participe à l'analyse des postes et à la définition des règles/consignes de sécurité).

Les Meilleures technologies disponibles sont définies comme : « *Appliquées à des produits composés d'un ou plusieurs matériels ou d'un système pouvant être une installation de protection de postes de travail. Ces produits/systèmes/installations ont pour fonction de protéger des personnes travaillant à proximité des nano-objets* » (INERIS, 2013 et 2018).

Le but est d'initier le développement des techniques de sécurisation du personnel travaillant en contact avec des NP.

En France, depuis 2013, la plateforme NanoSécurité PNS permet de regrouper les moyens et les connaissances relatives à la sécurité des personnes travaillant en contact avec les NMM. Cette plateforme résulte de la mise à disposition aux industries des connaissances de la CEA en la matière, à la demande du gouvernement et dans le cadre d'un plan nano-Innov de 2009. Les chercheurs de la PNS travaillent sur la compréhension des mécanismes de vieillissement des produits manufacturés contenant des nanomatériaux et pouvant entraîner le relargage de particules, et ce dans le but de développer avec l'industriel des produits sûrs (CEA Tech, 2016). La problématique de sécurité de protection est étudiée sur l'ensemble du cycle de vie des NM. Cette plateforme travaille en collaboration avec la plateforme de nano-caractérisation (PFNC) commune à trois instituts du CEA Grenoble (Inac, Leti et Liten) et fondée en 2006, notamment sur les mesures de l'exposition aux postes de travail. Le Liten propose aux industriels de réaliser des études, des guides de bonnes pratiques et des équipements de mesures pour identifier l'exposition des NM sur les postes de travail.

De plus, tous les deux ans, une conférence NanoSafe est organisée par la CEA, pour présenter les progrès et les développements majeurs concernant la sécurité autour de l'usage des NM (CEA Tech, 2018).

Références bibliographiques

60 millions de consommateurs (2017) Bonbons, gâteaux, stop aux nanoparticules, Mensuel - N° 529 - septembre 2017, disponible via :

<https://www.60millions-mag.com/kiosque/bonbons-gateaux-stop-aux-nanoparticules>

Agir pour l'environnement (2016a) Les nanoparticules dans l'alimentation : dangereuses, inutiles et incontrôlées - Un moratoire s'impose ! Dossier de presse – 15 juin 2016, disponible via : https://www.agirpourenvironnement.org/sites/default/files/communiqués_presses/160613_Dossier_de_presse_Enquete_Nano.pdf

Agir pour l'environnement (2016b) Mais où se cachent les nanoparticules ? disponible via : www.infonano.org

ANSES (2014) AVIS de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail relatif à la modification des annexes de REACH en vue de la prise en compte des nanomatériaux, disponible via : <https://www.anses.fr/fr/system/files/AP2013sa0127.pdf>

ANSES (2017) Déclaration des substances à l'état nanoparticulaire - exercice 2017 : rapport d'étude, disponible via : www.r-nano.fr.

ANSM (2016) Questions/Réponses sur la Règlementation des produits cosmétiques, disponible via : http://ansm.sante.fr/var/ansm_site/storage/original/application/2a0e1a35280c1f5e4bf15484f3d5435e.pdf

Arrêté du 6 août 2012 relatif au contenu et aux conditions de présentation de la déclaration annuelle des substances à l'état nanoparticulaire, disponible via : <https://www.legifrance.gouv.fr/eli/arrete/2012/8/6/DEVP1227946A/jo>

Arrêté du 5 mai 2017 fixant les conditions d'étiquetage des nanomatériaux manufacturés dans les denrées alimentaires, disponible via :

<https://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000034633846&categorieLien=id>.

Arrêté Royal (Belgique) du 27 mai 2014, relatif à la mise sur le marché des substances manufacturées à l'état nanoparticulaire, disponible via : http://www.etaamb.be/fr/arrete-royal-du-27-mai-2014_n2014024329.html

Bergeson L.L. (2013) Norway Requires Information on Norwegian Product Register Chemicals in Nanoform, disponible via : <https://nanotech.lawbc.com/2013/01/norway-requires-information-on-norwegian-product-register-chemicals-in-nanoform/>

BEUC (2014) European NGOs position paper on the Regulation of nanomaterials, disponible via :

http://www.beuc.eu/publications/beuc-x-2014-024_sma_nano_position_paper_caracal_final_clean.pdf

Billet P. (2010) « Déchets - Risques industriels - Nanoparticules », Revue juridique de l'environnement 2010/5 (n° spécial), p. 115-128., disponible via :

<https://www.cairn.info/revue-revue-juridique-de-l-environnement-2010-5-page-115.htm>

Blandin T. (2016) Nanoparticules : les travailleurs sont les premiers exposés, article publié le 17 juin 2016 dans Reporterre, disponible via :

<https://reporterre.net/Nanoparticules-les-travailleurs-sont-les-premiers-exposes>

Boughriet R. (2017) 60 millions de consommateurs s'attaque aux nanoparticules dans les bonbons et gâteaux, Actu Environnement.

Boughriet R. (2018) Nanoparticules dans les aliments et les cosmétiques : l'UFC-Que Choisir dépose neuf plaintes, Actu Environnement.

Broomfield M., Hansen S.F., Pelsy F. (2016) Support for 3rd regulatory review on nanomaterials – environmental legislation - Report for European Commission DG Environment, 191p. disponible via :

http://orbit.dtu.dk/files/130663951/Broomfield_et_al._2016.pdf

Brosset (2013) The Law of the European Union on Nanotechnologies: Comments on a Paradox, Reclat 22, pp. 155-162.

Bumbudsanpharoke N. et Ko S. (2015) Nano-Food Packaging: An Overview of Market, Migration Research, and Safety Regulations, Journal of food science.

CCI Hainaut (2015) enregistrement des produits et substances chimiques : le registre belge des nanomatériaux, disponible via : <https://www.ccih.be/enregistrement-des-substances-et-produits-chimiques-le-registre-belge-des-nanomateriaux/>

CEA Tech (2016) un parc d'équipements unique en europe au service des industriels - Nanocaracterisation et nanosecurité, disponible via : <http://liten.cea.fr/cea-tech/liten/Pages/technos%20Nanotech%20composants/NanocaracterisationNanosecurite.aspx>

CEA Tech (2017) la législation, disponible via : <http://www.nanosafety-platform.com/cea-tech/pns/Pages/Les%20nanomat%C3%A9riaux/la-legislation.aspx>

CEA Tech (2018) Nanosafe 2018 – General overview, disponible via : <http://www.cea.fr/cea-tech/pns/nanosafe/en/Pages/Nanosafe%20Conference/Nanosafe%202018/General-Overview.aspx>

ChemSafetyPRO (2018) Regulation on Nanomaterials in EU and Nano Register 2016, disponible via : http://www.chemsafetypro.com/Topics/EU/Regulations_on_Nanomaterials_in_EU_and_Nano_Register.html

Code de l'environnement, Chapitre III : Prévention des risques pour la santé et l'environnement résultant de l'exposition aux substances à l'état nanoparticulaire, art. L. 523-1 à 523-5.

Code de l'environnement, Articles L. 523-5 à 523-21.

Code de l'environnement, Article L. 521-7.

Code de la consommation aux articles R 112-1 à R 112-31.

Code du travail, Chapitre Ier : Obligations de l'employeur. Articles L4121-1 à 5.

Commission Européenne (2012) Communication de la commission au parlement européen, au conseil et au comité économique et social européen - Deuxième examen réglementaire relatif aux nanomatériaux, accédé en mars 2018.

Commission Européenne (2018) Cosmetic Product Notification Portal.

Danish Environmental Protection Agency (2015) Assessment of the administrative burdens on businesses with a reporting obligation to the Danish Nanoproductregister, Environmental project No. 1804, disponible via : <https://www2.mst.dk/Udgiv/publications/2015/12/978-87-93435-09-4.pdf>.

Danish Environmental Protection Agency (2018) the Danish nanoproduct register, accédé en juin 2018, disponible via : <http://eng.mst.dk/chemicals/chemicals-in-products/nanomaterials/the-danish-nanoproduct-register/>

Déchets Infos (2018) Dossier BREF incinération : les futures valeurs limites d'émissions sont fixées, p 7, Déchets Infos n°140 – 20 juin 2018.

Décision de la Commission du 18 décembre 2014 2000/532/CE établissant la liste des déchets, conformément à la directive 2008/98/CE du Parlement européen et du Conseil Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE.

Décret n° 2012-232 du 17/02/12 relatif à la déclaration annuelle des substances à l'état nanoparticulaire pris en application de l'article L. 523-4 du code de l'environnement (JO n° 43 du 19 février 2012).

Décret n° 2012-233 du 17/02/12 relatif à la désignation des organismes mentionnés à l'article L. 523-3 du code de l'environnement.

Décret n° 2017-765 du 4 mai 2017 relatif à la mise à disposition des informations obtenues en application des articles L. 523-1 et L. 523-2 du code de l'environnement.

DGCCRF (2015) Etiquetage des denrées alimentaires, nouvelles règles européennes, disponible via :

<https://www.economie.gouv.fr/dgccrf/etiquetage-des-denrees-alimentaires-nouvelles-regles-europeennes>

DGCCRF. (2018) Contrôle de la présence de nanoparticules dans les produits alimentaires et les cosmétiques, [Le portail de l'Économie, des Finances, de l'Action et des Comptes publics](#), disponible via : <https://www.economie.gouv.fr/dgccrf/contrôle-presence-nanoparticules-dans-produits-alimentaires-et-cosmetiques-par-dgccrf>

Directive 91/271/CEE – traitement des eaux urbaines résiduaires.

Directive 94/62/CE du 20 décembre 1994 du Parlement européen et du Conseil relative aux emballages et aux déchets d'emballages.

DIRECTIVE 96/59/CE DU CONSEIL du 16 septembre 1996 concernant l'élimination des polychlorobiphényles et des polychloroterphényles (PCB et PCT).

Directive 1999/31/CE du Conseil du 26 avril 1999 concernant la mise en décharge des déchets.

Directive 2000/13/CE du Parlement Européen et du Conseil du 20 mars 2000 relative au rapprochement des législations des États membres concernant l'étiquetage et la présentation des denrées alimentaires ainsi que la publicité faite à leur égard.

Directive 2000/53/EC sur les véhicules hors d'usage.

Directive 2008/98/CE du Parlement européen et du Conseil du 19 novembre 2008 relative aux déchets et abrogeant certaines directives.

Directive 2011/65/UE du Parlement européen et du Conseil du 8 juin 2011 relative à la limitation de l'utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques.

Directive 2012/19/EU relative aux déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE) du 4 juillet 2012.

Dode (2013), déclaration des nanoparticules : deux mois supplémentaires accordés aux entreprises Actu environnement.

DREAL Limousin (2014) Les nanomatériaux/nanoparticules dans les bâtiments, disponible via : http://www.nouvelle-aquitaine.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/NANOMATERIAUX_versionofficielle_fevrier_2014.pdf

ECHA (2016) Guide technique enregistrement, 130 p., disponible via : https://echa.europa.eu/documents/10162/13632/registration_fr.pdf/4b86b7f0-c427-40a8-8d67-7f59a6da6919

ECHA (2018a) Comprendre le CLP, disponible via :

<https://echa.europa.eu/fr/regulations/clp/understanding-clp>

ECHA (2018b) Regroupement de substances et références croisées, disponible via : <https://echa.europa.eu/fr/support/registration/how-to-avoid-unnecessary-testing-on-animals/grouping-of-substances-and-read-across>

ECHA (2018c) Nanomatériaux en vertu du règlement sur les produits biocides, disponible via :

<https://echa.europa.eu/fr/regulations/nanomaterials-under-bpr>

ECHA (2018d) Companies to provide more information on nanomaterials, disponible via :

<https://echa.europa.eu/fr/-/companies-to-provide-more-information-on-nanomaterials>

Fédération Française de la Parfumerie Sélective (2013) Guides pratiques d'application du Règlement cosmétique, disponible via :

<http://www.ffps.fr/wp-content/uploads/2013/07/Guide-pratique-FFPS-complet1.pdf>

Fleitour G. (2014) Nanomatériaux : les industriels "surpris" par les recommandations de l'Anses, publié par l'Usine Nouvelle le 21/05/2014, disponible via :

<https://www.usinenouvelle.com/article/nanomateriaux-les-industriels-surpris-par-les-recommandations-de-l-anses.N263986>

Forum NanoRESP (2013) Compte Rendu de la réunion du 05/12/13 sur la traçabilité des nanoproducts : la déclaration obligatoire répond-t-elle à ses objectifs ? disponible via :

http://www.nanoresp.fr/wp-content/uploads/2014/02/NanoRESP_CR_051213_FIN1.pdf

Forum NanoRESP (2017) Produire « nanofree », est-ce bien raisonnable ? Restitution de la séance du 7 juin 2017, disponible via :

<http://www.nanoresp.fr/produire-nanofree-est-ce-bien-raisonnable/>

INERIS (2013) Nano-Cert MTD : l'INERIS complète sa démarche de certification en nano-sécurité - Communiqué de presse, disponible via :

<https://www.ineris.fr/sites/ineris.fr/files/contribution/Documents/cp-nanocert-1380709021.pdf>

INERIS (2018) Règles spécifiques de certification Des meilleures techniques disponibles de protection des personnes travaillant en présence de nano-objets, disponible via :

<https://prestations.ineris.fr/sites/prestation.ineris.fr/files/PrestaWeb/Pages-Solution/DSC/Nano-technologies%20-%20Nano-CERT/PR-0953AA-Referentiel-Nano-CERT-MTD.pdf>

INRS (2014) Nanomatériaux, nanoparticules. Prévention des risques, disponible via :

<http://www.inrs.fr/risques/nanomateriaux/prevention-risques.html>

INVS (2018) EpiNano, publié le 08/04/2014, dernière mise à jour le 27/03/2018, disponible via :

<http://invs.santepubliquefrance.fr/Dossiers-thematiques/Travail-et-sante/EpiNano>

Justo-Hanani R. et Dayan T. (2015) European risk governance of nanotechnology: Explaining the emerging regulatory policy, Research Policy 44, p.1527-1536.

Kiefer N. et Franco D. (2017) Le réglementation concernant les nanomatériaux et le processus R-Nano, Techniques de l'Ingénieur, fiche pratique – réf. : 1643.

Kuswandi. (2017) Environmental friendly food nano-packaging, Environ Chem Lett 15, p. 205–221, DOI 10.1007/s10311-017-0613-7.

LOI n° 2010-788 du 12 juillet 2010 dite Grenelle II portant engagement national pour l'environnement, Version consolidée au 06 avril 2018

La dépêche (2018) Nanoparticules dans les aliments et cosmétiques : la DGCCRF s'exprime, article publié dans La dépêche le 24 janvier 2018, disponible via :

<https://www.ladepeche.fr/article/2018/01/24/2728172-nanoparticules-dans-les-aliments-et-cosmetiques-la-dgccrf-s-exprime.html>

Lacour A. (2013) NanoNorma. : De l'Innovation à l'Utilisation, quel cadre normatif pour les nano-objets ? Archives ouvertes.

Langlais A. (2014) Réflexions juridiques sur l'analyse du cycle de vie des nanomatériaux, Techniques de l'ingénieur réf : RE240 V1.

Laperche D. (2014), déclaration R-Nano : un délai supplémentaire pour les distributeurs, Actu environnement, disponible via : <https://www.actu-environnement.com/>

Laperche D. (2017), Les observatoires régionaux des déchets connaîtront désormais les entreprises utilisant des nano, Actu environnement, disponible via : <https://www.actu-environnement.com/>

Laperche D. (2018) Le règlement Reach prend désormais explicitement en compte les nanomatériaux, Actu environnement, disponible via : <https://www.actu-environnement.com/ae/news/reglement-Reach-nanomateriaux-32519.php4#xtor=ES-6>

Les amis de la Terre (2014) Nanomatériaux : combien de milliers de tonnes en France ? disponible via : <http://www.amisdelaterre.org/Nanomateriaux-combien-de-milliers-de-tonnes-en-France.html>

Maynard A. (2006) Nanotechnology, a research strategy for addressing risk. Woodrow Wilson International Centre for Scholars on Emerging Nanotechnology, disponible via :

<https://www.nanowerk.com/nanotechnology/reports/reportpdf/report63.pdf>

Ministère du Travail (2017) Nanomatériaux - Autres dangers et risques - Ministère du Travail ; publié le 18.03.09 et mis à jour le 01.08.17, disponible via : <http://travail-emploi.gouv.fr/sante-au-travail/prevention-des-risques/autres-dangers-et-risques/article/nanomateriaux>

Musee N. (2011) Nanowastes and the environment: Potential new waste management paradigm, Environment International 37, p. 112–128.

Nanomet (2017) Evaluation de l'exposition potentielle des travailleurs aux nanomatériaux, disponible via : <http://www.nanomet.fr/wp-content/uploads/2017/09/7-Mesure-de-lexposition.pdf>

Norwegian environment agency (2017) What chemical must be reported? , disponible via : <http://www.miljodirektoratet.no/en/Areas-of-activity1/Chemicals/The-Product-Register/What-Chemicals-Must-Be-Reported/>

OCDE (2009) Comparison of Guidance on Selection of Skin Protective Equipment and Respirators for Use in the Workplace: Manufactured Nanomaterials, No12, 25 p., disponible via : <http://www.oecd.org/env/ehs/nanosafety/43289781.pdf>

OCDE (2009) Emission Assessment for the Identification of Sources and Release of Airborne Manufactured Nanomaterials in the Workplace: Compilation of Existing Guidance, No 11, disponible via : <https://www.oecd.org/env/ehs/nanosafety/43289645.pdf>

OCDE (2015) Harmonized tiered approach to measure and assess the potential exposure to airborne emissions of engineered nano-objects and their agglomerates and aggregates at workplaces - Series on the Safety of Manufactured Nanomaterials No. 55, p.51, disponible via : [http://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote=env/jm/mono\(2015\)19&doclanguage=en](http://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote=env/jm/mono(2015)19&doclanguage=en)

OCDE (2017) Strategies, techniques and sampling protocols for determining the concentrations of manufactured nanomaterials in air at the workplace series on the safety of manufactured nanomaterials no. 82, p.155, disponible via :

[http://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote=env/jm/mono\(2017\)30&doclanguage=en](http://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote=env/jm/mono(2017)30&doclanguage=en).

Oomen A. G., Steinhäuser K. G., Bleeker E. A.J., van Broekhuizen F., Sips F., Dekkers S., Wijnhoven S.W.P., Sayre P.G. (2018) Risk assessment frameworks for nanomaterials Scope, link to regulations, applicability, and outline for future directions in view of needed increase in efficiency, NanoImpact 9, p. 1–13.

Perrier J. (2018) Les nanomatériaux dans l'alimentation, Quelques repères, disponible via : <http://www.nanoresp.fr/wp-content/uploads/2015/10/Fiche-rep%C3%A8re-Nanoalim.pdf>

Ponce del Castillo A. (2014) La législation européenne sur les déchets : situation actuelle et évolutions futures, 1er 28 semestre 2014/HesaMag #09 Dossier spécial 19/36, pp.28-34.

ProSafe (2017) Towards a more effective and efficient governance and regulation of nanomaterials, ProSafe White Paper, 47 p., disponible via :

http://www.rivm.nl/en/About_RIVM/Mission_and_strategy/International_Affairs/International_Projects/Completed/ProSafe/ProSafe_Deliverables/ProSafe_White_Paper_updated_version_20170922.pdf

ProSafe (2018) What is PROSAFE ? Disponible via : <http://www.prosafe.org/index.php/about-us/contentall-comcontent-views/what-is-prosafe>

Puolamaa M. and Kobe A. (2012) Nanomaterials in REACH, CA/59/2008 rev.1, Brussels, 16th December 2008, disponible via : https://echa.europa.eu/documents/10162/5402174/7_nmws_7_nanomaterials_under_reach_en.pdf.

Quinn B., (2017) Registration dossiers covering nanoforms: best practice, Webinar: updated REACH Guidance for nanomaterials: what you need to know, ECHA, disponible via:

https://echa.europa.eu/documents/10162/23489227/301117_nano_webinar_nanoforms_how_to_quinn_en.pdf/2ff6d1d6-61c3-e0fb-e6f9-0803f53d1b29.

Radisson (2012) [Nanoparticules : l'obligation de déclaration devient effective](#), Actu environnement, disponible via : <https://www.actu-environnement.com/ae/news/nanoparticules-declaration-obligatoire-decret-publication-14996.php4>

Recommandation 2011/696/UE de la commission du 18 octobre 2011 relative à la définition des nanomatériaux, disponible via : <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:275:0038:0040:FR:PDF>.

Règlement (CE) n°1907/2006 du Parlement européen et du Conseil du 18 décembre 2006 concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, disponible via :

<https://documents.lne.fr/publications/reglements/1907-2006-reach.pdf>

Règlement (CE) n° 987/2008 de la Commission du 8 octobre 2008 modifiant les annexes IV et V du règlement (CE) n° 1907/2006 du Parlement européen et du Conseil concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH).

Règlement (CE) n° 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges (dit règlement CLP, Classification, Labelling and Packaging).

Règlement (CE) n°1333/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 sur les additifs alimentaires.

Règlement (CE) n° 1223/2009 du Parlement européen et du Conseil du 30 novembre 2009 relatif aux produits cosmétiques.

Règlement (CE) No 450/2009 de la Commission du 29 mai 2009 concernant les matériaux et objets actifs et intelligents destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires.

Règlement (CE) n° 453/2010 de la Commission du 20 mai 2010 modifiant le règlement (CE) n°1907/2006 du parlement européen et du Conseil concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH).

Règlement (CE) n° 453/2010 de la Commission du 20 mai 2010 modifiant le règlement (CE) n°1907/2006 du parlement européen et du Conseil concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH).

Règlement (UE) n° 10/2011 de la Commission du 14 janvier 2011 concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires.

Règlement (UE) n° 1169/2011 du parlement européen et du conseil du 25 octobre 2011 concernant l'information des consommateurs sur les denrées alimentaires, modifiant les règlements (CE) n° 1924/2006 et (CE) n° 1925/2006 du Parlement européen et du Conseil et abrogeant la directive 87/250/CEE de la Commission, la directive 90/496/CEE du Conseil, la directive 1999/10/CE de la Commission, la directive 2000/13/CE du Parlement européen et du Conseil, les directives 2002/67/CE et 2008/5/CE de la Commission et le règlement (CE) n° 608/2004 de la Commission.

Règlement (UE) n°528/2012 DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL du 22 mai 2012 concernant la mise à disposition sur le marché et l'utilisation des produits biocides.

Règlement (UE) 2015/2283 du parlement européen et du conseil du 25 novembre 2015 relatif aux nouveaux aliments, modifiant le règlement (UE) no 1169/2011 du Parlement européen et du Conseil et abrogeant le règlement (CE) no 258/97 du Parlement européen et du Conseil et le règlement (CE) no 1852/2001 de la Commission.

Règlement (UE) 2016/621 de la Commission du 21 avril 2016 modifiant l'annexe VI du règlement (CE) n° 1223/2009 du Parlement européen et du Conseil relatif aux produits cosmétiques.

RISE (2015) Nanotechnologies, dossier de 17 p., disponible via : <http://www.rise.be/outils-d-actions/nanotechnologies.htm>

SafeNano (2016) Catalogue of nanomaterials used in cosmetic products placed on the EU market, disponible via : http://www.safenano.org/media/127231/nanocatalogue_06_2017_en.pdf

Service Public Fédéral Santé publique, Sécurité de la Chaîne alimentaire et Environnement (2018), Le registre, disponible via : https://www.health.belgium.be/sites/default/files/uploads/fields/fpshealth_theme_file/9_fr_flyer_registre_nanomatériaux.pdf

Steinhäuser K., Sayre P., Baun A., Burello E., Kuhlbusch T., Lowry G., Nowack B., Oberdörster G., Oomen A., Rothen-Rutishauser B. (2017) Final report on relevant data from NANoREG and OECD WPMN and other projects: Reliability of Methods and Data for Regulatory Assessment of Nanomaterial Risks, ProSafe.

Syberg K. and Hansen S.F. (2016) Environmental risk assessment of chemicals and nanomaterials - The best foundation for regulatory decision-making? Science of the Total Environment 541, p. 784–794.

UE (2017) The ProSafe white paper, Towards a more effective and efficient governance and regulation of nanomaterials, disponible via :

http://www.rivm.nl/en/About_RIVM/Mission_and_strategy/International_Affairs/International_Projects/Completed/ProSafe/ProSafe_Deliverables/ProSafe_White_Paper_updated_version_20170922.pdf

UFC que choisir (2018) Nanoparticules dissimulées : 9 plaintes de l'UFC-Que Choisir contre des fabricants de produits alimentaires et de cosmétiques, publié le 23/01/2018 pour UFC Que Choisir, disponible via : <https://www.quechoisir.org/action-ufc-que-choisir-nanoparticules-dissimulees-9-plaintes-de-l-ufc-que-choisir-contre-des-fabricants-de-produits-alimentaires-et-de-cosmetiques-n50840/>

Van Teunenbroek T., Baker J., Dijkzeul A. (2017) Towards a more effective and efficient governance and regulation of nanomaterials, Particle and Fibre Toxicology.

VeilleNano (2016) Un registre nano danois étendu aux nanoproduits mais limité par de nombreuses exemptions, disponible via : <http://veillenanos.fr/wakka.php?wiki=DeclarationObligatoireNanoDanemark>

Veillenano (2017) Quel encadrement des nanomatériaux dans l'alimentation en Europe ? dernière modification décembre 2017, disponible via :

<http://veillenanos.fr/wakka.php?wiki=ReglementationNanoAlimentationEurope#NovelFood>

VeilleNano (2018a) l'étiquetage [nano], disponible via : <http://veillenanos.fr/wakka.php?wiki=EthiquetageNano>

VeilleNano (2018b) Actualités, disponible via : <http://veillenanos.fr/wakka.php?wiki=ActualiteS>

VeilleNano (2018c) La déclaration obligatoire des nanomatériaux en Belgique, disponible via : <http://veillenanos.fr/wakka.php?wiki=DeclarationObligatoireNanoBelgique>

VeilleNano (2018d), les différents (projets de) registres de nano nationaux, disponible via : <http://veillenanos.fr/wakka.php?wiki=LesDifferentsRegistresNanoEchelleNationale>

VeilleNano (2018e) EUROPE : Quel encadrement des nanomatériaux par REACH ? disponible via : <http://veillenanos.fr/wakka.php?wiki=NanoREACH>.

1.3 Transformations subies par les NP

Les NP contenues dans les NMM présentent des propriétés qui dépendent de différents facteurs (type, mode d'incorporation dans le produit...). Au cours de leur cycle de vie, elles peuvent cependant subir des transformations et ainsi être dans des états physico-chimiques différents, susceptibles de modifier leurs propriétés, dont la mobilité et la biodisponibilité et par conséquent le risque de dispersion.

Le tableau ci-après synthétise les principales transformations pouvant être subies par les NP. Ces phénomènes sont très importants à prendre en considération pour bien évaluer le devenir potentiel des NMM dans les filières de traitement des déchets. Ces transformations et leurs occurrences dans le cadre de la gestion des nanodéchets sont décrites en détail dans les différents chapitres correspondants aux filières de traitement.

Tableau 7. Description des états physico-chimiques et transformations que peuvent subir les NP.

Transformation	Description
Agglomération	Liaison faible de particules : les forces qui assurent la cohésion d'un agglomérat sont, par exemple, des liaisons faibles, des forces de Van der Waals ou des forces résultant d'une intrication physique simple. L'agglomération correspond à un état instable des particules en suspension.
Homo-agglomération (ou auto-agrégation)	Agglomération d'un seul type de nanoparticules
Hétéro-agglomération	Agglomération avec d'autres particules (type et/ou taille différentes).
Agrégation	Liaison forte ou fusion de particules : les forces qui assurent la cohésion d'un agrégat sont, par exemple, des liaisons fortes, de nature covalente ou des forces résultant d'un frittage ou d'une intrication physique complexe.
Homo-agrégation (ou auto-agrégation)	Agrégation d'un seul type de nanoparticules
Hétéro-agrégation	Agrégation avec d'autres particules (type et/ou taille différentes)
Adsorption	Phénomène de surface par lequel des atomes, des ions ou des molécules se fixent sur une surface solide depuis une phase gazeuse, liquide ou une solution solide. Ce processus est basé sur l'interaction de l'adsorbat avec une surface, ce qui peut faire intervenir divers processus plus ou moins intenses comme les interactions de Van der Waals, les interactions dipolaires, ou les liaisons chimiques covalentes ou ioniques.
Absorption	Phénomène ou processus physique et chimique dans lequel des atomes, molécules ou ions pénètrent dans une phase gazeuse, liquide ou solide.
Complexation	Réaction qui entraîne la formation d'un complexe c'est-à-dire une réaction entre un acide de Lewis, possédant des orbitales vacantes, et une base de Lewis, ayant un ou des doublets électroniques non liants. Dans l'eau, les NP peuvent subir des réactions de la complexation avec la matière organique dissoute ou particulaire.
Sulfuration	Formation d'un sulfure à partir de la réaction entre des NP et des composés sulfurés. La sulfuration des métaux est propice lors de conditions anaérobies (absence d'oxygène) ou lors de la présence de sulfures. La sulfuration est recensée dans la littérature notamment : pour le nano-Ag, le nano-ZnO et le nano-CeO ₂ . Le degré de sulfuration dépend de la taille des NP et également du temps de résidence, de la présence de sulfide, de la solubilité du NP, de sa structure... Il existe différents degrés de sulfuration des NP. Le NP peut conserver sa forme de nanomatériau même après sulfuration.

Transformation	Description
Réactions d'oxydo-réduction	<p>Les réactions d'oxydo-réduction sont des réactions de transfert d'un électron : lors de l'oxydation un élément perd des électrons (le donneur d'électron(s) est le réducteur) ; lors de la réduction un élément gagne des électrons (le gagnant d'électron(s) est l'oxydant).</p> <p>La taille nanométrique des particules leur confère des cinétiques d'oxydation très rapides pouvant mener à des explosions plus violentes que dans le cas de particules macroscopiques.</p> <p>L'oxydation des NP provoque une augmentation de la charge en surface des NP et donc modifie leur réactivité et leur caractéristiques (capacité d'agrégation, hydrophobicité...).</p> <p>La lumière peut modifier l'état d'oxydation des NP (on parle de photo-oxydation et photo-réduction).</p>
Dissolution	<p>Processus par lequel une substance solide, liquide ou gazeuse mise au contact d'un liquide ou d'une source de chaleur passe à l'état de solution.</p> <p>Le taux de dissolution des NP est affecté par différents paramètres (type de NP, pH, teneur en oxygène...). Par ailleurs, la dissolution peut affecter les propriétés des NP et notamment leur toxicité : certains NMM deviennent phytotoxiques sous forme dissoute, provoquant le rejet d'ions toxiques.</p>
Assimilation	<p>L'assimilation des NP à l'intérieur des cellules des êtres vivants (micro-organismes, plantes...) est possible :</p> <ul style="list-style-type: none"> - via la sorption à la surface d'une cellule et son assimilation : une fois les NP à la surface de la membrane cellulaire, ils y pénètrent s'ils sont inférieurs à 50 nm environ. - via la dissolution des NP qui sont ensuite assimilés par la nourriture ou l'eau ; - par l'oxydation des composants de la membrane cellulaire et provoquent sa perméabilité ; - par endocytose (processus cellulaire par lequel une substance est internalisée, en étant entouré par une membrane plasmique) et la phagocytose : certaines études ont révélé que les mécanismes d'endocytoses jouent un rôle important dans l'internalisation des NP. Ces mécanismes sont généralement utilisés pour les fonctions essentielles comme l'assimilation des nutriments, la régulation des récepteurs membranaires, etc.

Les NP ont une propension à s'unir pour donner naissance à des agrégats (liaisons chimiques "fortes") ou à des agglomérats (liaisons physiques "faibles"), pouvant atteindre des dimensions de plusieurs microns. Le degré d'agglomération et d'agrégation des nanoparticules dépend à la fois de leurs propres caractéristiques (concentration, potentiel zêta, hydrophobicité ou hydrophilicité, etc.), des propriétés du fluide (viscosité, polarisabilité, etc.), et des propriétés physico-chimiques des autres particules organiques / inorganiques.

Ces phénomènes peuvent être réversibles : au cours du cycle de vie, les amas peuvent relarguer des NP isolées. Ceci impacte la détermination du caractère nano d'une substance : la Recommandation de définition européenne préconise de mesurer la proportion de particules primaires dont la taille est inférieure à 100 nm par rapport à l'ensemble des particules présentes dans la substance, qu'elles soient isolées ou regroupées en amas (agglomérats/agrégats).

Pour ces deux transformations, deux types peuvent avoir lieu : dans le cas d'une liaison avec un même type de NP, on parle d'homo-agglomération ou homo-agrégation ; à l'inverse, si la liaison a lieu avec une particule de taille ou type différent (ex : colloïdes), on parle alors d'hétéro-agglomération ou hétéro-agrégation.

Ces transformations dépendent de la matrice considérée (solide, liquide ou gazeuse). Ainsi, selon les cas, les possibilités d'agrégation sont différentes. Par exemple, l'agrégation en phase solide dépend essentiellement des propriétés de surface de chaque particule. L'agrégation en phase liquide dépend

des propriétés des particules mais aussi de celles du liquide dans lequel il se trouve. Dans un gaz, le comportement dynamique des NP est régi essentiellement par l'agitation brownienne ou agitation thermique, qui est d'autant plus importante que la dimension est petite. Introduites dans un gaz contenant déjà des particules ultrafines et en raison de cette agitation brownienne, les NP vont se lier entre elles et avec les particules présentes. Les propriétés du milieu peuvent ainsi affecter les caractéristiques chimiques de la surface des NM, ce qui peut avoir un impact sur leurs propriétés (solubilité, fonte, température de frittage, intensité lumineuse, structure cristalline...).

Par ailleurs, tout comme les éléments chimiques de taille macroscopique, les NP peuvent subir d'autres transformations physico-chimiques, telles que l'oxydation, la réduction, la complexation, la sulfuration, la dissolution, l'absorption, l'adsorption... Ces transformations affectent également les propriétés des NP et notamment leur mobilité et leur potentielle toxicité.

1.4 Des évolutions métrologiques en lien avec la réglementation

La détection de NMM contenus dans des produits du quotidien est cruciale pour entreprendre une évaluation globale de leurs impacts potentiels sur les filières de valorisation et traitement de déchets et par conséquent, sur l'environnement. De plus, les industriels se doivent de disposer d'outils de détection et de caractérisation fiables pour être en mesure de répondre aux exigences réglementaires françaises et européennes (registre R-Nano et obligation d'étiquetage).

Cette détection est toutefois rendue difficile étant donnée la multitude de NMM existants ((in)organique, non revêtu/hydrophobe/hydrophile, colloïdale/stable, etc.), les faibles concentrations attendues et leur présence au sein de matrices parfois complexes (Hasselov *et al.*, 2008 ; Tiede *et al.*, 2008 ; Howard, 2010 ; Kammer *et al.*, 2012 ; Schaumann *et al.*, 2014 ; Part *et al.*, 2015 ; Caballero-Guzman et Nowack, 2016 ; Heggelund *et al.*, 2016 ; Adam et Nowack, 2017).

Les colloïdes

Un **colloïde** est la suspension d'une ou plusieurs substances, dispersées régulièrement dans une autre substance, formant un système à deux phases séparées ; il peut prendre des formes diverses, liquides, gel ou pâte. Dans un fluide, il forme une dispersion homogène de particules dont les dimensions vont du nanomètre au micromètre.

Certaines substances naturelles (ex : le lait), mais aussi de nombreuses substances d'intérêt industriel, pratique ou alimentaire se présentent sous cette forme, comme les colles (d'où le nom de colloïde), les encres, la pâte de ciment, les gelées et des compositions épaisses comme la sauce béarnaise ou la mayonnaise.

Les techniques analytiques actuelles ne permettent pas toujours de distinguer les nanomatériaux manufacturés des nanomatériaux naturels (Heggelund *et al.*, 2016). L'application de nano-traceurs aux propriétés optiques uniques, une sorte d'empreinte, pourrait permettre d'entreprendre cette distinction (Part *et al.*, 2015 ; Part, 2018). Il existe aussi de nouvelles approches de type « non ciblées » qui utilisent une méthode récente appelée SP-ICP-TOF-MS (*Single Particle - Induced Coupled Plasma - TOF - Mass Spectroscopy*), loin des analyses de routine et en cours de développement¹¹ (Tanner *et al.*, 2016 ; Part, 2018).

Des techniques prometteuses ont été affinées en vue de la quantification de NMM comme c'est le cas de techniques de séparation couplées à des méthodes basées sur la spectrométrie et les techniques d'imagerie combinées à des méthodes basées sur les rayons X. Elles permettent notamment de déterminer la distribution granulométrique des NMM mais aussi leur morphologie et composition. Part *et al.* (2015) précisent qu'une bonne connaissance de la composition chimique initiale des NMM est d'une importance primordiale dans leur détection et suivi, en sachant que certaines de leurs propriétés peuvent également être considérées comme les paramètres cibles pour l'évaluation du devenir des NMM dans des matrices complexes (dans les déchets ou l'environnement) (cf. Tableau 8).

¹¹ Part (2018) précise qu'il n'y a que 4 appareils actuellement disponibles dans le monde entier.

Tableau 8. Paramètres clés pour la caractérisation de NMM dans l'environnement et méthodes analytiques adaptées pour leur détermination (Part et al.,2015)

ENM characterising parameter	Analytical techniques	ENM characterising parameter	Analytical techniques
Concentration related to particle number or mass	FS, GC-MS, MALS, ICP-MS, SP-ICP-MS, UV/vis	Structure/crystallinity	HR-TEM, SAED, SAXS, XRD
Elemental composition	EDX, GC-MS, ICP-MS, SP-ICP-MS, XPS	Surface area	AFM, BET, SEM, TEM, XPS
Particle size	AFM, APS [*] , CE, CLSM, CPC [*] , DMA [*] , DLS, ELPI [*] , FFF, FMPS [*] , FS, HDC, NTA, MALS, SAXS, SEC, SEM, SMPS [*] , SP-ICP-MS, TEM, XRD	Surface charge	AFM, BET, zeta potential by DLS, XPS
Particle size distribution	AFM, APS [*] , CE, CLSM, CPC [*] , DMA [*] , DLS, ELPI [*] , FFF, FMPS [*] , FS, HDC, NTA, MALS, SAXS, SEC, SEM, SMPS [*] , SP-ICP-MS, TEM, XRD	Surface functionality	EELS, FTIR, Raman, XPS
Agglomeration/aggregation state	AFM, DLS, CLSM, FFF, FS, NTA, SEM, SP-ICP-MS, TEM	Surface speciation	AFM, Fluorescence labelling, SIMS, STM, XPS
Shape	AFM, CLSM, FFF, SEM, TEM		

^{*} Only for aerosol measurements.

Dans le domaine de l'identification et de la mesure des paramètres clés, de grandes avancées ont eu lieu avec le lancement des normes ISO « TC 229 – Nanotechnologies » et « FD ISO/TR 13014 - Directives relatives à la caractérisation physico-chimique des nano-objets manufacturés soumis aux essais toxicologiques ». Une plateforme a été créée à partir de cela, dans le but de développer la métrologie associée à un nombre restreint de paramètres (Feltin, 2018) : la caractérisation du paramètre taille est relativement bien avancée alors que celui de la forme pose encore question vis-à-vis du mesurande (largeur ou longueur, etc.). Pour contribuer à dépasser ces difficultés métrologiques, la Commission européenne a aussi lancé en 2013 un programme de recherche NanoDefine. Il en est ressorti un outil, NanoDefiner e-tool, un arbre de décision pour aider dans la caractérisation de NMM. Plus récemment, les chercheurs au sein du LNE sont arrivés à des résultats très prometteurs, utilisant des techniques innovantes (Feltin, 2018). Leurs résultats devraient être publiés prochainement. Ainsi, malgré de grands questionnements qui persistent, la métrologie associée aux NMM continue d'avancer pour répondre aux enjeux écotoxicologiques actuels. Montañó *et al.* (2014) listent notamment les approches analytiques les plus répandues pour détecter, quantifier et caractériser les NMM dans l'environnement, tout en prenant en compte leurs limites et les besoins nécessaires pour les dépasser (cf. Tableau 8).

Tableau 9. Besoins identifiés en vue d'améliorer les approches analytiques existantes (Montaño et al., 2014)

TEM, transmission electron microscopy; SEM, scanning electron microscopy; sp-ICP-MS, single particle inductively coupled plasma-mass spectrometry; DLS, dynamic light scattering; FI-FFF, flow-field-flow fractionation; Sed-FFF, sedimentation field-flow fractionation; ENMs, engineered nanomaterials; NNPs, naturally occurring nanoparticulate matter; FFF, field flow fractionation; NTA, nanoparticle tracking analysis; EDX, elemental X-ray analysis; OES, optical emission spectroscopy; XAS, X-ray absorption spectroscopy

Measured property	Current analytical approaches	Obstacles to accurate detection and characterisation	Potential need
Particle size	TEM, SEM, sp-ICP-MS, UV-vis, DLS, FI-FFF, Sed-FFF	Introduction of artefacts from sample drying (TEM/SEM)	Analysis of samples in situ with minimal sample preparation
		No elemental specificity (DLS)	Elemental specificity to differentiate between dissimilar nanomaterials
		Inability to differentiate between ENMs and NNPs of similar elemental composition (sp-ICP-MS, TEM, SEM)	Requires another measured property to differentiate between particles of similar elemental composition
Surface groups	NMR spectroscopy, FTIR spectroscopy, zeta potential	Obstructed by high background of natural particles (sp-ICP-MS, TEM, SEM, DLS, FFF)	
		Original coating may have been replaced or overcoated in the environment (all current approaches) Ensemble techniques unable to characterise individual particle populations without prior fractionation steps (all current approaches)	Ability to differentiate between different particle populations in situ Knowledge of how surface groups are attached may help determine if original coating
Particle number concentration	sp-ICP-MS, NTA	Unable to distinguish aggregates from single particle without parallel imaging or sizing technique	Require knowledge pertaining to aggregation state of ENMs
Elemental composition	EDX, sp-ICP-MS, ICP-MS, ICP-OES, XAS	Unable to discern particles of natural or engineered origins May require acidification, eliminating particle integrity (ICP-MS, ICP-OES) Sample preparation may alter sample representativeness Concentration of ENM in sample may be too low (XAS)	Determination of elemental composition in situ with additional sample preparation (i.e. acidification) Improve detection levels for X-ray based spectroscopy
General considerations			
Mass detection limit		ENMs are expected to enter into the environment at very low concentrations (nanograms per litre)	
Size detection limit		Most nanomaterials are between 1 and 100 nm (many smaller than 20 nm)	
Aggregation state		Most nanomaterials are not expected to preserve monodisperse state in the environment Need ability to discern aggregated from single particle material.	
NNPs		Concentration of NNPs in the environment are several orders of magnitude above that of ENMs (milligrams per litre v. nanograms per litre) Some NNPs have similar elemental composition and morphologies to ENMs. NNPs tend to be very polydisperse and can interact with ENMs in the environment.	

La plupart des études publiées sur la présence de NMM dans les déchets s'attachent à détailler le devenir des NMM lors de l'incinération (mesures des aérosols), alors que des études portant sur la libération potentielle de NMM pendant le recyclage des déchets ne sont actuellement pas disponibles. Pour ce qui concerne les effluents liquides, les travaux récents d'Hennebert *et al.* (2017) mettent l'accent sur les difficultés existantes pour différencier les NMM des NP naturellement présentes dans les déchets (sous forme colloïdale, notamment). Dans les lixiviats, la microfiltration et l'ultrafiltration sont utilisées (Hennebert *et al.*, 2013) et des techniques plus récentes existent aussi comme c'est le cas de la FFF (*Free Flow Fractionation*) couplée à de l'ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry*) (Hennebert *et al.*, 2017). Dans des lixiviats synthétiques, l'analyse de NM organiques peut être réalisée grâce à l'HPLC et par transmission de lumière à une longueur d'onde de 800 nm, pour des fullerènes et NTC respectivement (Hennebert *et al.*, 2017). Des méthodes d'analyse ne sont toutefois pas encore disponibles pour des lixiviats plus complexes (Hennebert *et al.*, 2017). Part *et al.* (2015) ont recensé les principales études existantes en détaillant le type de NMM visé, les objectifs de l'étude ainsi que les méthodes analytiques utilisées en fonction de l'état de la matrice (liquide, solide, gazeuse ; cf. Tableau 9).

Tableau 10. Synthèses des techniques utilisées pour mesurer les ENM dans les déchets (Part et al., 2015)

Target analyte/nanowaste	Goals of the study	Applied methods	Dispersion media:			References
			Solid	Liquid	Gas	
<i>Determination of size distribution related to mass or volume</i>						
CeO ₂ in suspensions used for tracing studies	Fate during incineration	HR-TEM, X-ray disk centrifugation		✓		Walser et al. (2012)
Ultrafine aerosols and inhalable dust fraction that may contain CeO ₂ in control room, waste bunker and feeding zones	Fate during incineration and workplace exposure	SMPS (2.5 nm–1 µm; 1–107 p/cm ³ , ~16 s), electronic diffusion battery (7–400 nm) and charge based person aerosol sampler according to Swiss standard procedures			✓	Walser et al. (2012)
TiO ₂ , NiO, Ag, Ce, Fe ₂ O ₃ , CdSe/ZnS QDs and C ₆₀ in exhaust gas	Influence of ENMs on emission of particulate matter	SMPS (14–720 nm); APS (720 nm–5 µm)			✓	Vejerano et al. (2014)
Ag, Sn, Ni in exhaust gas	Simulation of behaviour/emission process of pristine ENMs at temperatures of 850 °C and 1100 °C, lab-scale	CPC (5 nm–3 µm, 0–107 p/cm ³ , ~1 s); SMPS (5–350 nm, 0–107 p/cm ³ , ~3 min); FMPS (5.6–560 nm, 1 s)			✓	Derrough et al. (2013)
<i>Determination of chemical composition and mass concentration</i>						
CeO ₂ in residues after incineration	Fate during incineration	ICP-MS (after microwave-assisted digestion using HNO ₃ , HCl and H ₂ O ₂ ; recovery rates >95%) in combination with stochastic flow model	✓			Walser et al. (2012), Walser and Gottschalk (2014)
TiO ₂ , NiO, Ag, Ce, Fe ₂ O ₃ and CdSe/ZnS QDs in residues after incineration	Fate during incineration and effect on emissions of particulate matter	ICP-MS (after digestion using HNO ₃ :HCl (1:3 v/v), HNO ₃ :H ₂ SO ₄ (1:1 v/v) or HNO ₃ :HF:H ₂ O ₂ (1:1:1 v/v)), EDX	✓			Vejerano et al. (2014)
C ₆₀ in residues after incineration	Fate during incineration and effect on emissions of particulate matter	HPLC (after dilution of particulate matter extract with toluene)	✓			Vejerano et al. (2014)
CeO ₂ in quench water and CeO ₂ in residues after incineration	Fate during incineration	EDX (coupled to TEM); ICP-MS (after microwave-assisted digestion using HNO ₃ , HCl and H ₂ O ₂ ; recovery rates >95%) in combination with stochastic flow model	✓	✓		Walser et al. (2012), Walser and Gottschalk (2014)
Coated ZnO, TiO ₂ and Ag in suspension before and after spiking to 5 different landfill leachates	Effects of ENMs on aerobic and anaerobic biochemical/-logical processes in landfill leachates	EDX (coupled to TEM) of pristine ENMs and ICP-OES (after spiking to leachates and after microwave-assisted digestion using HNO ₃ and HCl (1:1 v/v) based on Standard Method 3030F, described in Rice et al. (2012); recovery rates: 95% of ZnO, 71% TiO ₂ and 79% of Ag)		✓		Bolyard et al. (2013)
Single-walled carbon nanotubes (SWNTs) in eluate obtained from column/leaching experiments	Leachability and mobility of SWNTs through columns, packed with synthesised MSW while changing ionic strength, humic acid content and pH	UV/vis (absorbance at a wavelength of 800 nm; 62% recovery of SWNTs in effluent)		✓		Lozano and Berge (2012)
Non-target analysis with focus on the nanoparticulate fractions in liquid waste samples	Characterisation of nanoparticulate emissions, respectively nanoscale debris, stemming from wastes, regardless the absence or presence of ENMs in waste streams	EDX (coupled to TEM; 100 µL droplet were deposited on carbon coated Cu TEM grids and air-dried), ICP-MS (microwave digestion method EN 13,656 using HCl, HNO ₃ and HF as well as H ₃ BO ₃ for neutralisation of HF)		✓		Hennebert et al. (2013)
<i>Determination of size, shape, structure/crystallinity and morphology</i>						
CeO ₂ before (in suspension) and after incineration (in residues)	Fate during incineration	HR-TEM, HAADF-STEM (after dilution with ethanol)	✓	✓		Walser et al. (2012)
TiO ₂ , NiO, Ag, Ce, Fe ₂ O ₃ , CdSe/ZnS QDs and C ₆₀ before (in suspension) and after incineration (in residues)	Fate during incineration and effect on emissions of particulate matter	TEM (after dilution with methanol)	✓	✓		Vejerano et al. (2014)
Coated ZnO, TiO ₂ and Ag in suspension before spiking to landfill leachates	Effects of ENMs on aerobic and anaerobic biochemical/-logical processes in landfill leachates	HR-TEM and SAED		✓		Bolyard et al. (2013)
Non-target analysis with focus on the nanoparticulate fractions in liquid waste samples	Characterisation of nanoparticulate emissions, respectively nanoscale debris, stemming from wastes, regardless the absence or presence of ENMs in waste streams	TEM (100 µL droplet were deposited on carbon coated Cu TEM grids and air-dried)		✓		Hennebert et al. (2013)
Ag in solid residues after incineration	Potential transformation processes of ENMs at temperatures of 850 °C and 1100 °C, lab-scale	SEM (material at crucible before and after heating)	✓			Derrough et al. (2013)
<i>Evaluation of aggregation/agglomeration state and colloidal stability</i>						
Single-walled carbon nanotubes (SWNTs) in eluate obtained from column/leaching experiments	Colloidal stability and mobility of SWNTs in synthesised MSW landfill leachate while changing ionic strength, humic acid content and pH	DLS (after dilution of spiked eluates, ranging from 1 to 600; zeta potentials deviated from Smoluchowski approximation)		✓		Lozano and Berge (2012)

Les travaux métrologiques en France

Dans le but d'améliorer les connaissances sur la caractérisation du paramètre taille, le Club nano Métrologie (2018), piloté par le LNE et le réseau C'Nano, a organisé « une inter-comparaison sur la mesure de tailles de nanoobjets dans un objectif pédagogique, afin de donner la possibilité aux participants de tester leurs techniques et leurs habitudes métrologiques sur différents nanomatériaux ».

Le paramètre taille a été sélectionné car il s'agit d'un de ceux le mieux maîtrisés et pour lequel un grand nombre de techniques d'analyse sont disponibles sur le marché (Le Club nanoMétrologie, 2018). L'exercice d'inter-comparaison, mené entre 2014 et 2015 et premier en genre en France dans le domaine des NMM, a impliqué 38 participants issus de 13 établissements (académiques ou industriels), 9 techniques de mesure et 7 échantillons différents sous forme de suspensions colloïdales ou de poudres (Le Club nanoMétrologie, 2018). Parmi les neuf techniques, deux catégories se distinguent (cf. Tableau 11).

Tableau 11. Caractéristiques des méthodes utilisées dans l'inter-comparaison (Le Club nanoMétrologie, 2018)

Catégories	Groupe de méthodes dites directes	Groupe de méthodes dites indirectes
Principe et avantage	Les mesures sont directement traçables au système international d'unité (SI) Fondé sur une observation directe et un comptage des nanoparticules	La mesure de taille est issue d'un modèle ou d'une relation mathématique Méthode d'ensemble et donc l'avantage réside dans le nombre important de particules étudiées simultanément, ce qui induit un résultat représentatif rapidement
Inconvénient	Elles nécessitent la prise en compte de nombreux clichés pour permettre une évaluation statistique représentative de la population étudiée. Les résultats ne sont pas immédiats et sont coûteux.	La traçabilité métrologique doit être établie, d'où le caractère indirect de ces méthodes, et elles n'apparaissent comme réellement pertinentes que dans le cas de particules sphériques ou proches de la sphéricité.
Mesurande	Diamètre géométrique de la particule	Diamètre équivalent : diamètre d'une sphère qui donnerait le même résultat si elle était analysée dans les mêmes conditions que la particule de forme complexe

Les résultats montrent qu'il est nécessaire d'améliorer les quatre étapes du processus de mesurage (préparation des échantillons, étalonnage / caractérisation métrologique de l'instrument, acquisition des mesures, traitement des données). De plus, l'étude précise que les écarts mis en évidence pourraient être accrus dans le cas de l'utilisation d'échantillons plus complexes (Le Club nanoMétrologie, 2018).

Une nouvelle comparaison inter-laboratoires et inter-techniques a été lancée en octobre 2017 avec 51 participants inscrits. Quinze techniques de mesure y ont été représentées dont certaines approches analytiques récentes (SMPS adapté à la mesure de nanoparticules aérosolisées et SP ICP-MS, technique prometteuse pour les nanoparticules métalliques ou d'oxydes). Les résultats de cette nouvelle inter-comparaison sont attendus fin 2018 (Le Club nanoMétrologie, 2018).

Références bibliographiques

Adam V. and Nowack B. (2017) European country-specific probabilistic assessment of nanomaterial flows towards landfilling, incineration and recycling, *Environmental Science Nano*, 4, pp. 1961-1973

Bolyard S., Reinhart D., Santra S. (2013) Behaviour of engineered nanoparticles in landfill leachate. *Environ. Sci. Technol.* 47, pp. 8114-8122.

Caballero-Guzman A., Nowack B. (2016) A critical review of engineered nanomaterial release data: Are current data useful for material flow modeling? *Environmental Pollution*, 213, pp. 502-517

Club nanoMétrologie (2018) Première Comparaison Inter-techniques et Inter-laboratoires Française pour la Caractérisation de la Taille de Nanoobjets, Spectra Analyse, n°321, Avril - Mai 2018, pp. 29-36

Derrough S., Raffin G., Locatelli D., Nobile P., Durand C. (2013) Behaviour of nanoparticles during high temperature treatment (Incineration type). J. Phys: Conf. Ser. 429, 012047.

Grün A., Kumahor S., Kühn M., Baumann T., Lang F., Manz W., Schulz R., Vogel H.-J. (2014) Understanding the fate and biological effects of Ag- and TiO₂- nanoparticles in the environment: the quest for advanced analytics and interdisciplinary concepts. Sci. Total Environ.

Hasselov M., Readman J.W., Ranville J.F., Tiede K. (2008) Nanoparticle analysis and characterisation methodologies in environmental risk assessment of engineered nanoparticles. Ecotoxicology 17, pp. 344-361.

Hennebert P., Anderson A., Merdy P. (2017) Mineral nanoparticles in waste: potential sources, occurrence in some engineered nanomaterials leachate, municipal sewage sludges and municipal landfill sludges, Journal of Biotechnology Biomatter, 7,2.

Hennebert P., Avellan A., Yan J., Aguerre-Chariol O. (2013) Experimental evidence of colloids and nanoparticles presence from 25 waste leachates. Waste Manage. 33, pp. 1870-1881.

Heggelund L., Hansen S., Astrup T., Boldrin A. (2016) Semi-quantitative analysis of solid waste flows from nano-enabled consumer products in Europe, Denmark and the United Kingdom – Abundance, distribution and management, Waste Management 56, pp. 584-592

Howard A.G. (2010) On the challenge of quantifying man-made nanoparticles in the aquatic environment. J. Environ. Monit. 12, pp. 135-142.

Feltin N., échange téléphonique, 2018

Kammer F., Ferguson P., Holden P., Masion A., Rogers K., Klaine S., Koelmans A., Horne N., Unrine J. (2012) Analysis of nanomaterials in complex matrices (environment and biota): general considerations and conceptual case studies. Environ. Toxicol. Chem. 31, pp. 32-49.

Lozano P., Berge N., 2012. Single-walled carbon nanotube behaviour in representative mature leachate. Waste Manage. 32, pp. 1699-1711.

Montaño M., Lowry G., von der Kammer F., Blue J., Ranville J. (2014) Current status and future direction for examining engineered nanoparticles in natural systems, Environ. Chem.

Part F., échange téléphonique, 2018

Part F., Zecha G., Causon T., Sinner E., Huber-Humer M. (2015) Current limitations and challenges in nanowaste detection, characterisation and monitoring, Waste Management 43, pp. 407–420

Rice E., Baird R., Eaton A., Clesceri L. (2012) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22ND EDITION, American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation.

Schaumann, G.E., Philippe, A., Bundschuh, M., Metreveli, G., Klitzke, S., Rakcheev, D.,

Tanner M., Borovinskaya O., Gondikas A., von der Kammer F. (2016) sp-ICP-TOFMS for the analysis of nanoparticles, https://www.researchgate.net/publication/308075237_sp-ICP-TOFMS_for_the_analysis_of_nanoparticles

Tiede K., Boxall A.B.A., Tear S.P., Lewis J., David H., Hassellöv M. (2008) Detection and characterisation of engineered nanoparticles in food and the environment. Food Addit. Contam. 25, pp. 795-821.

Vejerano E., Leon E., Holder A., Marr L. (2014) Characterisation of particle emissions and fate of nanomaterials during incineration. Environ. Sci.: Nano 1, pp. 133-143.

Walser T. and Gottschalk F. (2014) Stochastic fate analysis of engineered nanoparticles in incineration plants. J. Clean. Product. 80, pp. 241-251.

Walser T., Limbach L., Brogioli R., Erismann E., Flamigni L., Hattendorf B., Juchli M., Krumeich F., Ludwig C., Prikopsky K., Rossier M., Saner D., Sigg A., Hellweg S., Gunther D., Stark W. (2012) Persistence of engineered nanoparticles in a municipal solid-waste incineration plant. Nat Nano 7, pp. 520-524.

Volet 2 : Présence des nanomatériaux dans les filières de traitement de déchets

Si l'étude RECORD de 2012 avait déjà mis l'accent sur le comportement des nanoparticules dans les différentes filières de gestion des déchets, il s'agit à présent de réactualiser ce travail à partir des nombreuses études publiées depuis ces cinq dernières années. Au-delà de cette étude, il s'agit aussi d'intégrer le rapport OCDE (2016) « *Nanomaterials in Waste Stream* » qui pose les bases des principales études menées sur le sujet. Consciente des lacunes existantes en termes de recherches sur la présence de NMM dans les déchets, l'OCDE a commandé ce rapport pour faire un état des lieux des connaissances. Réalisé par deux groupements au sein de l'institution, le *Working Party on Resource Productivity and Waste* (WPRPW) et le *Working Party on Manufactured Nanomaterials* (WPMN), ce rapport a ciblé quatre filières de valorisation et traitement : le recyclage, l'incinération, le stockage de déchets et le traitement d'effluents liquides. Plusieurs points importants ressortent de cette étude, que nous reprenons ici :

- Si les flux de déchets entrant dans les filières de valorisation et traitement sont bien connus, il est plus difficile de se prononcer sur la part des objets en fin de vie contenant des NMM. Encore aujourd'hui les connaissances sont lacunaires par rapport aux types et aux quantités de NMM arrivant au sein de chaque filière ;
- Si les procédés actuels de traitement des déchets les plus performants peuvent retenir en partie les flux de NMM, des incertitudes existent néanmoins sur la part de NMM acheminée vers d'autres filières de valorisation et de traitement ou encore rejetée dans l'environnement. En effet, les études à ce stade n'ont permis d'obtenir des résultats que pour quelques types de NMM pour chaque procédé de traitement des déchets, et ces résultats reposent souvent sur des expérimentations en laboratoire ou des modélisations ;
- L'adoption des meilleures techniques disponibles (MTD) pour chaque type d'installation de valorisation et traitement de déchets apparaît comme l'approche pragmatique la plus à même de limiter les risques liés aux NMM dans les flux de déchets. Toutefois, ces techniques ne sont généralement pas spécifiquement conçues pour traiter les NMM.
- Les NMM peuvent aussi avoir des effets préjudiciables sur les processus de traitement eux-mêmes, ce qui pourrait se traduire par une diminution de l'efficacité des traitements. Certains processus peuvent être inhibés ou à l'inverse, catalysés par la présence de NMM ce qui implique un approfondissement du sujet pour pouvoir en mesurer les conséquences.
- Enfin, le dernier constat nous intéresse tout particulièrement : les données scientifiques en lien avec les NMM évoluent très rapidement et nécessitent des actualisations constantes. Ceci vient conforter la pertinence de ce travail de synthèse qui non seulement vise plus de filières, mais s'attache aussi à actualiser les recherches menées dans les deux rapports précités de 2012 et 2016.

Partant ainsi de ces constats, nous proposons d'aborder la question des flux de NMM qui circulent tout au long du cycle de vie des produits, mais aussi et surtout, les NMM arrivant jusqu'aux filières de valorisation et de traitement des déchets. Nous aborderons ensuite leur présence dans chacune de ces filières, en fonction aussi du type de déchets en question (cf. Figure 10).

Pour une meilleure lisibilité, le plan de travail proposé dans cette partie est donc organisé par filière et pour chacune d'entre elle, les mêmes thématiques sont traitées : les sources de NMM, leur devenir, leurs effets ainsi que l'efficacité des traitements pour limiter les rejets de NMM dans l'environnement. Seule la filière recyclage aborde les thématiques par flux de déchets pour plus de clarté.

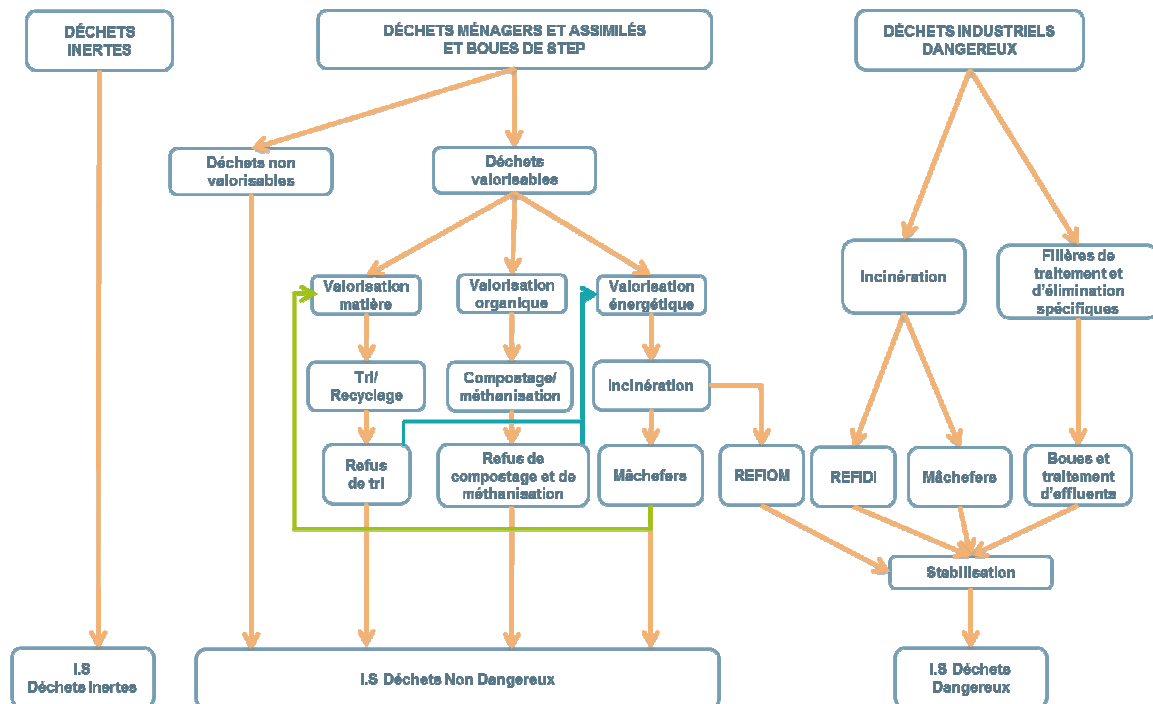


Figure 10. Flux de déchets pour une gestion française (adapté d'AMORCE, 2007)

2.1 Synthèse globale des flux de NMM entrant dans les filières de valorisation et de traitement de déchets au niveau européen

Au cours de la dernière décennie, plusieurs modèles ont été conçus dans le but de fournir des outils d'aide à la décision concernant l'évaluation des risques potentiels liés aux NMM. Essentielle en tant que première étape de la gestion des risques, la modélisation des flux permet aussi (Keller *et al.*, 2013 ; Hincapié *et al.*, 2015 ; Part et Huber-Humer, 2017) :

- D'anticiper le devenir des NMM durant leur cycle de vie, c'est-à-dire leur répartition au long des différents compartiments couvrant les phases de production/fabrication, d'utilisation et d'élimination, en fonction des transformations subies par chaque NMM (dissolution, agrégation, oxydation, réduction, sulfuration, etc.). Sun *et al.* (2014) proposent une structure générale de modèle de flux de matière qui montre les flux de produits contenant des NMM tout au long des différents compartiments qui composent le cycle de vie (cf. Figure 11).
- De prévoir leur concentration finale dans l'environnement¹². Part et Huber-Humer (2017) précisent qu'on sait encore peu de choses sur le devenir des NMM dans l'environnement, notamment sur les quantités issues de chaque phase du cycle de vie et plus particulièrement la fin de vie des produits.

La mise sur le marché mondial de produits contenant des NMM ces dernières années s'est accélérée, sans pour autant qu'un suivi strict des tonnages produits n'ait été réalisé. En raison du manque d'informations détaillées sur les quantités de NMM produits et les dynamiques de marché, la modélisation des flux et du devenir des NMM est rendue plus difficile de même que les prises de décisions afférentes (Part et Huber-Humer, 2017). En effet, la gestion efficace à long terme des NMM présents dans les produits en fin de vie est étroitement liée à la capacité à quantifier les volumes mis sur le marché ainsi que la répartition desdits volumes selon les différents compartiments considérés (Cf. Figure 11), notamment ceux de la « techno sphère » liés à la valorisation et au traitement des déchets (Musee, 2011 ; Nowack *et al.*, 2016). S'ajoutent à cela les préconisations en termes de

¹² Connue sous le terme PEC (*Predicted Environmental Concentration*) ou encore MEC (*Measured Environmental Concentration*).

gestion des déchets qui varient entre pays et rendent d'autant plus difficile une modélisation à l'échelle mondiale, voire européenne (Wigger *et al.*, 2015 ; Heggelund *et al.*, 2016 ; Caballero-Guzman et Nowack, 2016). Ceci implique une connaissance encore plus approfondie du cycle de vie des produits et de leur comportement et cela, même si la diversité des NMM, leurs propriétés et leurs applications rendent leur caractérisation complexe (DGCIS, 2012).

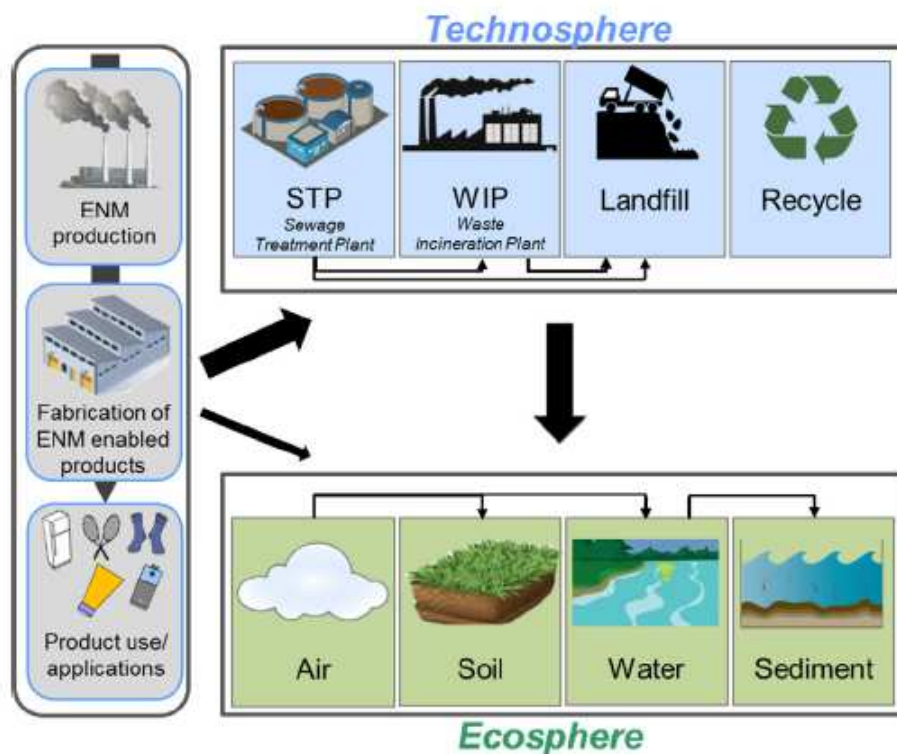


Figure 11. Structure générale du modèle de flux de matières selon Sun et al. (2014)

Synthèse sur les défis de la modélisation des flux de NMM

Plusieurs défis existent et rendent difficile le travail de modélisation des flux de NMM tout au long du cycle de vie des produits. Nous synthétisons ici les plus récurrents :

- Les connaissances en termes de volumes de NMM produits sont insuffisantes ou peu précises dans de nombreux pays européens¹³ (Wigger *et al.*, 2015 ; Part et Huber-Humer, 2017). Les données historiques et les changements annuels dans la production de NMM font également défaut, notamment pour mettre en place des analyses dites dynamiques de flux de matières (Part et Huber-Humer, 2017).
- La quantité, le type, l'emplacement, etc. des NMM à l'intérieur des produits du quotidien ne sont pas toujours connus, ce qui limite les recherches sur les effets environnementaux potentiels de ces produits (comportement du NMM, notamment sur la fin de vie des produits ; Heggelund *et al.*, 2016).
- Les difficultés à détecter et suivre les NMM dans l'environnement, dues en partie aux faibles concentrations actuelles mais aussi à la complexité des matrices dans lesquelles ils se trouvent, rend plus difficile la différenciation entre NM naturels et manufacturés (Part *et al.*,

¹³ Ce n'est pas tant le cas de la France qui a pris des mesures en termes de déclaration des producteurs (Décret n° 2012-232 du 17 février 2012 relatif à la déclaration annuelle des substances à l'état nanoparticulaire ; cf. 1.2).

2015 ; Caballero-Guzman et Nowack, 2016 ; Heggelund *et al.*, 2016 ; Adam et Nowack, 2017).

- Les transformations subies par les NMM au long du cycle de vie des produits, qui peuvent modifier leurs propriétés (Mitrano *et al.*, 2015 ; Wigger *et al.*, 2015 ; Part et Huber-Humer, 2017) sont peu connues.
- La prise en compte des particularités des systèmes de gestion des déchets des pays peut alourdir les modèles mais elle est essentielle pour bien appréhender la répartition des produits contenant des NMM dans les différents flux de déchets (Wigger *et al.*, 2015 ; Heggelund *et al.*, 2016 ; Caballero-Guzman et Nowack, 2016 ; Detcheverry et Lanquetuit, 2018 ; cf. Figure 12). La réglementation locale dicte les filières auxquelles les produits contenant des NMM sont soumis (recyclage, incinération, stockage, etc.) et la technologie disponible définit les caractéristiques des processus à l'œuvre (Caballero-Guzman et Nowack, 2016). Wigger *et al.* (2015) précisent qu'il est important aussi de rajouter le comportement des usagers qui détermine la durée de vie des produits et leur élimination.

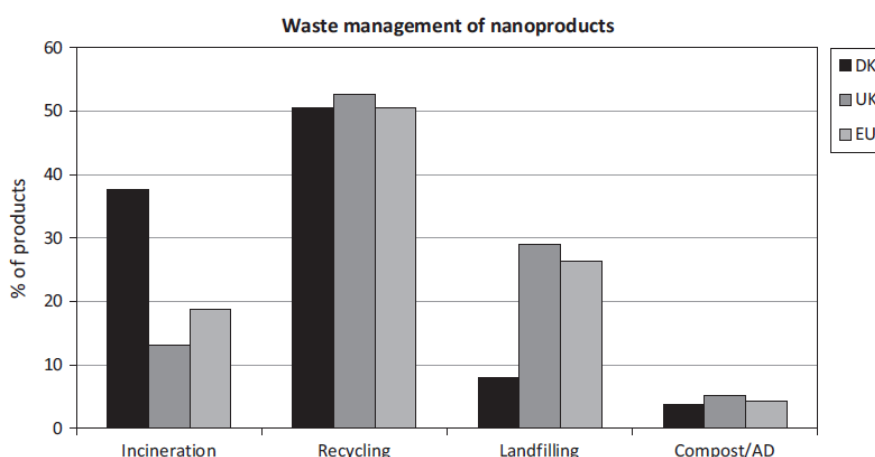


Figure 12. Distribution relative de produits en fin de vie contenant des NMM, selon quatre modes de gestion et trois scénarii : Europe (EU), Royaume Unis (UK) et Danemark (DK) (Heggelund *et al.*, 2016)

- L'identification des processus non intentionnels lors de l'usage des produits doit être bien balisée pour que tous les flux soient pris en compte (lixiviation de NMM présents dans les peintures extérieures ou remise en circulation de NMM lors du recyclage de plastiques, par exemple). Chacun de ces processus implique que les flux de NMM doivent être partitionnés pour déterminer quantitativement leur devenir, notamment à partir de coefficients de transfert spécifiques aux NMM qui restent parfois à déterminer. Davantage d'études expérimentales sont nécessaires pour permettre de déterminer et/ou d'affiner ces coefficients de transfert spécifiques (Part *et al.*, 2015 ; Caballero-Guzman et Nowack, 2016 ; Part et Huber-Humer, 2017).
- Une fois les flux modélisés et quantifiés, il reste à déterminer les concentrations acheminées vers l'environnement, ce qui suppose par exemple, pour la fin de vie des produits, de détenir des données statistiques annuelles très détaillées sur la gestion des déchets (Part et Huber-Humer, 2017). Ne possédant pas toujours toutes les données nécessaires, certaines études de modélisation ont tout de même pu déterminer les valeurs présentes dans l'environnement en utilisant des hypothèses simplifiées permettant d'estimer les quantités/volumes totaux de différents compartiments techniques et environnementaux (Gottschalk *et al.*, 2009 ; Keller *et al.*, 2013 ; Sun *et al.*, 2014). Leurs estimations sont toutefois très importantes et ont servi de points de référence aux modélisations suivantes, comme le précisent Part et Huber-Humer (2017).

Un des premiers modèles conçus pour déterminer la concentration environnementale de NMM a été développé par Boxall *et al.* (2007) mais il se basait sur une quantité d'information limitée concernant le

comportement des NMM dans la technosphère et l'écosphère. Depuis, les efforts pour améliorer et développer l'exercice se sont poursuivis et plusieurs approches de modélisation ont été utilisées pour tenter de relever les défis susmentionnés, à savoir (Heggelund *et al.*, 2016).

- Des modélisations probabilistes de flux de matières (Gottschalk *et al.*, 2009 ; Walser et Gottschalk, 2014 ; Sun *et al.*, 2014 ; Caballero-Guzman *et al.*, 2015) visant à évaluer les flux de divers NMM tout au long de leur cycle de vie vers les compartiments techniques (gestion des déchets) et environnementaux (air, eau, sol et sédiments) dans diverses régions. Ces études utilisent des courbes de distribution probabilistes en tant que données d'entrée (Caballero-Guzman et Nowack, 2016).
- Des modélisations incluant des analyses de marché (Keller et Lazareva, 2014 ; Keller *et al.*, 2014 ; Boldrin *et al.*, 2014)
- Des modélisations basées sur l'analyse du cycle de vie (Pourzahedi et Eckelman, 2015 ; Hirschier *et al.*, 2015)
- Des modélisations par catégorisation, sur la base d'inventaires de produits de consommation (Asmatulu *et al.*, 2012).

Plusieurs de ces modélisations indiquent une accumulation de NMM dans les flux correspondant à la fin de vie des produits, soulignant l'importance de la prise en charge adéquate des déchets contenant des NMM (Gottschalk *et al.*, 2009 ; Sun *et al.*, 2014 ; Keller et Lazareva, 2014).

Plus précisément, Keller *et al.* (2013) ont démontré, à partir de la modélisation globale¹⁴ du flux de dix NMM¹⁵ et de données des marchés relatives à l'année 2010¹⁶, que 63 % à 91 % des NMM se retrouveraient dans des installations de stockage de déchets. Leurs résultats montrent également que les stations d'épuration des eaux usées constituent une voie intermédiaire importante pour certains NMM se retrouvant dans le sol et l'eau. De 17 % à 34 % des NMM passent probablement par les STEP, ce qui entraîne 3 % à 25 % des rejets dans les masses d'eau, via les effluents traités et 44 % à 47 % des émissions dans le sol via les bio solides (Keller *et al.*, 2013). Le recyclage des produits contenant des NMM n'est toutefois pas pris en compte dans cette étude. Les résultats graphiques de leur étude sont présentés dans l'Annexe 5. Même si des comparaisons avec d'autres études peuvent s'avérer difficiles en raison des différences de paramètres (périmètre de l'étude, type de NMM), leurs résultats semblent conformes à ceux obtenus pour la Suisse par Gottschalk *et al.* (2009), avec de légères différences de flux qui reflètent les diversités de pratiques de gestion des déchets (Keller *et al.*, 2013).

Alors que Keller *et al.* (2009) utilisent une seule source de données sans tenir compte des incertitudes ou variabilités, Sun *et al.* (2014) utilisent quant à eux une modélisation probabiliste, incorporant ces deux paramètres aux valeurs d'entrée. Cependant, Keller *et al.* (2009) étendent leur modélisation des flux à un plus grand nombre de matériaux non couverts par Sun *et al.* (2014) (SiO₂, oxydes d'Aluminium, oxydes de Fer, Fer, nanoargiles, CeO₂, Cu et CuO). Sun *et al.* (2014) se sont basés sur une modélisation probabiliste de flux de matières pour évaluer les flux de nano-Ag, nano-TiO₂, nano-ZnO, NTC ainsi que de fullerènes provenant de la production, de la fabrication et de la consommation de produits en contenant, sans oublier l'étape de fin de vie, en Suisse mais aussi dans l'ensemble de l'Europe. Les flux ont été obtenus en combinant les volumes de production modélisés, la distribution de produit contenant des NMM ainsi que les facteurs de transfert entre tous les compartiments (Sun *et al.*, 2014). Les résultats graphiques de leur étude sont présentés dans l'Annexe 5. D'après leurs estimations, les concentrations modélisées les plus élevées se trouvent dans la technosphère. Parmi les compartiments qui la composent, les concentrations les plus élevées de NMM se trouvent dans les boues d'épuration sortant des STEP.

¹⁴ Les auteurs ont évalué la production mondiale de NMM en divisant le monde en huit régions et en extrapolant les données locales disponibles en ce qui concerne les flux de produits en fin de vie.

¹⁵ Les dix NMM ont été sélectionnés sur la base de leurs volumes de production et du potentiel de risque pour la santé humaine et l'environnement. Ils ont été analysés dans une douzaine d'applications majeures.

¹⁶ L'ensemble de l'étude s'appuie sur un seul rapport de marché qui n'explicite pas suffisamment la manière de compiler les informations (Sun *et al.*, 2014).

Tout comme l'étude de Sun *et al.* (2014), celle plus récente de Heggelund *et al.* (2016) s'intéresse aux flux sur le périmètre européen, en proposant toutefois un focus sur le Danemark et le Royaume-Uni. La distinction entre ces trois modèles leur a permis de conclure que les différences entre les systèmes nationaux de gestion des déchets ont une incidence sur la répartition des NMM dans les compartiments tout au long du cycle de vie des produits. À l'inverse de l'étude de Keller *et al.* (2009), les auteurs ont utilisé des sources d'informations bien plus fournies : ils se sont basés sur la NanoDataBase (cf. 1.1.2), rassemblant des informations sur plus de 3 000 produits disponibles pour les consommateurs européens. Même si quelques incertitudes persistent, elles sont largement minimisées par l'apport des données issues de la base (type de produits dans lesquels les NMM sont contenus, leur consommation et leur utilisation, etc.). Partant de cela, les auteurs ont mené une analyse en quatre étapes pour estimer les NMM les plus abondants et dans quelles fractions de déchets ils sont majoritairement présents (Heggelund *et al.*, 2016). Ils en concluent que le nano-Ag est le NMM le plus utilisé dans les produits de consommation courants et que le plastique servant de contenant (pour le *packaging* notamment) est la plus grande fraction de déchets comprenant également une grande variété de NMM (bien que faible en termes de masse totale de NMM) (Heggelund *et al.*, 2016). Les résultats graphiques de leur étude sont présentés dans l'Annexe 5. Ils en ressortent des recommandations concernant les recherches futures qui devront se focaliser sur le recyclage et le stockage étant donné qu'il s'agit de deux compartiments de grande importance pour l'accumulation de produits en fin de vie contenant des NMM (Heggelund *et al.*, 2016).

Enfin, l'étude récente la plus complète est celle d'Adam et Nowack (2017) qui s'est focalisée sur la fin de vie des produits contenant des NMM et cela, à l'échelle européenne (UE28, Suisse et Norvège ; cf. Figure 13). Leur recherche a été conduite par étapes : (1) définition des produits et matériaux dans lesquels les NMM sont utilisés ; (2) collecte de données sur le devenir des flux de déchets pertinents dans les systèmes de gestion spécifiques à chaque pays ; (3) évaluation des incertitudes liées aux sources de données utilisées ; (4) utilisation de la modélisation probabiliste de flux de matières pour modéliser les flux de NMM de la production à la fabrication en passant par la consommation et la gestion des déchets solides. Elle s'est ainsi basée sur la présence de NMM dans les produits du quotidien et sur les cycles de vie de ces produits, en se focalisant majoritairement sur les flux circulant dans les déchets solides. Leurs résultats prévoient que les déchets solides contenant du nano-Ag, du nano-TiO₂ et du nano-ZnO sont principalement acheminés vers des installations de tri et de recyclage tandis que les déchets solides contenant des NTC seraient le plus souvent directement éliminés lors de l'incinération et du stockage. Les résultats sont présentés ci-dessous, par pays européen, en sachant que les résultats les plus fiables ont été obtenus en Autriche et en Suisse. Tout comme Heggelund *et al.* (2016), Adam et Nowack (2017) soulignent l'importance de la modélisation des flux de NMM à l'échelle nationale plutôt que l'échelle européenne de manière à bien prendre en compte les disparités liées aux pratiques nationales de gestion des déchets.

Dans tous les cas, ces approches sont des modélisations basées sur des données entrantes estimatives et sans calage des données de sorties sur la base de mesures réelles qui permettraient de conforter les résultats obtenus.

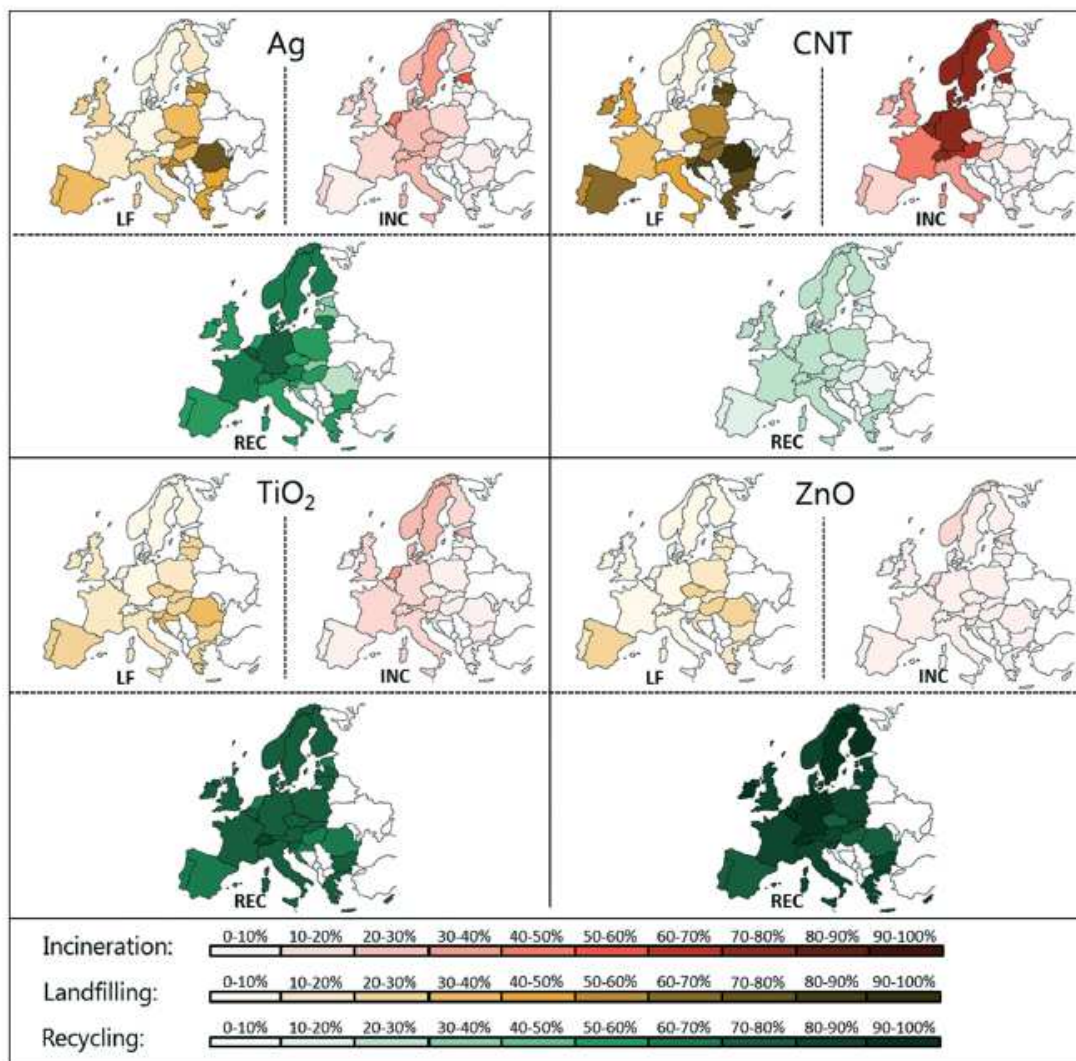


Figure 13. Flux de déchets solides contenant des NMM arrivant dans les filières stockage (LF), incinération (INC) et recyclage (REC) en Europe (Adam et Nowack, 2017)

Références bibliographiques

Adam V. and Nowack B. (2017) European country-specific probabilistic assessment of nanomaterial flows towards landfilling, incineration and recycling, *Environmental Science Nano*, 4, pp. 1961-1973

Asmatulu, E., Twomey, J., Overcash, M. (2012) Life cycle and nano-products: end-of-life assessment. *J. Nanoparticles. Res.* 14, 720.

Boldrin A., Hansen S., Baun A., Hartmann N., Astrup T. (2014) Environmental exposure framework for nanoparticles in solid waste. *J. Nanopart. Res.* 16, 2394.

Boxall, A.B.A., Chaudhry, Q., Sinclair, C., Jones, A.D., Aitken, R., Jefferson, B., Watts, C. (2007) Current and future predicted environmental exposure to Engineered Nanoparticles. Central Science Laboratory, Sand Hutton, UK.

Caballero-Guzman A., Nowack B. (2016) A critical review of engineered nanomaterial release data: Are current data useful for material flow modeling? *Environmental Pollution*, 213, pp. 502-517

Caballero-Guzman A., Sun T., Nowack B. (2015) Flows of engineered nanomaterials through the recycling process in Switzerland. *Waste Manage.* 36, pp. 33-43.

Detcheverry M. et Lanquetuit D. (2018), AVICENN, Association de Veille et d'Information Civique sur les Enjeux des Nanosciences et des Nanotechnologies, échange téléphonique

DGCIS (2012) Les réalités industrielles dans le domaine des nanomatériaux en France. Analyse de la réalité du poids des nanomatériaux dans la filière industrielle concernée, étude menée par D&CONSULTANTS pour le compte de la Direction générale de la compétitivité de l'industrie et des services, 31 p.

Heggelund L., Hansen S., Astrup T., Boldrin A. (2016) Semi-quantitative analysis of solid waste flows from nano-enabled consumer products in Europe, Denmark and the United Kingdom – Abundance, distribution and management, *Waste Management* 56, pp. 584-592

Hincapié, I., Caballero-Guzman, A., Hiltbrunner, D., Nowack, B., 2015. Use of engineered nanomaterials in the construction industry with specific emphasis on paints and their flows in construction and demolition waste in Switzerland. *Waste Management* 43, 398-406.

Hischier R., Nowack B., Gottschalk F., Hincapie I., Steinfeldt M., Claudia S. (2015) Life cycle assessment of façade coating systems containing manufactured nanomaterials. *J. Nanopart. Res.* 17, 68.

Keller A. and Lazareva A. (2014) Predicted releases of engineered nanomaterials: from global to regional to local. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 1, 65–70.

Keller A., Vosti W., Wang H., Lazareva A. (2014) Release of engineered nanomaterials from personal care products throughout their life cycle. *J. Nanopart. Res.* 16, 2489.

Keller A., McFerran S., Lazareva A., Suh S., (2013) Global life cycle releases of engineered nanomaterials, *Journal of Nanoparticle Research*, 15, 1692.

Gottschalk F., Sun T., Nowack B. (2013) Environmental concentrations of engineered nanomaterials: Review of modeling and analytical studies, *Environmental Pollution*, 181, pp. 287-300.

Gottschalk F., Sonderer T., Scholz R.W., Nowack B. (2009) Modeled environmental concentrations of engineered nanomaterials (TiO₂, ZnO, Ag, CNT, Fullerenes) for different regions. *Environ. Sci. Technol.* 43, pp. 9216-9222.

Mitrano D., Motellier S., Clavaguera S., Nowack B. (2015) Review of nanomaterial aging and transformations through the life cycle of nano-enhanced products, *Environment International* 77, pp. 132-147.

Musee N. (2011) Nanowastes and the environment: Potential new waste management paradigm, *Environment International* 37, pp. 112–128.

Nowack B., Bornhoft N., Ding Y., Riediker M., Jimenez A., Sun T., van Tongeren M., Wohlleben W. (2016) The Flows of Engineered Nanomaterials from Production, Use, and Disposal to the Environment, in M. Viana (ed.), *Indoor and Outdoor Nanoparticles: Determinants of Release and Exposure Scenarios*, *Hdb Env Chem*, 48, pp. 209–232.

Part F. and Huber-Humer M. (2017) Challenges in predicting the environmental fate of engineered nanomaterials in waste management systems, *Sardinia 2017 / Sixteenth International Waste Management and Landfill Symposium / 2 - 6 October 2017*.

Part F., Gressler S., Huber-Humer M., Gzásó A. (2015) Environmentally relevant aspects of nanomaterials at the end-of-life phase – Part II: Waste recycling and disposal, *Nanotrust Dossier*, n.44.

Pourzahedi, L. and Eckelman, M.J. (2015) Environmental life cycle assessment of nanosilver-enabled bandages. *Environ. Sci. Technol.* 49, pp. 361-368.

Sun T., Gottschalk F., Hungerbühler K., Nowack B. (2014) Comprehensive probabilistic modelling of environmental emissions of engineered nanomaterials, *Environmental Pollution*, 185, pp. 69-76.

Walser, T., Gottschalk, F. (2014) Stochastic fate analysis of engineered nanoparticles in incineration plants. *J. Clean. Prod.* 80, pp. 241-251.

Wigger H., Hackmann S., Zimmermann T., Köser J., Thöming J., von Gleich A. (2015) Influences of use activities and waste management on environmental releases of engineered nanomaterials, *Science of the Total Environment* 535, pp. 160-171.

2.2 Recyclage des déchets contenant des NMM

Les produits contenant des NMM et devenant des déchets, les nanodéchets, sont actuellement collectés et traités de la même manière que les autres déchets. Dans une optique d'Économie Circulaire, la filière de recyclage revêt un enjeu tout particulier dans le cadre de la promotion de cycles de matières non toxiques. Ce mode de traitement des déchets est encouragé par la commission européenne prioritairement à l'incinération et à l'enfouissement, comme cela a été défini dans la Directive cadre sur les déchets hiérarchisant les options de gestion des déchets.

Ce chapitre aborde l'état actuel des connaissances sur la présence et le devenir des NMM dans les déchets lors des processus de recyclage des filières majoritaires : produits et emballages en plastique, métal, papiers/cartons, verre, Déchets d'Équipements électriques et électroniques (DEEE) et batteries, textiles, pneumatiques, véhicules hors d'usage (VHU) et matériaux de construction.

Les NMM sont utilisés pour améliorer les propriétés mécaniques, thermiques, électriques et chimiques des matériaux et produits.

Les produits entrants dans le processus de recyclage sont des produits de la vie courante, ou issus d'activités professionnelles, dont beaucoup ont été répertoriés dans les BdD comme contenant des NMM (cf. 1.1.2). Le gisement entrant contenant des NMM est ainsi de plus en plus important. Cependant, sa quantification est difficile et méconnue, malgré une volonté de traçabilité et de répertorier initiée par des groupes de recherches et les instances réglementaires françaises et européenne. Il existe actuellement peu d'études sur le devenir des NMM au sein de la filière de recyclage. Les études réalisées sont en outre basées sur de la modélisation et non sur des faits et mesures réels (OCDE, 2016).

Une meilleure connaissance du gisement permettrait cependant aux industriels d'anticiper l'adaptation des processus de recyclage aux spécificités des NMM, si nécessaire, et de prévoir les installations de protection des travailleurs et de limiter les rejets dans l'environnement.

Pour chacun des flux de déchets abordés dans cette partie et entrant la filière de recyclage, les sources potentielles de NMM sont identifiées, ainsi que la manière dont ils sont incorporés (matrice ou revêtement) et quantifiées dans la mesure du possible. L'émission et la diffusion dépendent du type de NMM utilisé et également de la manière dont il est incorporé dans le produit (Caballero-Guzman *et al.* 2015), d'où l'importance de l'identification au préalable des NMM entrant dans la filière.

Les mécanismes de diffusion de ces NMM au sein des filières de recyclage sont analysés. En effet, les NMM contenus dans les produits sont susceptibles d'être émis lors des différentes étapes du processus, ou de rester présents dans la matière recyclée qui deviendra une matière première pour fabriquer de nouveaux objets. Dans le cas où les NMM sont relâchés, il est important de déterminer la matrice susceptible de la contenir, afin d'identifier les sources potentielles d'émission dans l'environnement. Dans le cas où les NMM restent incorporés, les impacts sur la matière recyclée lors de la fabrication de nouveaux objets sont étudiés.

Actuellement, peu d'études établissent les changements que subissent les NMM quand ils sont incorporés et relâchés des produits les contenant. Une grande incertitude persiste donc sur le devenir des NMM après leur rejet (Mitrano *et al.*, 2015).

Le tableau ci-dessous regroupe les flux de déchets susceptibles de contenir des NMM entrants dans la filière de recyclage, ainsi que l'état actuel des publications trouvées lors des recherches bibliographiques.

Tableau 12. Flux de déchets susceptibles de contenir des NMM entrants dans la filière de recyclage et publications associées

Flux de déchets entrants la filière de recyclage		Présence de NMM répertoriée	Existence de travaux de recherches et publications
Plastique	Emballages (alimentaire, cosmétique, etc.)	Oui	Quelques publications
	Objets de la vie quotidienne (articles de sport, biberons, ustensiles de cuisine, etc.)	Oui	Quelques publications
	Articles de construction (tuyaux, fenêtre, portes, etc.)	Oui	Pas de publication répertoriée
Métal		Oui	Pas de publication répertoriée spécifique aux emballages métalliques ou objets métalliques mais via les métaux dans les DEEE / VHU
Papiers/cartons		Oui	1 publication référencée : Zhang <i>et al.</i> 2016
Verre	Emballages	Oui	Pas de publication répertoriée
	Vitrages	Oui	1 publication via le projet NanoSustain
DEEE	Circuits électriques / électroniques	Oui	Publications répertoriées.
	Structure externe	Oui (plastique et métal)	
	Pour les GEM Froid : circuit de refroidissement	Oui	
	Semi-conducteurs	Oui	
	RAM/ROM/Hardware	Oui	
Batteries et piles		Oui	Quelques publications
Véhicule Hors d'Usage	Revêtement extérieur de la voiture / carrosserie	Oui	Peu de publications répertoriées
	Structure intérieure de la voiture	Oui	
	Intérieur de l'habitacle	Oui	
	Châssis	Oui	
	Pneus	Oui	
	Electronique et circuit électrique	Oui	
Moteur et transmission		Oui	
Textile		Oui	Publications surtout centrées sur le devenir des NMM lors du lavage et moins spécifiquement sur le recyclage des textiles
Matériaux de construction	Bois	Oui : via les peintures et vernis	Publications référencées sur la filière de construction au Japon et en Suisse et publications sur les rejets des NMM lors du cycle de vie des bâtiments
	Béton / gravats	Oui	
	Peintures	Oui	
	Métaux	Oui	Pas de publication répertoriée

Actuellement, les publications spécifiques sur le devenir des NMM lors du recyclage du verre sont peu nombreuses et concernent majoritairement les vitrages utilisés dans le bâtiment. Cette problématique est donc abordée dans la partie 2.2.2.6.

De la même manière, aucune publication spécifique aux NMM au sein des objets métalliques n'a été répertoriées. Elles ne font pas, par conséquent, l'objet d'une partie distincte dans le présent rapport. Ce thème est abordé dans la partie sur les DEEE.

Ce chapitre est divisé en une première partie sur les projets de modélisation de flux de NMM au sein de la filière de recyclage puis détaille pour chaque flux de déchet le devenir des NMM.

2.2.1 Le gisement de NMM au sein de la filière de recyclage

2.2.1.1 Modélisation des flux au sein de la filière

Plusieurs approches de modélisation ont été utilisées pour étudier le devenir des NMM dans les filières de traitement de déchets et notamment le recyclage. Ces études se basent sur la littérature, sur les rapports de gestion de déchets des gouvernements, et sur des enquêtes auprès de plusieurs experts concernés par le cadre de l'étude. Les études de modélisation permettent de quantifier l'impact des NMM sur la filière de recyclage afin d'estimer les émissions potentielles dans l'environnement (Nowack *et al.*, 2013).

Heggelund *et al.* (2016) ont modélisé le devenir des NMM entrant dans le système de gestion des déchets en Europe, au Danemark et en Grande Bretagne. Leur travail s'appuie sur la base de données NanoDataBase. En référencant tous les produits selon différentes catégories, ils ont estimé les filières associées à la fin de vie de ces produits. Les flux de déchets pris en compte dans leur modélisation sont : les batteries, les DEEE (réfrigérateurs, sèche cheveux, etc.), les emballages en verre, les emballages métalliques et les équipements de sport en métal, les déchets composites (de plusieurs matériaux non séparables), les emballages en plastique et les objets en plastique, les textiles.

Ils ont identifié que le nano-argent est le NMM le plus utilisé dans les produits de consommation. Les emballages en plastique et les DEEE sont les déchets ayant le plus grand nombre et la plus grande variété de NMM référencés. **D'après leur analyse, près de 50 % des NMM entrent dans la filière de recyclage que ce soit dans l'UE, en GB et au Danemark.** Les graphiques ci-dessous montrent la répartition des types de NMM entrant dans la filière de recyclage. A noter que les nano-phosphates sont utilisés dans les batteries et le nano-charbon de bambou proviendrait essentiellement des textiles.

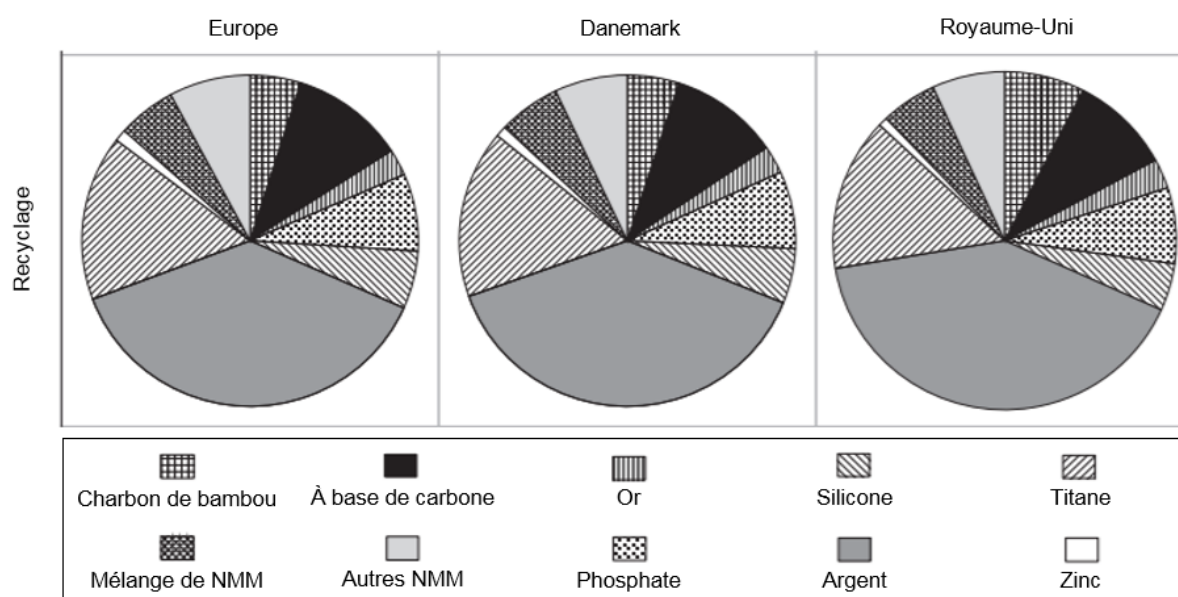


Figure 14. Présence de NMM dans la filière de recyclage en Europe, Danemark et GB (Heggelund *et al.*, 2016)

Le nano-argent représenterait le NMM présent en plus grande quantité dans la filière de recyclage, suivi des NMM à base de titane (nano-TiO₂). Les variations de répartition des flux sont dues à plusieurs facteurs, dont les différences de mode de gestion des déchets, les habitudes de consommation, etc.

Asmatulu *et al.* (2012) ont également réalisé un travail d'analyse sur le devenir des déchets entrant dans les filières de gestion de déchets. Dans cet article, le *Consumer Products Inventory* a servi de BdD pour estimer les flux de NMM par types de déchets et les modes de traitement. Comme

Heggelund *et al.* (2016), ils arrivent à la conclusion que le devenir principal des déchets contenant des NMM est le recyclage.

De même, Adam et Nowack (2017) ont modélisé le flux de NMM au sein des filières de traitement de déchets (recyclage, incinération et stockage) et ce pour chaque pays en Europe (28 pays de l'UE, la Norvège et la Suisse). Ils ont également déduit que la plupart des déchets contenant des nano-Ag, nano-ZnO et nano-TiO₂ passent par la filière de recyclage.

Sun *et al.* (2014) ont ainsi évalué la fraction de NMM contenue dans les déchets et vouée à entrer dans le processus de recyclage dans l'UE. Andersen *et al.* (2014) en ont compilé un tableau, présenté ci-après.

Tableau 13. Proportion de NMM entrant dans la filière de recyclage dans l'UE (Sun *et al.* 2014 ; Andersen *et al.* 2014)

NMM	% de NMM entrant dans la filière de recyclage
Nano-TiO₂	18
Nano-ZnO	11
Nano-Ag	36
NTC	20
Fullerènes	51

Caballero-Guzman *et al.* (2015) ont modélisé le devenir de 4 NMM (nano-TiO₂, nano-Ag, nano-ZnO et le NTC) au sein de la filière de recyclage des déchets produits en Suisse. Ils ont basé leur travail sur les méthodes et données de Sun *et al.* (2014), en intégrant les spécificités de la filière suisse de recyclage. Il est important de souligner que les quantités et modes de diffusion sont propres aux organisations de chaque pays et au contexte réglementaire mis en place. Les résultats ne sont donc pas forcément applicables à la France. Les hypothèses qui découlent de ces publications sont les suivantes (Sun *et al.*, 2014 ; Caballero-Guzman *et al.*, 2015) :

- Le modèle prend en compte la masse totale de NMM sans considérer sa forme (par exemple l'état d'agglomération).
- Les NMM conservent leur forme originale ou sont éliminés durant leur passage dans le processus de recyclage : aucune autre réaction que l'élimination n'a été prise en compte (pas de formation de co-produit, de transformation, oxydation, etc.).
- Les paramètres comme la distribution de taille, la forme ou les fonctionnalités n'influencent pas le devenir du NM au sein du processus de recyclage.
- Le modèle est statique.
- Tous les NMM proviennent des produits des consommateurs. La formation de NMM intermédiaires n'est prise en compte.

A partir d'une approche probabiliste d'analyse des flux, ils ont identifié les principales sources de NMM dans la filière de recyclage en Suisse (Caballero-Guzman *et al.*, 2015) :

- Pour le nano-TiO₂ : les DEEE et les peintures,
- Pour le nano-Ag : les DEEE,
- Pour le nano-ZnO : les peintures,
- Pour les NTC : les batteries Li-ion.

L'apport des NMM en fonction des flux de déchets entrant dans les différentes structures de recyclage en Suisse est présenté ci-après.

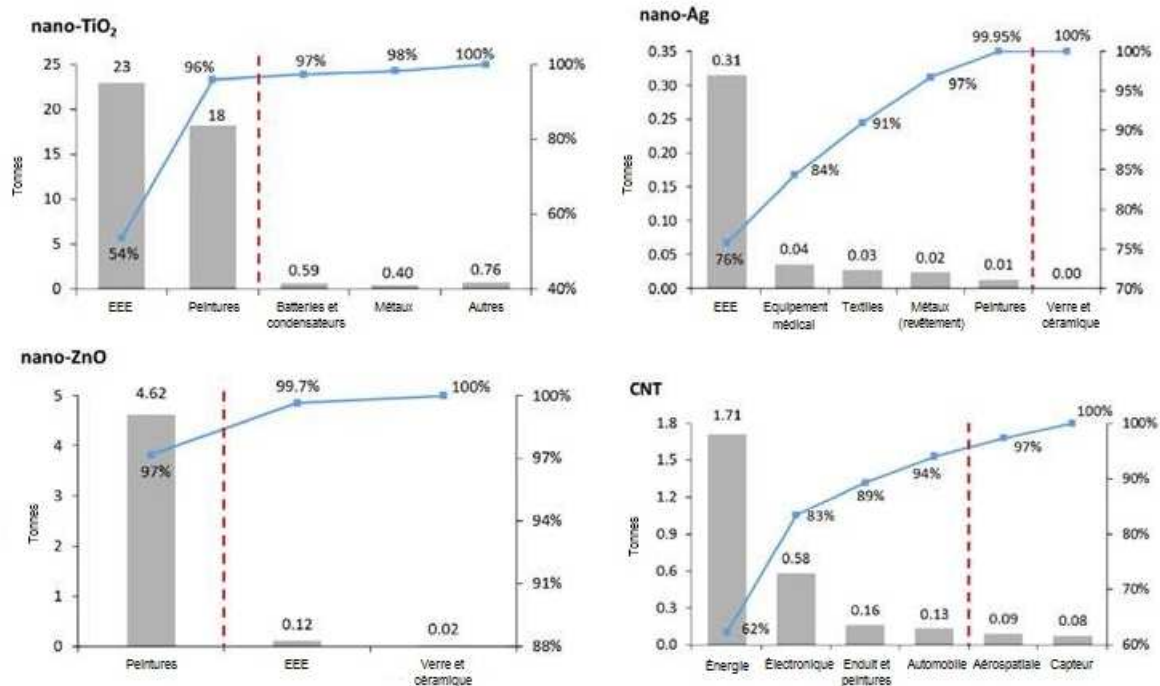


Figure 15. Sources de NMM au sein des déchets entrant dans la filière de recyclage en Suisse (Caballero-Guzman et al. 2015)

Le nano-TiO₂ serait le NMM le plus présent dans les processus de recyclage en Suisse (issu en majorité dans les DEEE et les peintures), suivi du nano-ZnO (issu principalement des peintures), du NTC (issus des composants utilisés dans le secteur de l'énergie) et enfin du nano-argent (issu principalement des DEEE).

En sortie de la filière de recyclage, les nanodéchets peuvent encore être contenus dans les matrices d'origines qui serviront à produire de nouveaux objets, mais une grande partie arrivent *in fine* dans d'autres filières de traitement comme la valorisation énergétique, l'enfouissement, et les STEP, ou peuvent être exportés ou détruits. Caballero-Guzman et al. (2015) ont analysé la répartition du flux de NMM sortant de la filière de recyclage. Une majorité des nano-TiO₂ et des nano-Ag entrant dans la filière de recyclage finirait en incinération (53% et 60% respectivement), une majorité du nano-ZnO finirait en enfouissement (60%), les NTC seraient majoritairement exportés pour être traités à l'étranger (80% du flux). Leur devenir dans les différentes filières correspondantes sont traités dans les chapitres correspondants.

Andersen et al. (2014) ont repris les travaux de Caballero-Guzman et al. (2015) pour appliquer le modèle aux spécificités du processus de recyclage danois pour les 4 NMM étudiés (NTC, nano-Ag, nano-ZnO et nano-TiO₂). 58% du flux de nano-TiO₂ et 59% du flux de nano-Ag iraient en incinération à la suite du processus de recyclage, 65% du nano-ZnO iraient en enfouissement, 95% des NTC seraient exportés par suite du recyclage.

Dans le flux de déchets, les produits contenant des NMM ont vieilli et sont potentiellement abîmés. Les NMM eux-mêmes sont probablement dégradés, et peuvent avoir subi des transformations tout au long de leur cycle de vie. Les NMM, vieillis ou transformés par des facteurs physiques ou chimiques, résultant peuvent avoir des propriétés différentes des NMM de base et donc une dangerosité, un devenir, un mode de transformation, et des impacts environnementaux différents. Ces transformations sont encore mal connues (Mitrano et al., 2015) et les modèles devraient régulièrement être mis à jour en prenant en compte ces transformations.

Enfin, la modélisation a ses limites car les techniques d'analyses actuellement disponibles ne permettent pas de détecter les NMM dans des matrices complexes. Cela implique que les modèles ne peuvent pas être validés avec les mesures réelles des rejets de NMM dans l'environnement ou dans le traitement des déchets (Heggelung et al., 2016). De plus, les BdD sur lesquelles les études se basent sont souvent incomplètes et présentent des incertitudes concernant le type de NMM et la

manière dont ceux-ci sont incorporés dans la matrice. De plus, certaines de ces études se basent sur des données des constructeurs, dans un secteur concurrentiel, où le secret professionnel est de mise pour garder la main sur les avancées technologiques.

2.2.1.2 Le comportement et devenir des NMM au sein des différentes étapes du recyclage

Lors du recyclage de nanodéchets, il existe trois voies d'exposition aux NMM (OCDE, 2015) :

- L'exposition aux poussières contenant des NMM libérés du matériau les contenant pendant leur manipulation (transport, tri, déchetage, broyage, versement de déchets).
- L'exposition via les liquides (eaux, solvants, acides) pendant les opérations de nettoyage des déchets ou des équipements de recyclage.
- L'exposition via les gaz émis pendant les processus thermiques.

Lors de la collecte et du stockage, les NMM incorporés sont soumis aux conditions atmosphériques (humidité et variations de température). La structure cristalline, la surface particulaire des NMM peut varier dans le temps et les particules peuvent se retrouver dans une échelle qui ne les définit plus comme des nano. Les modifications des revêtements sont également possibles (désorption, dégradation enzymatiques, biotransformations...). En particulier, les nano-métaux peuvent s'oxyder (Mitrano *et al.*, 2015).

Une des étapes souvent communes à tous les processus de recyclage (DEEE, plastique, textiles, etc.) est le **broyage** des déchets. Lors du broyage, les poussières émises peuvent contenir des NMM qui peuvent engendrer des problèmes d'exposition des travailleurs. L'OCDE (2016) recommande que toutes les mesures nécessaires pour limiter l'exposition soient prises. Les processus de broyage sont généralement réalisés dans des enceintes fermées et Nowack *et al.* (2013) estime que dans ces conditions permettent de gérer les émissions de NMM et de limiter l'exposition des travailleurs. A l'inverse, Andersen *et al.* (2014) craignent que les filtres actuels ne soient inefficaces contre les NMM comme les NTC. Bello *et al.* (2009) ont étudié le rejet de NTC incorporés à des composites lors de procédés mécaniques, notamment de découpe à sec et avec de l'eau et en ont déduit que le rejet de nanoparticules dans l'atmosphère est plus important pour les procédés de coupe à sec quel que soit le type de composite (NTC-carbone, NTC-alumina, composite sans NTC). Cependant la concentration et le nombre de particules ne varient pas significativement entre les échantillons avec et sans NTC. De plus les échantillons n'ont pas présenté clairement des structures de NTC dans les fibres émises.

Une autre étape fréquemment observée dans les processus de recyclage est le **lavage**. Le rejet des NMM durant lavage dépend beaucoup de la manière dont ils sont incorporés : appliqués en tant que revêtement ou inclus dans la matrice du matériau. Le lavage peut produire des ions en dissolvant les NMM d'argent, de ZnO et de SiO₂ et augmenter leur toxicité. Outre le lavage à l'eau, le lavage à l'acide est réalisé avant le recyclage pour notamment les textiles, plastiques, et certains DEEE. Le nettoyage à l'acide permet d'enlever la poussière et les débris de la surface. Les nano particules de TiO₂ sont résistantes aux changements contrairement au nano-ZnO et aux nano-Ag qui se dissolvent totalement. Les revêtements organiques peuvent être détruits lors du lavage acide. Certains acides peuvent aussi oxyder les nanotubes de carbone, et même les détruire en cas de contact prolongé. (Mitrano *et al.*, 2015).

Enfin, les procédés mécaniques et thermiques peuvent également être source de relargage de NMM. Nowack *et al.* (2013) considèrent que les NTC contenus dans les polymères composites des textiles, les matériaux de construction, les pneus, les équipements de sport ou les DEEE peuvent être relâchés non-intentionnellement lors des étapes de recyclage. Les rejets principaux seraient à la fois atmosphériques et dans la matière secondaire issue du processus de recyclage. Ils considèrent que les étapes mécaniques de découpe, de perforation lors de la fabrication des objets ainsi que les procédés thermiques utilisés pour façonner / donner une forme aux objets (comme l'extrusion) peuvent provoquer les rejets de NMM. Toutes les étapes de modification de la structure peuvent entraîner des rejets de NMM. **Cependant, le rejet de matériaux à l'échelle nano serait induit par les procédés eux-mêmes et non par la présence ou non de nano dans les matériaux.**

2.2.1.3 L'impact des NMM sur les processus de recyclage

Lors du cycle de vie des produits contenant des NMM, et particulièrement lors du recyclage, les NMM peuvent être amenés à se transformer, à être libérés, à s'agréger, à être transférés à d'autres matériaux, etc. (Mitrano *et al.*, 2015. Si les NMM ne sont pas libérés lors de l'utilisation du produit, ils

entrent dans la filière de recyclage, dans l'état initial où ils ont été incorporés aux produits, ou transformés. En 2016, l'OCDE parle de **contamination croisée** : le transfert potentiel de NMM non désirés aux matériaux recyclés. Ces NMM peuvent avoir une influence sur les propriétés des matériaux (modification de la température de fusion, modification de la couleur, de la résistance mécanique etc.). Le schéma ci-dessous reprend les transformations possibles des NMM durant leur cycle de vie.

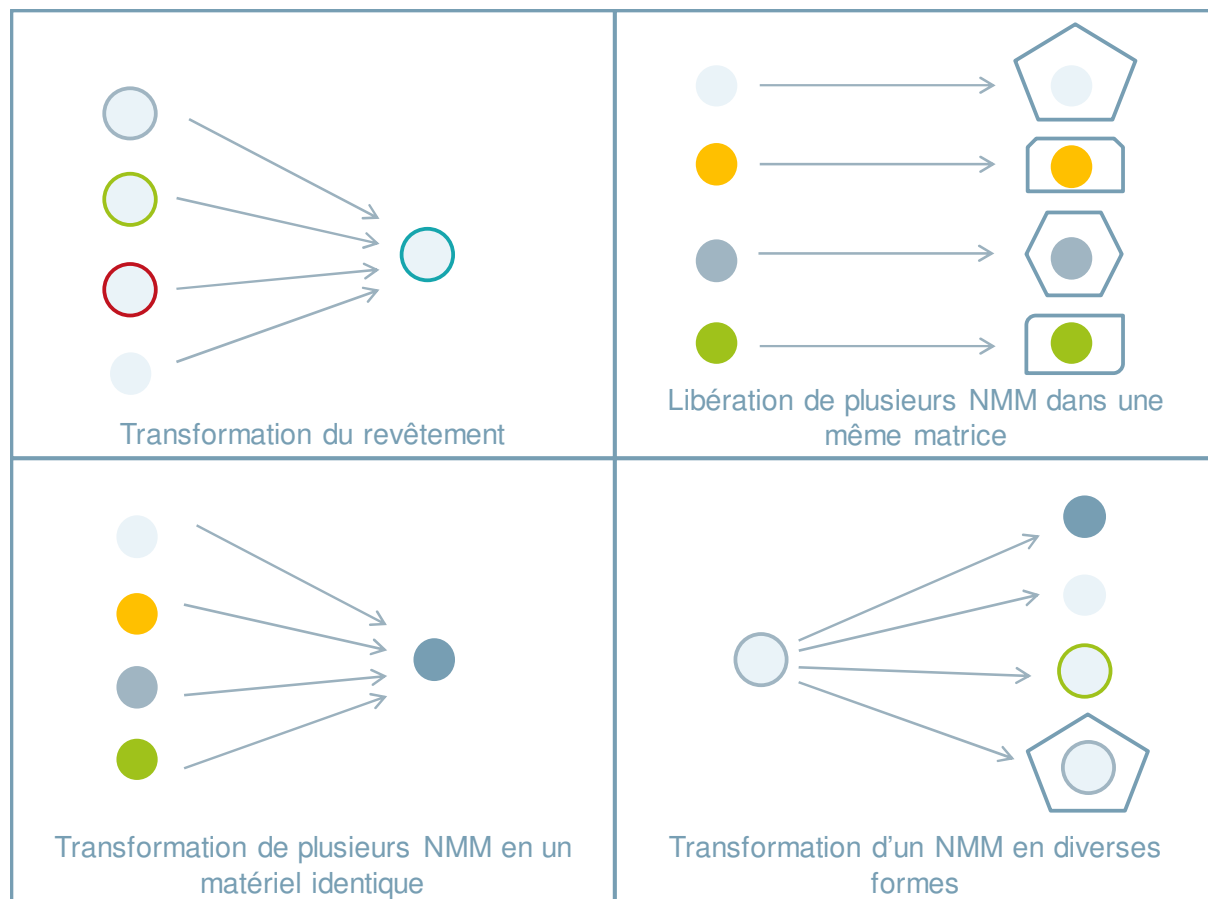


Figure 16. Processus de transformation des NMM (adapté de Mitrano et al. 2015)

Les changements peuvent affecter les NMM entièrement ou seulement partiellement. Les spécificités des rejets et comportement des NMM sont abordés dans les paragraphes suivants, en fonction du matériau dans lequel ils se trouvent.

2.2.2 Les NMM au sein des différents flux de déchet recyclés

Les études de modélisation du flux de nanodéchets semblent indiquer qu'une grande partie des NMM entre dans la filière de recyclage. Comprendre le devenir et le comportement de ces NMM est très important pour permettre à la filière de recyclage de s'adapter aux spécificités des NMM.

Les processus de recyclage sont propres à chaque flux de déchet. Les paragraphes suivants, classés par nanodéchets, abordent l'état actuel des connaissances relatives aux NMM au sein des filières de recyclage. Les types de NMM sont identifiés, leurs devenirs et comportements sont analysés.

2.2.2.1 Les NMM au sein de la filière de recyclage des plastiques

Identification et quantification des NMM présents dans les plastiques

Les plastiques peuvent être utilisés pour de nombreuses applications dont l'emballage, les matériaux de construction, les équipements électriques et électroniques (EEE), les ustensiles de cuisine, les équipements automobiles, les articles de sports et les jouets, etc. La figure ci-dessous présente la

répartition de l'utilisation du plastique, et montre qu'en France en 2012, plus de 60 % sont utilisés dans les emballages.

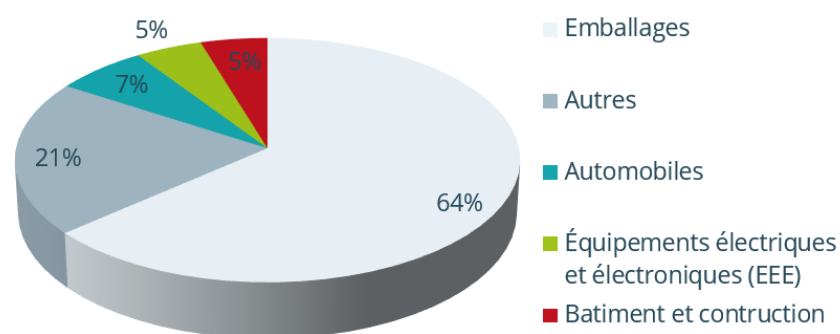


Figure 17. Secteurs d'utilisation du plastique en France en 2012 (Cossardeaux, 2013)

Les thermoplastiques, dont la composition chimique ne change pas lorsqu'ils sont chauffés (PET, PP, PVC, PVA, PS) et les plastiques thermodurcissables, qui ne peuvent être fondus (bakélite, polyester, polyuréthane, etc.) sont les deux principaux types de plastiques pouvant contenir des NMM.

Les NMM sont néanmoins principalement utilisés dans tous les polymères thermoplastiques destinés à la production d'emballages alimentaires et cosmétiques. Ils apportent des propriétés spécifiques aux polymères ; ils permettent notamment :

- d'améliorer les propriétés chimiques (d'incorporer les fonctions antibactériennes et antioxydantes) ;
- de modifier les propriétés mécaniques (par exemple amélioration de la résistance des emballages plastiques biodégradables), et thermiques ;
- de créer des emballages interactifs ;
- de créer de nouvelles propriétés fonctionnelles (revêtement, enrobage, détecteurs, etc.) ;
- De fabriquer des capteurs intelligents (par exemple des nanocapteurs pour détecter les protéines allergéniques, ou des toxines et agents pathogène, etc.) et des indicateurs pour les emballages flexibles (Mimouni, 2009).

Les NMM peuvent également être utiles dans le cadre de l'éco-conception, pour alléger la quantité de matière utilisée dans les emballages et ainsi réduire la quantité de déchets produits. (Sanchez *et al.* 2014). Ils permettent aussi d'améliorer le recyclage des matières (notamment dans le cadre des polymères pour les emballages souples et rigides). En effet, des scientifiques considèrent que l'addition des NMM au sein des polymères recyclés est une solution simple et peu coûteuse pour améliorer la recyclabilité en augmentant le nombre de cycles de recyclage et la qualité de la matière secondaire (Zare *et al.*, 2014).

Les NMM des emballages plastiques sont souvent présents sous forme de revêtement, tandis que les NMM des objets en plastique (Tupperware, biberon, équipement sportif, etc.) sont souvent compris dans la matrice du plastique (Heggelund *et al.*, 2016).

Les NMM, introduits dans les polymères pour la fabrication des thermoplastiques moulés, référencés dans la littérature sont : le nano-argile, le nano-carbonate de calcium, le nano-argent, le nano-ZnO, le noir de carbone, les NTC, le nano-TiO₂, le nitrure de titane sous forme nano. Ces polymères nanocomposites ont une matrice contenant des NMM dispersés uniformément au sein de la matrice. Les polymères qui en contiennent sont : le polyéthylène téréphtalate (PET), le polystyrène (PS), le poly-(méthyl méthacrylate), polypropylène (PP), le polyéthylène (PE), le PAH, le polyvinyle de chlorure (PVC), le PLA. L'ensemble des NMM contenus dans les plastiques est présenté dans le tableau récapitulatif de l'Annexe 3.

Pour le cas particulier des NTC, les plastiques les contenant sont noirs. Ils sont donc traités de la même manière que les autres plastiques de couleur noir (Forum Nanoresp, 2017), à savoir difficilement recyclables en l'état dans les conditions actuelles puisqu'ils sont mal détectés par les trieurs optiques. Ils peuvent par conséquent entrer en centres de tri, mais sont généralement refusés.

Actuellement, il n'y a pas de méthode pour séparer les plastiques noirs contenant les NTC et ceux qui n'en contiennent pas. Dans l'optique de les recycler pour récupérer les NTC, une solution serait de marquer les produits contenant le CNT pour qu'ils soient identifiés et isolés, ou rapportés par les consommateurs eux-mêmes (Nowack *et al.*, 2013).

La figure ci-dessous présente, par secteur d'utilisation, le devenir des déchets plastiques en France et dans l'UE (Schneider, 2018). En France, seulement une partie des plastiques est recyclée (environ 25 %).

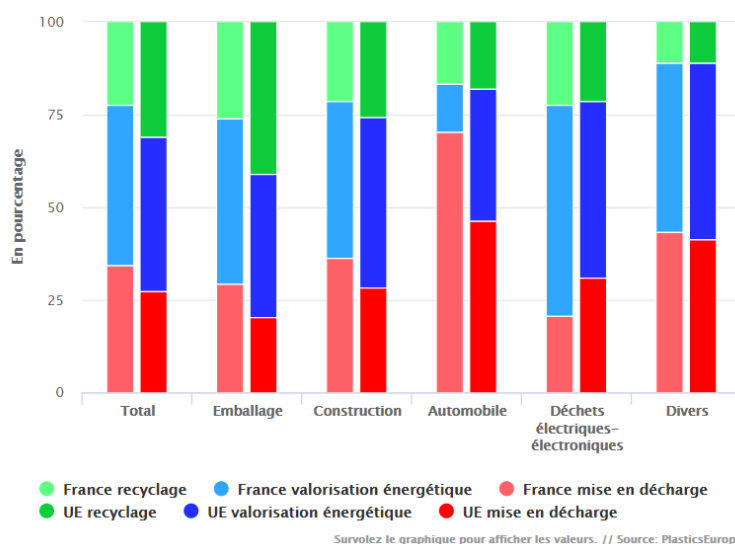


Figure 18. Modes de valorisation des déchets plastiques en France (Schneider, 2018)

Diffusion, comportement et devenir des NMM au sein de la filière de recyclage des plastiques

Les déchets plastiques sont collectés, stockés et triés en fonction des différentes résines (par tri manuel ou tri optique), puis mis en balle pour être transportés sur les lieux de valorisation. Les polymères sont recyclés selon différents modes (Zare *et al.*, 2014), dont :

- **Le recyclage primaire**, qui permet la régénération du polymère (on coule le polymère pour refabriquer de nouveaux objets en conservant le même polymère).
- **Le recyclage mécanique**, qui permet la fabrication de nouveaux polymères sur la base d'anciens polymères (1 polymère ou mélange de polymères). Les différentes étapes du recyclage mécanique sont : le broyage, le nettoyage (retrait des impuretés et contaminants), agglutination, extrusion, et trempe (Pant, 2016 ; cf. Figure 14).
- **Le recyclage chimique**, qui convertit les polymères en polymères plus courts pour produire de nouveaux produits pétrochimiques ou d'autres plastiques, via dépolymérisation thermique ou compression calorifique.
- La **valorisation thermique** (en CSR par exemple).

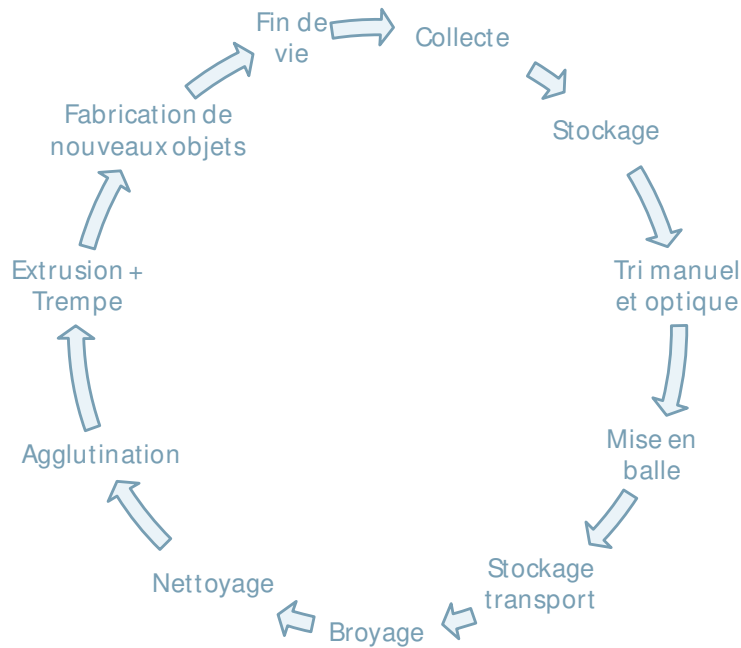


Figure 19. Etapes du recyclage mécanique des plastiques

A noter que les plastiques peuvent également être recyclés pour fabriquer des nanotubes de carbone, pour leur apport important en carbone (Winkless, 2013). Altalhi *et al.* (2013) ont étudié un procédé de recyclage des sacs plastiques non biodégradables en nanotubes de carbone (une approche de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sans catalyseur ni solvant). Ce mode de valorisation est encore peu répandu et reste marginal par rapport aux procédés classiques.

Les informations issues de la littérature relatives à l'impact de la présence des NMM lors du processus de recyclage des plastiques et notamment l'impact que cette présence a sur le plastique recyclé sont présentées ci-après.

Harper *et al.* (2015) ont étudié la libération des NTC dans les polymères. En mettant en avant le manque d'informations disponibles sur le devenir des NTC lors du recyclage, ils considèrent néanmoins que le rejet de NMM est possible. En effet, les étapes de recyclage incluent souvent des processus à forte énergie, comme le broyage qui pourrait séparer les NMM bien fixés de leur matrice. Le broyage, la découpe, le perçage des polymères nano-composites est donc potentiellement une source d'émission de NMM dans l'air, notamment des NTC incorporés (Nowack *et al.*, 2013).

Raynor *et al.* (2012) ont montré que le broyage de thermoplastiques contenant des nano-argiles (5 %, similaire à ceux utilisés dans l'industrie automobile) est une source de rejet de NMM. Ils ont mesuré des rejets de débris de la taille nanométrique lors du broyage, cependant, ils n'ont pas pu identifier des particules de nano-argile dans les débris de moins de 100 nm de diamètre ou des particules de nano-argiles dissociées de la matrice initiale (Froggett *et al.*, 2014).

Le projet Nanoplast (Clausen *et al.*, 2010) a été lancé afin d'étudier les potentiels dangers pour la santé liés à l'utilisation des NMM dans la phase de production des thermoplastiques. Le travail s'est focalisé sur les nano-argiles et les NTC dans différents polymères (polyéthylène, polystyrène, et poly(méthyl méthacrylate)). Les conclusions pointent du doigt l'absence de valeur limite dans l'air d'exposition aux nano-argiles. Les résultats indiquent en effet que l'inhalation des poussières contenant des nano-argiles peut avoir un effet inflammatoire à court terme et que l'utilisation de NTC peut avoir un effet inflammatoire potentiel à long terme : ainsi l'utilisation et la manipulation de grandes quantités de NTC provoquent indéniablement une exposition). Ce travail peut être transposé à la manipulation des déchets plastiques contenant des nano-argiles et NTC lors des phases de broyage pouvant provoquer une exposition aux poussières contenant possiblement des NMM.

De plus, les plastiques peuvent être lavés à l'acide pour retirer la poussière ou enlever les revêtements. Les nano-TiO₂ seraient résistants alors que les nano-Ag et les nano-ZnO, se dissolvent

et forment donc des ions Ag et Zn. De plus, les revêtements organiques sont éliminés par ce lavage acide, ce qui pourrait provoquer le rejet de NMM si ceux-ci sont intégrés à cette couche organique. Certains acides comme l'acide nitrique peut oxyder, et éventuellement détruire les NTC après une exposition prolongée (Mitrano *et al.* 2015).

Une étude de l'*European Food Safety Authority* a conclu que dans le cas du polyéthylène basse densité utilisé dans les emballages alimentaires, contenant des nano-ZnO sous forme de nano-feuillets, le zinc ne migre pas sous forme nano, mais migre sous forme ionique Zn^{2+} à cause de la solubilisation des NMM au contact des aliments. ZnO est pratiquement insoluble dans un milieu aqueux mais plus susceptible d'être solubilisé dans un milieu acide (Mitrano *et al.*, 2015).

Les procédés thermiques, comme l'extrusion, qui permettent de mouler le polymère recyclé, peuvent également déstabiliser les polymères ce qui provoquerait le rejet des NMM (Mitrano *et al.*, 2015).

Le recyclage chimique est aussi une source possible d'émission de NMM, qui ne sont pas détruits dans le processus ou restent présents dans les résidus de craquage (goudron). La dépolymérisation du plastique est une source d'émission de NMM notamment car ils ne sont pas détruits dans le process et peuvent être émis dans les fumées (OCDE, 2015).

Ci-dessous le schéma représente les émissions possibles de NMM lors du recyclage des plastiques.

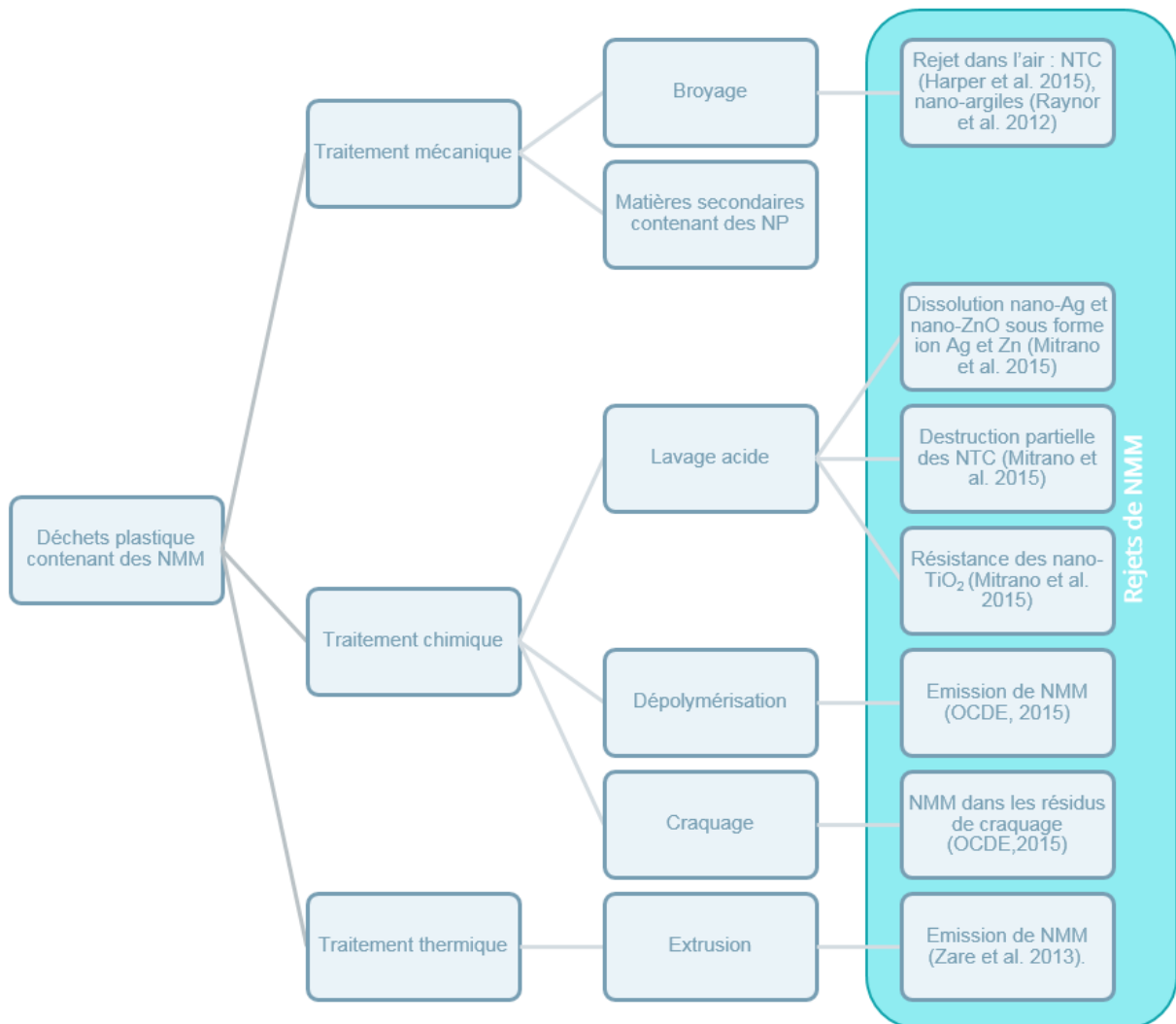


Figure 20. Émissions possibles de NMM lors du recyclage du plastique

Impact des NMM sur le processus de recyclage des plastiques

Les propriétés des NMM contenus dans les déchets peuvent impacter les procédés de la filière recyclage. Les industriels doivent prendre en compte cette problématique pour adapter leurs process à l'éventuelle présence de NMM.

Les NMM peuvent affecter la température de transition vitreuse des polymères thermoplastiques. La transition vitreuse est une phase de transition entre la forme dure et la forme vitreuse des matériaux amorphes. Cette température dépassée, les polymères thermoplastiques peuvent être moulés pour prendre la forme voulue (bouteille par exemple) (Illaik, 2008)

Le TiO_2 a des propriétés opacifiantes. Son utilisation est déconseillée pour améliorer la recyclabilité (Andersen, 2014). Ce conseil n'est pas lié avec la forme nano du dioxyde de titane mais avec les propriétés qu'il confère.

Sanchez *et al.* (2014) ont évalué l'impact de la présence de 4 NMM (nano-argile, nano-carbonate de calcium nano argent et nano-oxyle de zinc) dans 3 polymères (PE, PP et PET) sur les propriétés mécaniques et optiques, lors de leur recyclage, sous forme de **films plastiques**. Le processus de recyclage étudié est la méthode d'extrusion. Ils se sont basés sur le guide PETCORE, un guide développé pour déterminer l'influence des additifs présents dans les emballages plastiques dans les étapes de recyclage, une fois que ces emballages sont devenus des déchets. La méthodologie, basée sur des tests en laboratoire est schématisée ci-dessous.

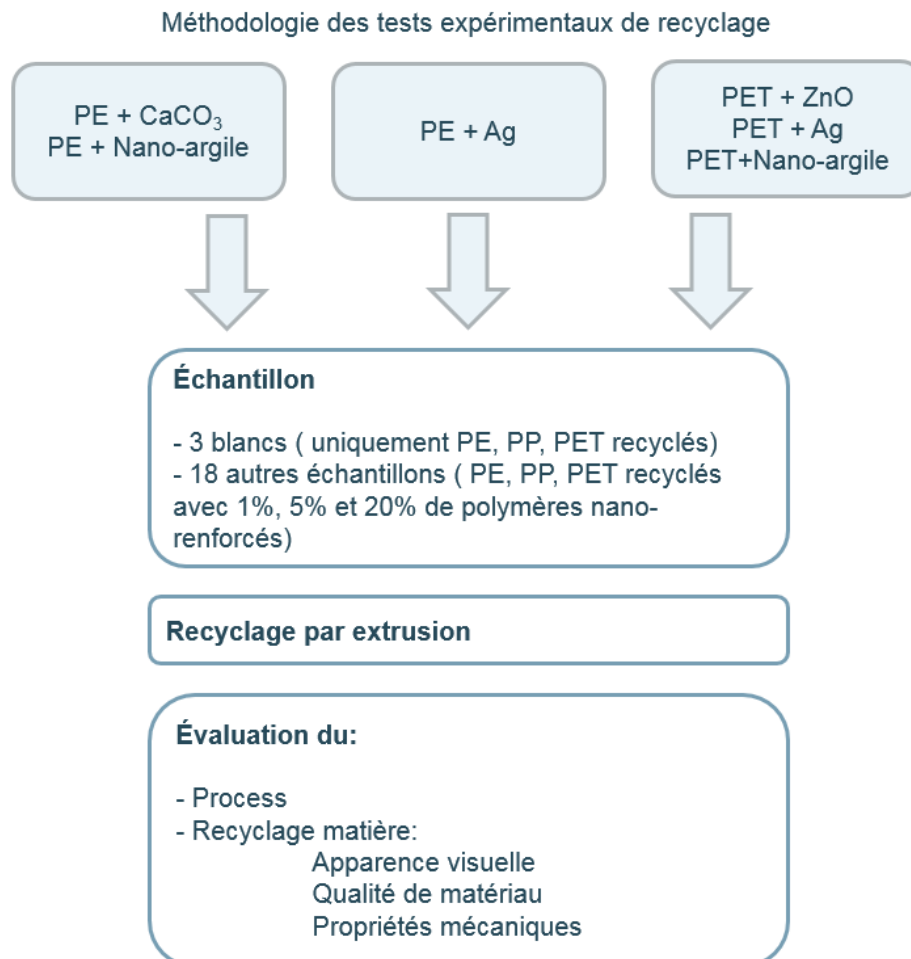


Figure 21. Méthodologie appliquée par Sanchez *et al.* (2014) pour déterminer l'influence lors du recyclage de la présence des NMM dans les films plastiques

Pour le PE et le PP, l'introduction de NMM dans le recyclage des films plastiques n'affecte pas le plastique recyclé en termes de propriétés mécaniques et de qualité en comparaison avec le plastique recyclé conventionnel (sans NMM). Les auteurs notent tout de même quelques variations pour le PE avec de la nano-argile et le PP avec du nano-argent : modification de la coloration, modification des propriétés physiques (modification du module de traction/module de Young (réaction à l'allongement / la traction) et de la résistance à la traction et au déchirement).

Pour les films en PET, les résultats montrent que l'augmentation de la présence des NMM dans la matrice de PET recyclé (tout spécialement PET-Ag) modifie les propriétés du matériau recyclé notamment à cause d'une dégradation du polymère et une dégradation de l'élongation. De plus, ils ont remarqué une production de fumée et d'odeurs lors du recyclage de PET avec des nano-argiles.

A ses observations, s'ajoutent les modifications de l'aspect visuel, pour la plupart perceptibles à l'œil nu. Ces changements ont été observés sur la plupart des échantillons et pour l'ensemble des polymères : PE PP et PET. Ils se traduisent par une modification de la brillance (notamment pour le PET-nano renforcé) et un jaunissement (pour PE, PP nano renforcé et PET avec nano-Ag). La possibilité de réutilisation du plastique ainsi recyclé dépend des critères d'acceptabilité des repreneurs, mais il semble difficile de pouvoir l'utiliser dans les emballages, où les critères de reprise sont stricts par rapport à la réutilisation dans des mobiliers urbains par exemple (Sanchez *et al.*, 2014).

Par ailleurs, Zare (2013) affirme que les polymères de plastique recyclés ont des propriétés dégradées ce qui rend leur recyclage compliqué, notamment avec le procédé d'extrusion¹⁷. Les polymères recyclés ont une résistance à la fusion diminuée ce qui provoque des irrégularités dans la matière, lors du passage dans le moule lors du processus d'extrusion. De plus le PET recyclé a une viscosité diminuée par rapport au PET non recyclé, ce qui rend son recyclage par le processus d'extrusion compliqué.

A l'inverse, l'addition de certains NMM spécifiques au sein des plastiques est à l'étude, pour améliorer les caractéristiques des matériaux. L'ajout de certains NMM permet de rendre ces polymères plus performants et permet ainsi un allègement de l'utilisation de la matière, donc une réduction de la quantité de déchets plastiques produits. Similairement, l'impact de l'ajout de NMM a ainsi été évalué, pour augmenter la résistance à la fusion et la viscosité, et améliorer sa capacité de recyclage. Kelnar *et al.* (2010) ont étudié l'impact de l'ajout de nano-argile pour le recyclage des bouteilles de PET. L'étude conclue que les propriétés du PET recyclé des bouteilles peuvent être améliorées en intégrant une combinaison de nano-silicates avec du caoutchouc. Un constat similaire a été observé avec les propriétés mécaniques du PP recyclé qui diminuent avec l'augmentation du nombre de cycles de recyclage (d'extrusion) : l'addition des NMM comme des nano-argiles permet d'améliorer les propriétés mécaniques du PP recyclé. La présence de nano-argile dans le PP recyclé présente des pistes d'amélioration pour le recyclage par l'augmentation du nombre de cycles d'extrusion (Nguyen *et al.*, 2008).

De plus, les plastiques sont considérés comme une ressource pour produire des NTC (Zhuo et Levendis, 2014). Part *et al.* (2015) considèrent que l'utilisation de déchets de plastique en tant que matière première secondaire pour produire des NMM (comme les NTC) peut devenir une opportunité de recyclage commercialement viable et attractive. L'Union Européenne a en outre financé un projet appelé Recytube¹⁸ qui a eu pour but de réutiliser les chutes de NTC formées durant leur fabrication, pour produire des plastiques nanocomposites (Curtis, 2013).

¹⁷ L'extrusion est un procédé qui consiste à chauffer le plastique (PS, Nylon, PE, PP, etc.) afin qu'il devienne un fluide, qui sera passé dans le moule pour lui donner une forme de section.

¹⁸ <https://ec.europa.eu/environment/eco-innovation/projects/en/projects/recytube>

2.2.2.2 Les NMM contenus dans le papier et le carton sein de la filière de recyclage

Identification et quantification des NMM présents dans les papiers / cartons

Les nanomatériaux présents dans les papiers et les cartons sont incorporés grâce à des traitements de surface, via un procédé de couchage. Les papiers ou cartons traités en surface sont appelés **papiers / cartons couchés**. Ce traitement de couchage est utilisé pour disperser des pigments, liants, adjuvants (papiers impression-écriture) ou une émulsion de polymère, de cire, etc. (couches barrières), et également améliorer la résistance mécanique ce qui facilite les étapes de transformation du papier (Forum Nanoresp, 2017).

Pour le papier destiné à l'impression et à l'écriture, les NMM utilisés sont : carbonate de calcium précipité, la silice colloïdale, précipitée (gel de silice), ou pyrogénée pour une meilleure imprimabilité, notamment dans le cas de technologies d'impression à jet d'encre. On peut également noter la présence de noir de carbone dans l'encre qui se retrouve sur les papiers imprimés (OCDE, 2016 ; Andersen *et al.*, 2014 ; Zhang *et al.*, 2016)

Pour le papier et le carton des emballages, les NMM sont utilisés pour créer une barrière aux gaz et à l'humidité : nano-argiles, nano-talcs, NP d'amidon, microfibrilles de cellulose, styrène maléimide. Les papiers peuvent également acquérir des propriétés antiadhérentes et antimicrobiennes grâce au nano-argent ou des effets photo-catalytiques grâce au nano-TiO₂. L'effet antimicrobien s'exerce soit par relargage (moins durable car la diffusion diminue au cours du temps), soit par contact direct (effet durable) (Perrier, 2018).

Zhang *et al.* (2016) reportent également l'utilisation de nano-argent dans les emballages alimentaires en papier ainsi que le nano-ZnO, notamment intégré à la couche de PLA appliqué sur le papier, pour obtenir des propriétés antibactériennes.

Des microfibrilles de cellulose MFC, de taille nanométrique, seraient également utilisées dans les emballages en papier pour garantir une barrière étanche. Elles permettraient aussi de réaliser des relargages de composés actifs comme les biocides (Reuther *et al.*, 2014 ; Perrier, 2018).

Diffusion, comportement et devenir des NMM au sein de la filière de recyclage des papiers et cartons

Le recyclage du papier se déroule selon différentes étapes et permet de produire une nouvelle pâte à papier recyclé pour fabriquer du papier. Après collecte, le déchet de papier passe dans un pulpeur, saturé d'eau. Le mélange est brassé pour casser les fibres de cellulose. Ensuite, les fibres sont épurées, pour séparer tous les revêtements, la colle, les agrafes, etc. Puis, la future pâte à papier est désencrée puis pressée à chaud et séchée pour fabriquer de nouvelles feuilles.

La figure ci-après représentent les modes de propagation potentiels au long de ces étapes.

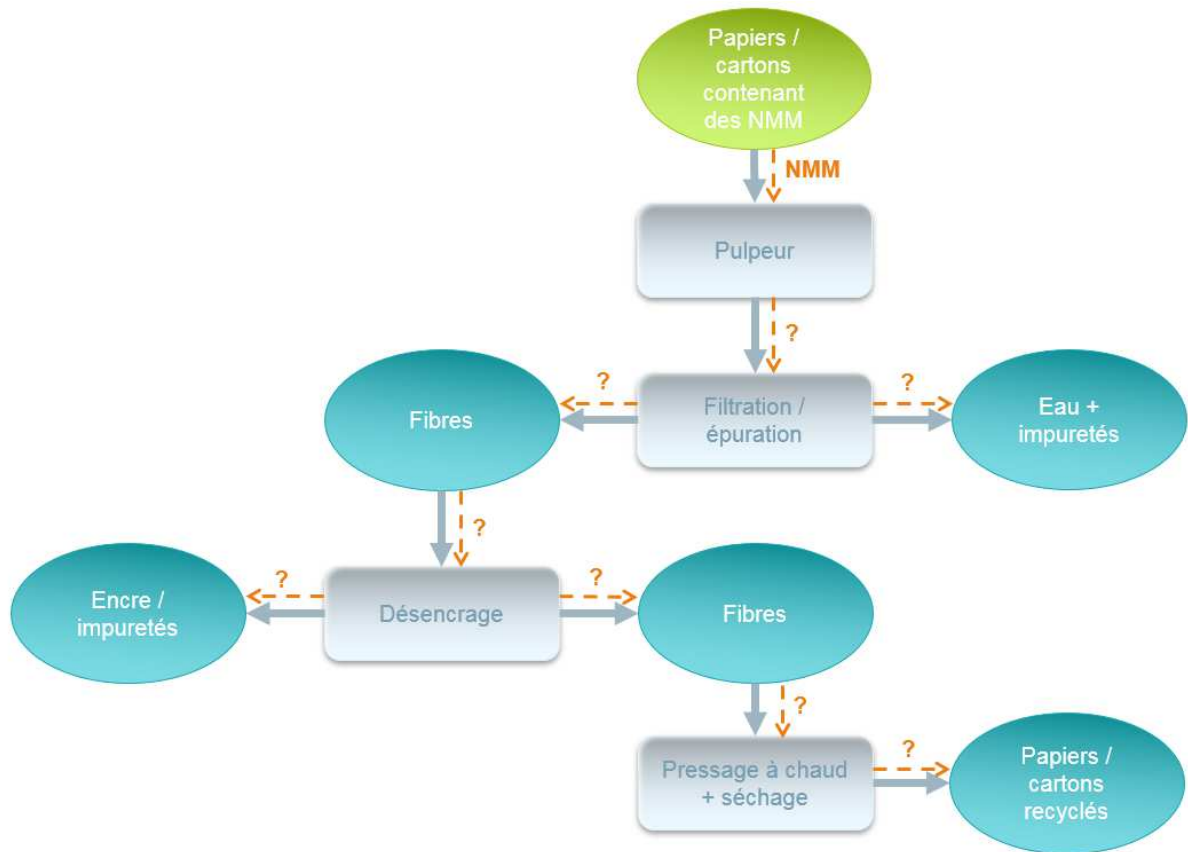


Figure 22. Étapes de recyclage du papier et recherche des émissions de NMM

Zhang *et al.* (2016) ont étudié le devenir du nano-ZnO, intégré à la couche de PLA du papier d'emballage pour sandwich, lors du processus de recyclage. Les nano-ZnO sont appliqués comme indiqué dans le schéma ci-dessous.

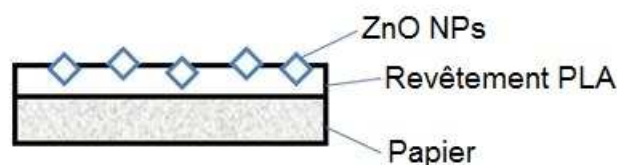


Figure 23. Schéma des nano-ZnO dans l'emballage papier (Zhang *et al.*, 2016)

Les NP de ZnO ont la particularité d'être enrobées avec du silane (un groupe fonctionnel ester) pour améliorer la dispersion dans le polymère PLA de la couche appliquée sur le papier d'emballage. Zhang *et al.* (2016) ont testé la recyclabilité de papiers ayant un revêtement PLA contenant respectivement 0,5, 1 et 3 % en masse de NP de ZnO. Ils ont adapté une méthodologie de test de recyclabilité des emballages en papier, en laboratoire, pour retracer le devenir des NP lors du processus de recyclage. Ils ont découpé l'emballage papier, celui-ci est passé dans un pulpeur saturé en eau, puis ce mélange a été filtré. La partie fibreuse qui passe à travers le filtre (contenant probablement des fragments de revêtement) a été analysée. Une partie est séchée en four, pour analyser les cendres, une partie des pulpes a été analysée, pour déterminer la qualité du papier recyclé et l'éventuelle influence des NP.

La présence de NP dans l'eau de lavage n'a pas été mesurée directement mais a été calculée. La solubilisation des NP de ZnO se déroulant dans un milieu acide, Zhang *et al.* (2016) ont estimé que la solubilisation n'avait pas lieu pendant le processus de recyclage du papier car le milieu est alors plutôt neutre voir basique. Ils proposent quand même de mener de nouvelles recherches sur la présence de NP dans les eaux utilisées dans le pulpeur. Aliga *et al.* (2015) ont montré que dans le cadre du

recyclage d'enveloppes en papier contenant des composants électroniques (enveloppes « intelligentes ») et utilisant les NP d'argent dans l'encre, les NP d'argent sont dissouts dans l'eau lors du passage dans le pulpeur.

En sortie du pulpeur, Zhang *et al.* (2016) ont mesuré que 7 à 16 % des NP de ZnO finissent dans les fibres et ils en déduisent que 86 à 91 % des NP de ZnO finissent dans les « rejets ». Toutefois, ils n'ont pas réalisé de mesures pour le vérifier ces dernières valeurs. Se pose la question de savoir si les nano-ZnO sont toujours sous forme nanométrique dans ces rejets liquides ou bien s'ils ont été agrégés dans les autres étapes. Par ailleurs, ils déduisent en étudiant la résistance à la traction des fibres que les NP et les fragments de revêtement ne sont pas fermement associés avec la fibre et la présence de NMM dans la pâte à papier recyclée n'altère pas la fabrication de papier recyclé. Les auteurs conseillent donc d'approfondir les recherches sur le devenir des NMM dans l'eau utilisée. Le schéma ci-dessous reprend les flux lors du processus de recyclage étudié par Zhang *et al.* (2016).

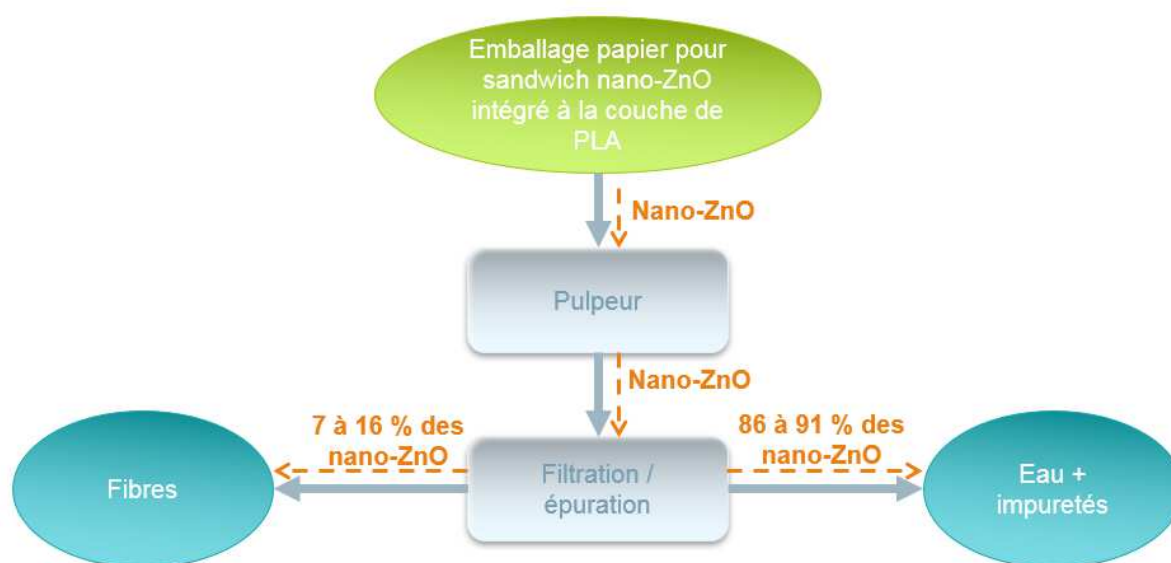


Figure 24. Devenir des nano-ZnO lors du processus de recyclage d'après Zhang *et al.* (2016)

Aucune étude n'a été trouvée concernant le devenir des NP lors du processus de désencrage du papier. L'OCDE (2015) indique cependant que le désencrage et la mise en pâte est une source possible d'émission de NMM.

Ainsi, une seule étude à notre connaissance a analysé spécifiquement le devenir des NMM contenus dans le papier lors du recyclage et aucune pour le carton.

2.2.2.3 Le devenir des NMM contenus dans les déchets d'équipements électriques et électroniques et des batteries sein de la filière de recyclage

Identification et quantification des NMM présents dans les DEEE et dans les batteries

Les déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE) sont produits en quantité de plus en plus importante (obsolescence programmée). Ils contiennent des substances dangereuses pour l'environnement et la santé humaine, si elles sont rejetées lors du processus d'élimination, et des composants difficiles à récupérer (Köhler *et al.*, 2011).

Les NMM dans les DEEE sont contenus dans :

- les composants électroniques (circuits imprimés, RAM, etc.) ;
- la structure de l'EEE (plastique, métal, etc.) ;
- les revêtements, notamment pour apporter des propriétés antibactériennes (grâce au nano-Ag) ou d'étanchéité ;
- les batteries ;
- l'encre des cartouches (noir de carbone par exemple).

Les NMM référencés dans la littérature sont entre autres : nano-ZnO, nano-ZnS, nano-Ag, nano-oxydes d'aluminium, nano-TiO₂, nano-SiO₂, nano-Ag, nano-Co, nano-CdS, Boîte quantique, NTC (Mitrano *et al.*, 2015), nano-or, des nano-oxydes métalliques comme nano-FeO ou nano-Fe₂O₃ ainsi que tout autre NMM qui pourrait améliorer les propriétés des multiples matériaux utilisés pour la fabrication des EEE. (OCDE, 2015). Ces NMM peuvent être incorporés seuls ou en mélange au sein des EEE.

Certains composants électroniques sont eux-mêmes de taille nanométrique : c'est le cas pour des processeurs, des mémoires flash, des disques durs, etc. (Asmatulu *et al.*, 2012).

Les NMM dans les EEE permettent, entre autres, d'augmenter la surface de contact (pour augmenter les performances des catalyseurs comme le nano-or), permettent d'apporter un revêtement antibactérien (via les nano-Ag contenus dans une feuille polymère), permettent d'avoir des surfaces résistantes grâce aux nano-composites, permettent d'améliorer les rendements des panneaux solaires, permettent d'avoir de bonnes propriétés électriques et magnétiques (Dutta *et al.*, 2018).

La mesure des émissions de NMM dans les DEEE est difficilement réalisable à cause de la grande diversité de NMM présents. De plus, ils sont parfois en mélange et intégrés à différents matériaux au sein d'un même produit (par exemple dans les circuits électroniques et en tant que revêtement antibactérien sur le plastique). De plus, les techniques de recyclage requièrent des processus complexes (Andersen *et al.*, 2014).

Le plastique des DEEE peut contenir du nano-TiO₂ (Caballero-Guzman *et al.*, 2015) et du noir de carbone et des NTC (OCDE, 2015). Les céramiques filtres peuvent inclure du nano-TiO₂ (Caballero-Guzman *et al.*, 2015).

Seul le plastique est susceptible d'être recyclé, les céramiques et les filtres sont généralement envoyés à l'incinération. Caballero-Guzman *et al.* (2015) ont considéré que 50 % du plastique des DEEE produits en Suisse est incinéré et que l'autre moitié est exporté pour être traité. Toutefois, la présence de NMM dans les autres éléments peut impacter l'ensemble de la chaîne de recyclage (relargage lors des étapes de séparation mécanique).

Des revêtements possédant des NMM permettant de rendre les composants électroniques étanches et résistants aux produits chimiques ont été répertoriés (Blankenship, 2018). Les nanoparticules d'oxydes de fer, ZnO, SiO₂, Ag peuvent être utilisées dans les revêtements (OCDE, 2015).

Les NMM sont utilisés dans la fabrication de panneaux solaires de nouvelle génération. Ils ne sont pas encore produits à l'échelle industrielle, mais ont un fort potentiel de développement. Les NMM utilisés dans les panneaux solaires sont : le ZnO, le persovskite, le graphène, les NTC, dans les encres semi-conductrices de cuivre-indium-sélénium, les encres nanocrystallines de silicone, comme « nano-cables ». Les nano-cellules des panneaux solaires d'iodure de plomb sont en train de concurrencer les panneaux solaires classiques, notamment grâce à son rendement intéressant. Le recyclage de ces nano-cellules photovoltaïques, en vue de récupérer la matière, a été réalisé à l'échelle du laboratoire. Il s'avère difficile d'estimer les coûts et les difficultés rencontrées à l'échelle industrielle. Cependant, tous les éléments de valeur (comme le méthylammonium iodure de plomb, le verre conducteur, les électrodes d'or, etc.) sont réutilisables sans baisser le rendement et grâce à des procédés et du matériel (notamment produits chimiques) accessibles (Anand *et al.*, 2017). Pati *et al.* (2016) reportent aussi l'utilisation de nano-or dans les panneaux solaires.

Le nano-or est utilisé dans les nanotechnologies dans le secteur médical, notamment pour les diagnostics et l'imagerie, également pour les espaces de stockage de grande efficacité et dans les panneaux photovoltaïques (Pati *et al.*, 2016).

Dans les piles et les batteries, les NMM sont utilisés pour de nombreux usages. Ils peuvent être utilisés dans les électrodes, en tant qu'électrode mince (pour les micro-batteries), ou pour augmenter la surface d'échange, leurs procurer une meilleure conductivité ou solubilité, augmenter la porosité (aérogels de carbones par exemple). Ils peuvent aussi être dans le séparateur pour augmenter la porosité, ou être contenus dans l'électrolyte. Par exemple on référence des électrodes en NTC dans les batteries Li-ion, l'utilisation de nano-Phosphate® (nLiFePO₄) dans les cathodes (OCDE, 2015). Le noir de carbone est utilisé comme additif dans les électrodes et également dans les piles à cathode liquide (Li/SOCl₂). L'hydroxyde de nickel sous forme nano est utilisé depuis longtemps dans les accumulateurs alcalins de haute capacité. Dans les batteries Li-ion, le titanate de lithium est utilisé

sous forme nano ou non. Son utilisation sous forme nano est toutefois complexe à cause d'une mauvaise agglomération des NP (Simon, 2008).

Diffusion, comportement et devenir des NMM au sein de la filière de recyclage des DEEE et des batteries

Une des premières étapes de recyclage des DEEE est le démantèlement. Comme vu précédemment les étapes de broyage, démantèlements sont susceptibles de provoquer l'émission des NMM dans l'air. L'OCDE (2015) considère qu'au cours de toutes les étapes de traitement mécanique, chimique ou thermique, selon les processus et le type de composant contenant des nanomatériaux et selon le type de nanomatériau, des NMM peuvent être émis.

Pati *et al.* (2016), dans le cas de l'analyse du recyclage du nano-or, considèrent que les méthodes de recyclage du métal conventionnelles (par exemple : extraction par solvant, échange ionique, électrolyse, technologies plasma, et des méthodes microbiologiques) peuvent offrir des pistes pour valoriser les métaux et les terres rares des nanodéchets. Cependant, malgré la diversité des nanodéchets il reste compliqué de développer une méthode universelle pour leur gestion. Des études ont été développées pour créer une nouvelle approche afin de trouver une solution à ces problèmes. De plus, les structures de traitement existantes ne sont pas adaptées car les NMM ont des propriétés différentes des matériaux à échelle macro. La température utilisée dans le processus de récupération du métal des piles/batteries n'est pas adaptée pour les batteries au lithium contenant des NMM. Les nano-métaux de ces piles/batteries ont des températures de fusion beaucoup plus élevées. Ceci génère des émissions plus élevées et une consommation d'énergie plus forte (Pati *et al.* 2016).

De la même manière, une des étapes de recyclage des batteries Li-ion est le processus de récupération du métal à haute température. Olapiriyakul et Caudill (2009) reportent également que la température de fusion des nanomatériaux peut varier par rapport à celle des matériaux à une échelle macrométrique. La température de fusion des NMM dans les batteries Li-ion s'avère plus importante que la température de fusion du processus ce qui provoque une contamination du matériau recyclé par les NMM. La température du processus doit donc être adaptée, pour prendre en compte les NMM, sous réserve que ceux-ci soient préalablement identifiés.

Les boîtes quantiques des LED de rétroéclairage peuvent être émises lors du processus de recyclage de DEEE. Lui *et al.* (2012) ont étudié les rejets des boîtes quantiques de CdSe/ZnS intégrés dans des matrices solides, utilisés dans les systèmes d'éclairage, des LED et des télévisions, et les modules de panneaux solaires, au contact de solvants acides. Ils ont déterminé que peu d'ions cadmium (toxiques) ont été relâchés. Il n'existe néanmoins pas d'information sur les rejets, lors du processus de recyclage, des boîtes quantiques de nitride de gallium (GaN), d'indium phosphide (InP), de cadmium selenide (CdSe) ou de cadmium telluride (CdTe). (Part *et al.*, 2015).

Possibilités de récupération de la matière première NMM

La récupération des NMM dans le processus de recyclage s'avèrerait possible sous des conditions de laboratoire (Pati *et al.*, 2016 ; Dutta *et al.*, 2018).

Des recherches émergent pour récupérer les NMM de terres rares ou de métaux précieux afin de les recycler. Ces recherches sont motivées par l'enjeu économique et par la découverte de solutions vis-à-vis de l'épuisement des ressources (Dutta *et al.*, 2018 ; Pati *et al.*, 2016). Ainsi, Pati *et al.* (2016) ont développé un processus en laboratoire de récupération du nano-or dans les nanodéchets. Ils ont réussi à isoler des nanoparticules d'or d'un flux de nanodéchet pour en fabriquer de nouvelles. Ils ont eu recours à une analyse du cycle de vie pour étudier la viabilité de leur installation au niveau de l'impact par rapport à l'utilisation de matière première d'or. Bien que leur étude se base sur la récupération des NP d'or dans une suspension de nanodéchet contenant des NP d'or, ils considèrent que leur travail peut être appliqué à la récupération de NP d'or dans les autres flux de déchets contenant des NP d'or comme les déchets électriques et électroniques et le matériel médical (Pati *et al.*, 2016).

Dutta *et al.* (2018) mettent en avant le fait que les méthodes de récupération des NP de métaux ou d'oxydes métalliques ou de terres rares issus des DEEE et des batteries n'ont été étudiées que récemment, à partir de 2004, même si les méthodes de recyclage du métal issus de ces mêmes déchets sont bien plus anciennes.

Ils ont synthétisé les recherches réalisées sur le sujet, dans le tableau ci-dessous. A noter que les NMM récupérés ne sont pas forcément tous utilisés dans la fabrication des EEE ou batteries.

Tableau 14. Recherches relatives à la récupération de NMM au sein du gisement de batterie et DEEE (adapté de Dutta et al. 2018)

NMM récupérés	Déchets recyclables	Méthode de recyclage	Source
NP de ZnO	Batterie/pile alcaline de Zn-MnO ₂	Précipitation hydrométallurgie et extraction liquide-liquide	Deep et al. 2011 Deep et al. 2016 Mantuano et al. 2006
NP de Zn _x Mn _{1-x} O	Batterie/ pile alcaline de Zn-MnO ₂	Hydrométallurgie	Qu et al. 2015
NP de Zn	Batteries de Zn-Mn	Procédure thermique- condensation de gaz inerte et séparation sous vide	Xiang et al. 2015
Ni-Mn-Zn/Mn-Zn ferrites	Zn-Mn, Ni-MH, Zn-C batteries	Sol-gel, lixiviation et précipitation	Xi et al. 2004 Gabal et al. 2016 Kim et al. 2009 Nan et al. 2006 Wen et al. 2016
Polyaniline/graphite nanocomposites	Batterie usagée	Polymérisation oxydative	Duan et al. 2016
Iodure de plomb, nano-cellules perovskite	Batterie de voiture	Cuisson	Belcher et al. 2016
Cobalt Ferrites	Batteries Li ion	Méthode hydrothermique et sol-gel, co-précipitation	Xi et al. 2008 Yang et al. 2016 Yao et al. 2016
MnO ₂ / graphène nanocomposites	Batterie/pile sèche de Zn-MnO ₂ acide	Méthode de précipitation	Deng et al. 2015
NP de cuivre de valence zéro	Broyat automobile	Hydrométallurgie	Singh et Lee 2016
Nanotubes de carbone purifiés	Super-condensateur	Extraction, filtration	Vermisoglou et al. 2016
Catalyste Cu ₂ O/TiO ₂ et Cu ₂ O NP	Circuit imprimé		Xiu et al. 2012
Nano-plomb	Circuit imprimé	Séparation sous vide, condensation dynamique de gaz inerte	Zhan et al. 2016
Nano-Al ₂ O ₃	Solution électrolytique d'aluminium	Co-précipitation	Wu et al. 2016

Par exemple, Deep et al. (2016) ont étudié un processus de récupération de nano-ZnO à partir des électrodes des batteries alcaline Zn-MnO. Cette technique permet de récupérer les nano-ZnO grâce à une étape chimique dans des températures moyennes contrairement aux multiples étapes réalisées normalement dans le recyclage des batteries. Les méthodes de recyclage des batteries sont habituellement l'hydrométallurgie et la pyrométallurgie.

Xiu et al. (2012) ont reporté la production de nano-Cu₂O NMM à partir des déchets de circuits imprimés.

Les circuits imprimés sont ceux utilisés dans les ordinateurs, dans les téléphones portables, les voitures, les super-condensateurs etc. (Dutta et al., 2018).

Les NMM régénérés des processus de recyclage doivent garder leurs propriétés de base (morphologie, taille des particules, les propriétés surfaciques, réactivité, conductivité, stabilité, possibilité de réutilisation, etc.) dans le cas d'une utilisation industrielle. Dutta et al. (2018) soulignent qu'il est important de mettre en place des outils de caractérisation afin de prouver que les techniques de recyclage sont efficaces pour produire des NM issus des déchets, qui atteignent la qualité attendue. Ils considèrent que les méthodes de récupération et recyclage des NMM de métaux précieux et métaux lourds pour fabriquer de nouveaux NMM peuvent être une stratégie de motivation des industriels à la mise en place de techniques de recyclage des DEEE. Ils représentent des gains économiques potentiels attractifs.

Enfin, la question de la séparation des matériaux de valeur se pose lors du recyclage des DEEE. En effet, certains NMM sont inclus dans la matrice d'autres matériaux, qui ne sont eux même pas forcément homogènes. La séparation peut être compliquée et doit pouvoir être réalisée à des coûts maîtrisables et via des processus de recyclage qui ont le moins d'impact pour les humains et l'environnement. Dutta *et al.* (2018) mettent en avant le fait que le recyclage des DEEE dépend beaucoup du fait qu'ils contiennent ou non des matières précieuses (or, palladium, etc.) et leur quantité.

Impact des NMM sur le processus de recyclage des DEE et des batteries

Les entreprises de recyclage des DEEE ont des difficultés à distinguer les DEEE possédant un revêtement comportant des NMM de ceux qui n'en possèdent pas car ce revêtement n'est pas distinguable à l'œil nu. Les revêtements hydrophobes et résistant à certains produits chimiques pourraient rendre le DEEE non recyclable via les processus actuels. Les entreprises de gestion de DEEE devraient donc s'adapter à cette contrainte et trouver une solution industrielle permettant de faire cette distinction. Cependant, la société HOBİ considère être capable de prendre en charge des DEEE. Elle considère que ce n'est pas un problème pour le démantèlement et voit même un avantage car le revêtement permettrait de préserver les circuits imprimés et autres composants qui auraient plus de chance d'être recyclés (Blankenship, 2018).

2.2.2.4 Le devenir des NMM contenus dans les Véhicules Hors d'Usage (VHU) et les pneus sein de la filière de recyclage

Identification et quantification des NMM présents dans les VHU et les pneus

Les NMM sont présents dans chacun des composants de la voiture : de la motorisation, à la structure (châssis, carrosserie, habillage, habitacle, sécurité, éclairage, vitres, pare-chocs, etc.) et également dans les consommables (huiles, filtres, catalyseurs, etc.). Les NMM sont utilisés par l'industrie automobile pour leurs propriétés mécaniques, chimiques, thermiques, électriques et optiques. Ils peuvent être présents sous forme de produits nanostructurés dans la matrice ou sous forme de nano-objets en solution (pour les produits de revêtements anti-déperlants et autonettoyants). Ils sont utilisés pour réduire également le poids des matériaux (Forum NanoResp, 2016).

Nowack *et al.* (2013) indiquent la présence de NTC dans les matériaux composites des voitures (structure intérieure ou extérieure par exemple). Asmatulu *et al.* (2012) référencent l'utilisation des nano-TiO₂ dans les purificateurs d'air des voitures pour décomposer les allergènes et tuer les bactéries. Ils reportent également l'utilisation de nano-céramiques dans les batteries de camions (cf. 2.2.2.3). Des NMM de palladium et de métaux sont répertoriés dans les catalyseurs des voitures (Asmatulu *et al.* 2012).

Dans le tableau ci-après, les applications actuelles des nano dans les voitures sont présentées en bleu, les applications possibles, en cours de recherche et à venir sont présentées sans couleur.

Tableau 15. Application des NM dans l'automobile (adapté de Nanowerk, 2010 et Forum NanoResp, 2016)

Application	Propriétés	Revêtement extérieur de la voiture / carrosserie	Structure intérieure de la voiture	Intérieur de l'habitacle	Châssis et les pneus	Electronique et circuit électrique	Moteur et transmission
Propriétés mécaniques	Friction, dureté, résistance, résistance au freinage	Nano vernis	Nano-acier		Noir de carbone dans les pneus		Agrégats de composants de faible friction
		Vitrage polymère			Nano-acier		
Effets géométriques	Ratio surface-volume important Taille des pores		Effet gecko	Nano-filtres		Super-condensateur	
				Effet gecko		Pile à combustible	
Propriétés Électroniques et magnétiques	Propriétés électriques et magnétiques dépendant de la taille				Matériaux interchangeables	Capteur GMR	Injecteurs piezo
						Cellules photovoltaïques	
Propriétés chimiques	Réactivité sélectivité propriétés des surfaces	Système de fermeture / étanchéité	Protection à la corrosion	Protection à la poussière			Catalyseur
			Acier haute résistance	Parfum dans l'habitacle			Additifs pour carburant
Propriétés optiques	Couleur, fluorescence, transparence	Couches (peinture, revêtements) ultra fines		Revêtements anti-reflet			
		Couches électro-chromatiques					

Les industries fabriquant les pneus sont intéressées par les propriétés des NMM notamment pour diminuer la résistance de roulement du pneu avec la silice nanostructuré (pour faire diminuer la consommation en carburant du véhicule), augmenter leur durée de vie grâce au noir de carbone (augmenter la résistance pour réduire l'usure) et diminuer leur poids (Peters, 2009). Les NMM les plus utilisés dans les pneus actuellement sont : le noir de carbone, la nano-silice (en tant que silice hautement dispersible et la silice hautement dispersible à grande surface) et le nano-argile (Andersen *et al.*, 2014). Le schéma ci-dessous résume la taille des particules de noir de carbone et de silice, lors de la production des pneus.

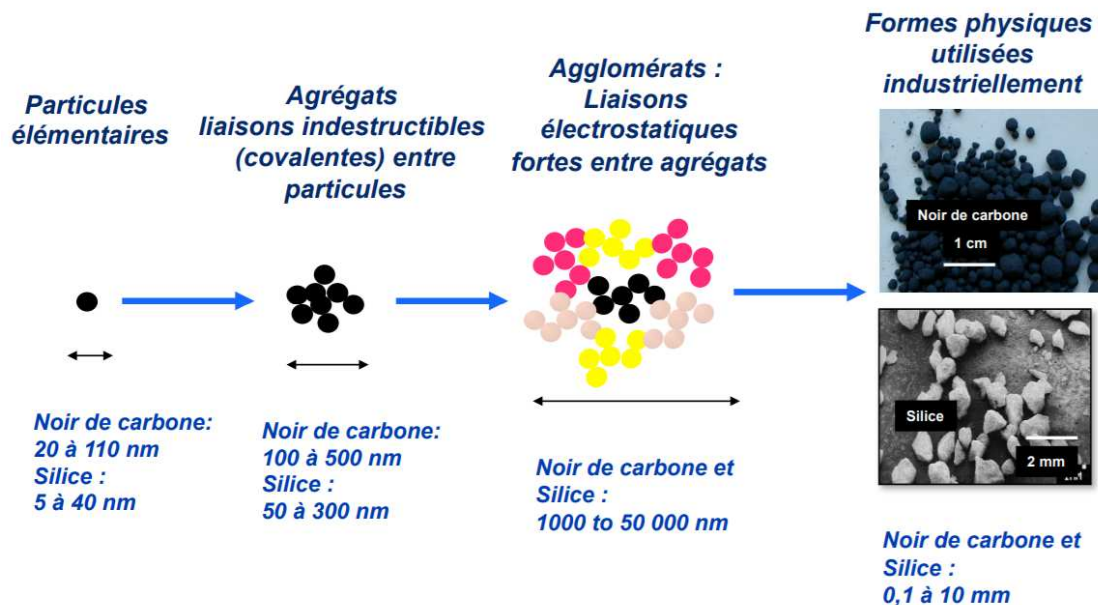


Figure 25. Particules de noir de carbone et de silice utilisés dans les pneus (Peters, 2009)

Le taux de recyclage des pneus a augmenté grâce à des réglementations, des objectifs fixés et la responsabilisation des producteurs au sein de l'UE.

Le recyclage des pneumatiques correspond à : la transformation des pneumatiques usagés en broyats, granulats et poudrettes de caoutchouc (applications de type pièces moulées, sols sportifs, aires de jeux, matériau drainant, etc.) ou en aciérie/fonderie (récupération du carbone qui permet de remplacer l'antracite) ou en tant que matériau de construction entier ou broyé dans le BTP (création de murs de soutènement limitant la poussée du terrain naturel sur les fondations de bâtiments, la création de bassins de rétention construits sous les bâtiments, etc.).

Les autres modes de valorisation principaux sont la valorisation énergétique (combustible en cimenterie ou chaudière industrielle ou autres) qui représente 45% des tonnages globaux, la valorisation en travaux publics (remblaiement, génie civil).

Parmi les pneus qui sont déviés de l'enfouissement au sein de l'UE :

- 38 % sont utilisés dans les process de récupération d'énergie (CVE) ;
- 40 % sont broyés pour être utilisés comme revêtements des routes, des sols des terrains de sport et des revêtements des surfaces extérieures ou sur les toitures ;
- 8 % sont utilisés broyés ou entiers dans le bâtiment et le génie civil ;
- 10 % sont réutilisés ;
- 4 % ont d'autres applications dont la fabrication de NM de noir de carbone, ou servent d'intrant au procédé de four à arc électrique dans l'industrie métallurgique (Maroufi *et al.*, 2017).

Les filières de traitement des pneus usagers en **France** sont présentées ci-dessous (ADEME, 2017). On note que **135 211 tonnes /an de pneumatiques sont recyclées, dont 71 % traitées en France en 2016.**

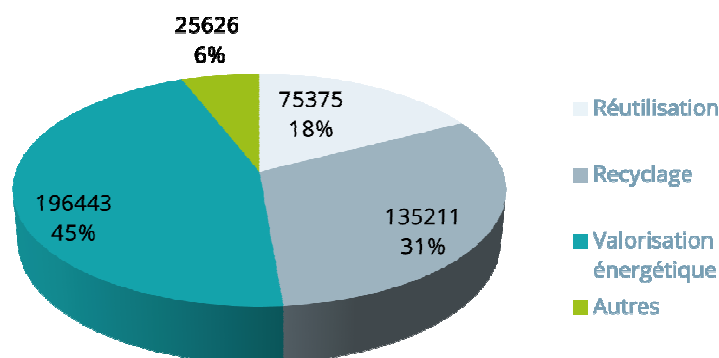


Figure 26. Modes de valorisation des pneus en France en 2016 en tonnes par an et en % (ADEME, 2017)

Diffusion, propagation et devenir des NMM lors du recyclage

Les étapes de recyclage pouvant entraîner une propagation des NMM contenus dans les VHU sont le broyage (Nowack *et al.* 2013), le tri des différentes fractions démantelées mais également l'étape de fusion des métaux (libération des NMM présents dans les revêtements dans les fumées) (OCDE, 2015).

Les études concernant le devenir des NMM au sein des composants des VHU concernent presque exclusivement les pneus. Les NMM peuvent être émis durant l'utilisation des pneus, via l'abrasion sur les routes, et également durant leur passage dans le processus de recyclage, lors de sa fin de vie. L'abrasion peut provoquer des émissions de NMM dans l'air et également dans les eaux pluviales et dans les sols aux abords des routes. L'émission est également possible pendant le processus de recyclage (Nowack *et al.*, 2013). Andersen *et al.* (2014) présentent l'étape de broyage des pneumatiques comme une source possible d'émission de nano-objets. Le broyage des autres composants du VHU est également susceptible d'être une source d'émission de NMM car les voitures sont souvent équipées de composants électroniques, contenant de nombreux NMM (OCDE, 2015)

Song *et al.* (2018) ont étudié la liquéfaction de caoutchouc de pneumatique à 140°C en vue de leur recyclage. Ils considèrent que c'est un processus efficace. Cependant, le noir de carbone est séparé pendant la liquéfaction sous forme d'agrégat de taille approximative de 200 nm, et entouré d'une couche de caoutchouc de 2-10 nm. Ils considèrent que de nouvelles recherches devraient être menées pour trouver un processus optimal de séparation de ce noir de carbone.

L'OCDE (2014) conseille lors de la manipulation des pneus contenant des NMM d'éviter les procédés mécaniques ou thermiques incluant de grandes quantités d'énergie car ceux-ci peuvent engendrer des rejets de NMM. Ces rejets pourraient être néfastes pour les travailleurs. Cependant, les techniques de recyclage incluent l'utilisation de tel procédés. Un projet appelé « *Nanotechnology for Sustainable Development of Tyres* » a été engagé par deux groupes de travail de l'OCDE sur les nanotechnologies (« *OECD Working Party on Nanotechnology* » et « *Working Party on Manufactured Nanomaterials* ») à l'issue d'une proposition faite par le Comité consultatif économique et industriel (BIAC) via le projet industriel des pneus (*Tyre Industry Project - TIP*) du Conseil mondial des entreprises pour un développement durable (WBCSD). Ils ont réalisé une ACV et une analyse d'impact environnemental de deux NMM : la silice hautement dispersible et la silice hautement dispersible à grande surface.

Impact des NMM sur le processus de recyclage des VHU et pneus

Peu d'études ont été recensées sur l'impact des NMM sur la filière de recyclage des VHU.

Des scientifiques se servent des propriétés des NMM pour améliorer les processus de recyclage des résidus automobiles. Par exemple, Mallampati *et al.* (2017) via une ozonisation hybride et un traitement au nano-Fe/Ca/CaO ont éliminé les retardateurs de flamme des PVC des résidus de broyage automobile.

Possibilités de récupération de la matière première NM

Singh et Lee (2016) ont présenté une méthode de lixiviation pour recycler les métaux des résidus de broyage automobile via des nanoparticules de cuivre de valence zéro. Ils utilisent les procédés d'hydrométallurgie.

Song *et al.* (2018) reportent la possibilité de récupérer le noir de carbone de la structure interne des pneus usagers en vue du recyclage de ce noir de carbone. Le processus est réalisé via une dégradation à haute température. Ils obtiennent des propriétés relativement similaires à du noir de carbone dans une des conditions expérimentales testées (Song *et al.*, 2018). Li *et al.* (2016) présentent aussi la récupération du noir de carbone issus de pneus usagés, par pyrolyse.

Maroufi *et al.* (2017) ont également développé une technique pour synthétiser des nano-sphères de carbone par transformation thermique à partir de pneus usagés, dans un four tubulaire horizontal à haute température.

2.2.2.5 Le devenir des NMM contenus dans les textiles au sein de la filière de recyclage

Identification et quantification des NMM présents dans les textiles

L'industrie textile utilise de plus en plus de NMM pour augmenter les performances des textiles que ce soit pour les textiles de sport (anti-transpirant, isolants thermique, hydrophobes, etc.), les textiles d'ameublement, les textiles utilisés dans l'industrie ou les textiles contenant des composants électroniques, aussi appelés e-textiles (amélioration de la conductivité etc.).

Il existe plusieurs sortes de textiles contenant des NMM :

- Les **textiles dit « à nano-finition »** sont fabriqués par ajout d'un revêtement contenant des NMM ou par création de surfaces nanostructurées sur un support de fibres, après fabrication du tissu. Les NMM sont essentiellement métalliques (nano-argent pour les propriétés microbienne) ou d'argile (pour absorption de chaleur / résistance au feu). Ils représentent la majorité des textiles contenant des NMM mis sur le marché.
- Les **textiles nanocomposites** sont ceux qui contiennent des fibres composites avec 1 ou plusieurs fibres nanostructurées ou à nano-échelle. Avant la fabrication du tissu, les NMM sont incorporés aux fibres pour leur donner les propriétés des NMM (augmentation de la résistance des fibres avec les NTC par exemple).
- Les **textiles nano-fibreux** sont composés de nanofibres. La nanofibre est composée d'un unique matériau ou d'un composite dont la section ou la longueur est de dimension nanométrique. Les fibres ont des propriétés spécifiques acquises par la composition du NMM (les fibres de NTC sont très résistantes) ou par leur taille (pour les filtres par exemple, qui, étant donnée leur taille ont une plus grande surface, donc une plus grande porosité donc une meilleure efficacité).
- Les **textiles nanotechnologiques non façonnés**. Ces derniers textiles se servent des nanotechnologies pour remplacer d'autres techniques. Par exemple, pour remplacer les couches permettant l'adhésion, ils utilisent des NP (Gouvernement Canadien, 2017).

Les propriétés des nanotechnologies, intéressantes pour un usage dans les textiles sont : la conductivité électrique, la résistance au feu, la diffusion de parfums, la haute résistance, la gestion de l'humidité, la résistance au rétrécissement, aux taches et au froissement, la protection contre l'électricité statique et contre les rayons UV, les propriétés anti-odeurs, antifongiques et antibactériens, d'hydro rejet (hydro fugacité), etc. (Gouvernement Canadien, 2017).

Les NMM utilisés sont principalement : les NTC, le nano-Ag, le nano-TiO₂, le charbon de bambou sous forme nano, le nano-SiO₂ (Andersen *et al.*, 2014). Décathlon refuse l'utilisation des NMM dans les textiles à cause du prix de cette nouvelle technologie et car « une batterie de tests ont montré que 95 % du traitement était éliminé au premier lavage » (Forum Nanoresp, 2017).

Wigger *et al.* (2015) considèrent que 32 % de l'argent destiné aux produits biocides est utilisé dans les textiles. L'argent utilisé dans les textiles l'est sous forme de : sels d'argent (79 %), d'argent métallique (13 %) et d'échangeurs ioniques (8 %). Les nano-Ag seraient compris dans la deuxième fraction. Ils estiment qu'en Europe, 1,2 tonne/an de nano-Ag est utilisé dans la fabrication des textiles.

L'activité générée par la filière du déchet de textile (collecte et valorisation) en France est gérée à 80 % par l'économie solidaire. Un quart des gisements collectés (12 kg/hab./an en France) est récupéré pour être trié et potentiellement recyclé. Dans le gisement collecté par le Relais, 40 % des textiles sont réemployés, et une grande partie est destinée à l'export. 45 % du gisement collecté est destiné au recyclage (Stadler, 2010). Pour les vêtements en coton, une partie est destinée à être transformée en chiffon (après nettoyage, retrait des boutons, manches et cols et fermetures éclair, coupe etc.). Les vêtements entièrement en coton, soie et laine et en polyester peuvent également être effilochés pour produire de nouveaux fils pour faire de nouveaux textiles, moquettes, tapis, etc. et peuvent aussi servir à faire du rembourrage de sièges, d'isolants ou de géotextiles (Stadler, 2010).

Le système de fabrication et de recyclage des textiles est résumé dans la Figure 22.

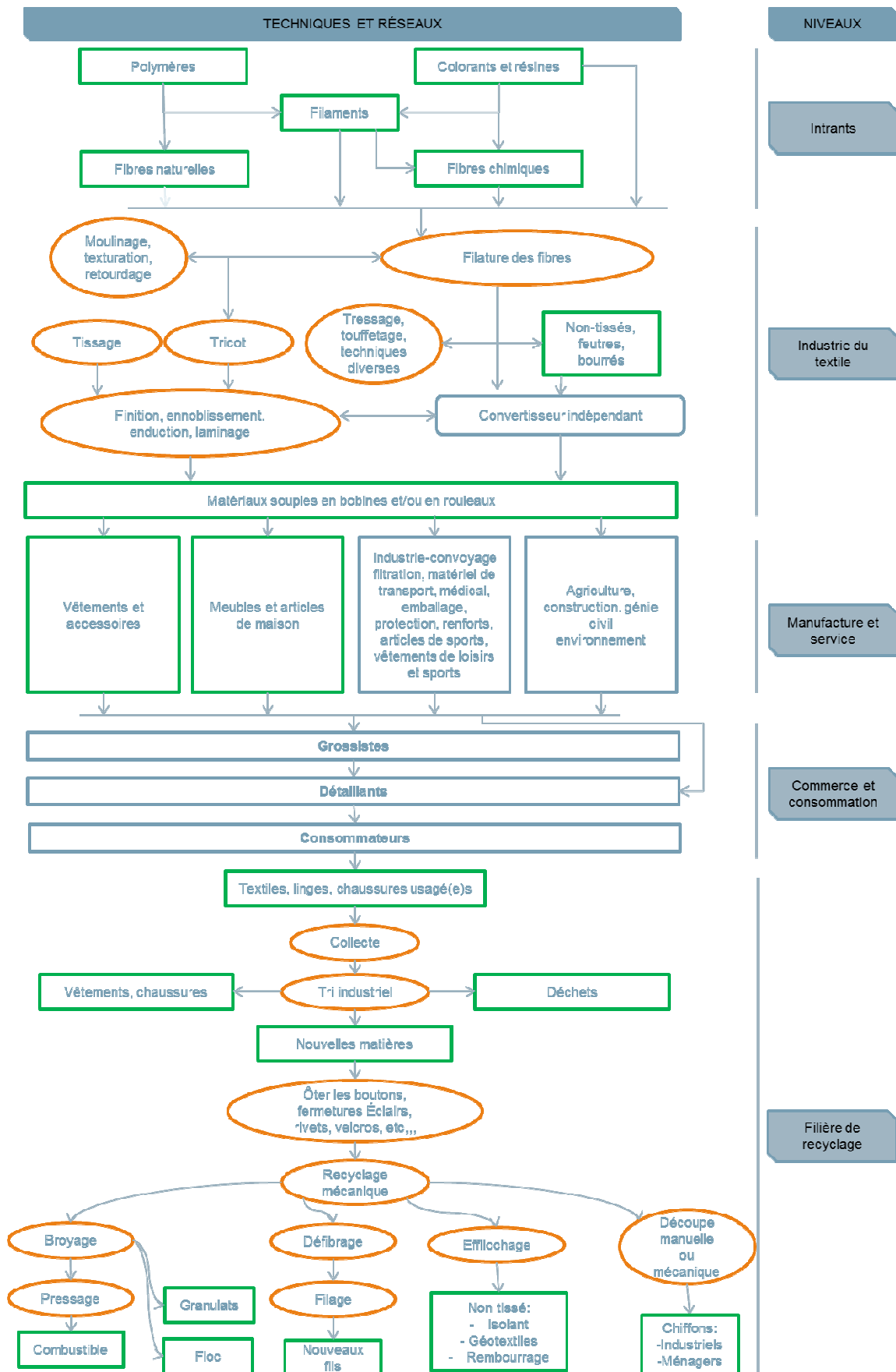


Figure 27. Etapes de fabrication et de recyclage des textiles

Diffusion, comportement et devenir des NMM au sein de la filière de recyclage du textile

Wigger *et al.* (2015) ont étudié le devenir des nano-Ag dans les textiles durant leur utilisation jusqu'à leur prise en charge par le système de gestion de déchets. Ils se sont focalisés sur deux fibres textiles : le coton et le polyester. Le cadre de l'étude a été fixé au système de gestion de déchets de l'Allemagne et à celui de la Suède, car ils sont différents. Les 2/3 des textiles collectés en Allemagne seraient vendus à des entreprises, qui vont tirer des textiles, pour les revendre, les exporter, recycler les fibres textiles, ou les envoyer en valorisation énergétique ou en stockage, pour les textiles non récupérables. En cas d'absence de donnée concernant les rejets de nano-Ag, les auteurs ont estimé les facteurs de rejet et de transfert en se basant sur les catégories de rejet utilisées dans la réglementation REACH.

Leur étude conclut que le recyclage et la réutilisation des textiles contenant des nano-Ag n'est pas une source d'émission de nano-Ag importante comparé aux rejets issus de l'utilisation et lavage du produit et des autres modes de traitement de déchets (moins de 1% des rejets dans tous les scénarios qu'ils ont envisagés) (Wigger *et al.* 2015).

Ils ont mis en avant le fait que la matrice dans laquelle sont intégrés les nano-Ag est d'une grande influence par rapport aux rejets (émissions différentes entre le coton et le polyester). Ils concluent cependant que plus de recherches devraient être menées sur les mécanismes de rejets de transformation et devenir de ces nano-Ag (Wigger *et al.* 2015).

Nowack *et al.* (2015) considèrent que le devenir des nano-Ag dans les textiles n'est pas transposable au devenir des NTC, notamment car les NTC ne se dissolvent pas lors du lavage, et ne précipitent pas en sels. De plus ils mettent en avant que le nano-Ag est principalement utilisé comme revêtement à la surface des fibres textiles et non incorporé dans la fibre. Ils considèrent que les rejets des NTC pourraient être plus similaires à ceux de nano-TiO₂, car ces NMM sont tous deux généralement incorporés à la fibre textile. Les rejets au lavage de nano-TiO₂ semblent peu importants d'après une étude de Windler *et al.* (2012).

Les textiles contenant encore des NMM à leur entrée dans la filière de recyclage pourraient donc être les textiles nanocomposites et nano-fibreux plutôt que les textiles à nano-finition. Ces derniers sont les plus courants sur le marché mais ont tendance à perdre leur revêtement nano pendant leur cycle de vie (cf. 2.3).

Certains textiles synthétiques servent à faire des isolants. Les NMM intégrés à la fibre synthétique comme les NTC risquent probablement de provoquer une contamination croisée s'ils ne sont pas relargués préalablement (Andersen *et al.*, 2014).

Wigger *et al.* (2015) mettent en avant le fait que le recyclage des nano-Ag dans le textile est possible mais non réalisé car ce n'est pas économiquement viable et que le rendement est trop faible.

2.2.2.6 Le devenir des NMM contenus dans les matériaux de construction au sein de la filière de recyclage

L'utilisation de NMM dans les matériaux de construction est en plein essor. Les principaux matériaux contenant des NMM sont le béton, le ciment, la peinture et les revêtements et les isolants.

Actuellement en France, les NMM sont utilisés dans les matériaux pour des bâtiments bien spécifiques. Par exemple, les NMM dans le béton ou les vitres des gratte-ciels permettent de conférer des propriétés autonettoyantes. Le Béton Fibré à Ultra Haute Performance contenant des NMM a été utilisé au MUCEM à Marseille pour la réalisation de dentelle de béton.

Dans d'autres pays comme le Japon les NMM sont déjà utilisés depuis quelques années et sont plus développés qu'en Europe. En effet, van Broekhuizen *et al.* (2011) indiquent que l'utilisation des NMM en Europe dans le secteur de la construction est encore un marché de niche, principalement à cause de leur prix élevé et des incertitudes qui persistent concernant leur sureté vis-à-vis de la santé et de l'environnement.

Cependant, en vue de leur potentielle expansion, quelques études ont analysé le devenir de ces NMM dans les matériaux de construction au sein de la filière de recyclage.

Identification et quantification des NMM

Les principales applications des NMM dans le secteur de la construction sont : la peinture, les revêtements, le béton et le ciment et les matériaux d'isolation (Hincapié *et al.*, 2015).

Hincapié *et al.* (2015) ont réalisé une enquête auprès des professionnels du secteur de la construction en Suisse concernant l'utilisation des NMM et le résultat de l'enquête donne les réponses ci-dessous.

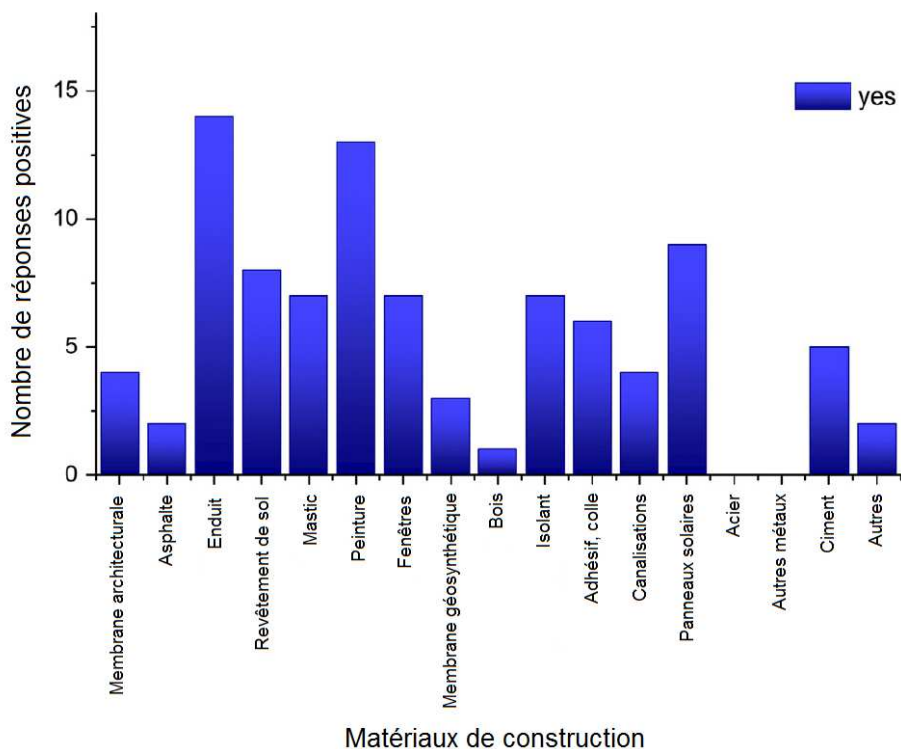


Figure 28. Existence des NMM dans les matériaux de construction utilisés en Suisse d'après une enquête auprès des professionnels réalisée par Hincapié *et al.* (2015)

Pratiquement tous les matériaux sont reconnus par ces professionnels comme pouvant contenir des NMM, à part les métaux où leur utilisation ne semble pas connue. Les peintures et les revêtements sont l'utilisation principale, comme l'indique la figure suivante.

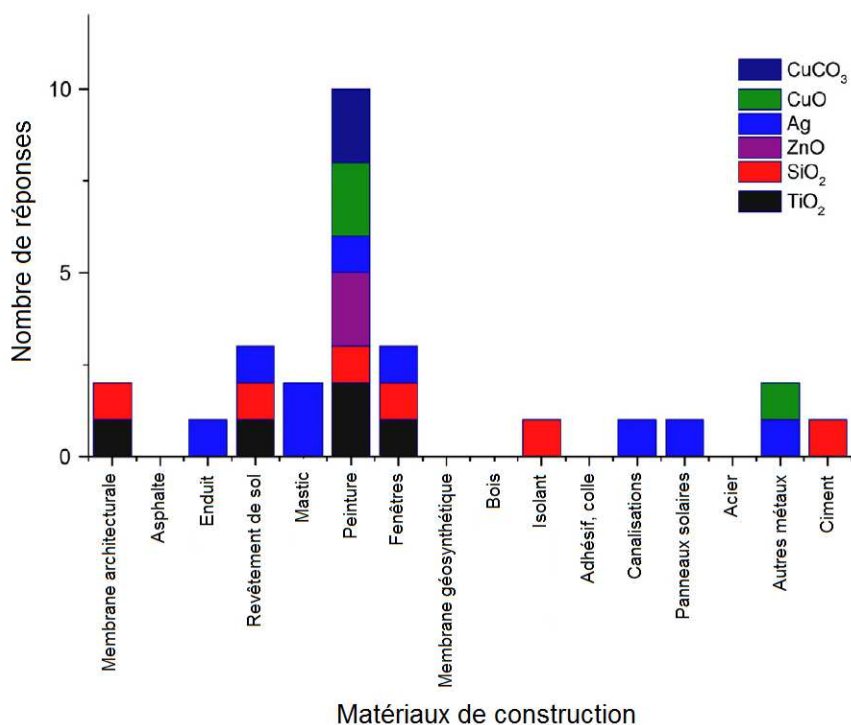


Figure 29. Types de NMM présents dans les matériaux de construction utilisés en Suisse issus de l'enquête d'Hincapié et al. (2015)

Une question secondaire de l'enquête concernait les types de NMM présents au sein des différents matériaux de construction (cf. Figure 29). Alors que tous les matériaux ont été reconnus comme contenant des NMM, l'identification du type de NMM semble plus difficile pour les professionnels. Les peintures sont les matériaux déclarés comme ceux qui contiennent la plus grande variété de NMM. L'asphalte, le bois et les membranes géosynthétiques sont reconnus comme pouvant contenir des NMM mais aucune sorte de NMM a été identifié.

Le nano-SiO₂ colloïdal est utilisé dans la fabrication du béton à partir de béton recyclé pour remplacer le ciment de Portland, et Mukharjee et Barai (2014) en indiquent que du béton recyclé composé à 3 % en poids de nano-SiO₂ permet d'obtenir des propriétés mécaniques similaires à un béton naturel. Les nano-SiO₂ augmentent également la vitesse de séchage/pose du béton, et améliorent sa résistance (Zhang, 2012) et permettent d'augmenter la durabilité et les propriétés mécaniques (Chithra et al., 2016).

D'autres NMM comme les NTC et les nano-TiO₂ sont répertoriés comme étant utilisés dans la fabrication du béton pour augmenter la résistance, ou créer des surfaces autonettoyantes ou avec des propriétés photo-catalytiques (Suzuki et al., 2018 ; Bossa et al., 2017).

Hincapié et al. (2015) sont plus sceptiques quant à l'utilisation des NTC dans le secteur de la construction en Suisse actuellement et les considèrent plutôt comme étant en cours de développement pour améliorer les propriétés mécaniques du béton par exemple. Andersen et al. (2014) référencent également des nano-oxydes métalliques dans le béton pour augmenter les propriétés mécaniques.

Nano-Ag, nano-CeO₂, nano-Fe₂O₃, nano-SiO₂, nano-TiO₂, nano-ZnO sont utilisés dans les peintures, les revêtements pour apporter des propriétés antibactériennes, pour augmenter la résistance mécanique (Suzuki et al., 2018), pour servir de retardateur de flamme, de protection aux UV, pour protéger le bois, pour apporter des propriétés anticorrosives, ou encore pour créer des surfaces autonettoyantes (Hincapié et al., 2015). Hincapié et al. (2015) ont estimé que seulement 1 % des peintures utilisées dans le secteur de construction en Suisse contiennent des NMM.

Le nano-ZnO et le nano-TiO₂ sont appliqués sur les surfaces vitrées pour réaliser un revêtement anti-reflet, auto-nettoyant et une barrière anti UV (Reuther et al. 2014 ; Hincapié et al., 2015 ; Boldrin et al.,

2014), et également du nano-oxyde de tungsten pour la réflexion des IR, les nano-oxydes métalliques comme protection à la chaleur, les nano-Ag, les nano-SiO₂, les nano-fluorures de carbone, et les nano-polymères pour les propriétés autonettoyantes (Andersen *et al.*, 2014).

Suzuki *et al.* (2018) ont étudié le devenir de 4 NMM (nano-TiO₂, nano-Al₂O₃, nano-SiO₂ et le noir de carbone) dans le secteur de la construction au Japon et en déduisent que de 4 029 à 4 785 tonnes par an de NMM sont produites et utilisées au Japon dans ce secteur. Le schéma ci-dessous montre la distribution de l'utilisation de ces NMM dans le secteur de la construction (infrastructures routière et bâtiments). On remarque que le nano-TiO₂ est le NMM le plus utilisé, et pour les mêmes usages que le nano-SiO₂. Le nano-Al₂O₃ et le noir de carbone (comme pigment) sont uniquement utilisés dans les marquages routiers.

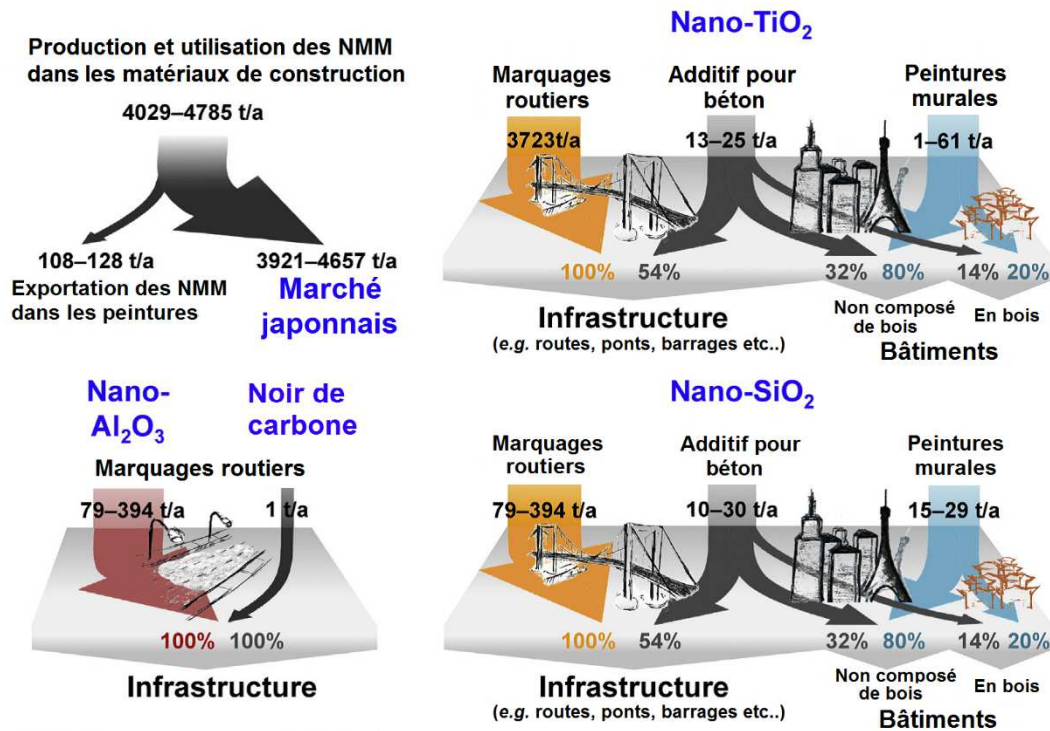


Figure 30. Répartition des utilisations des NMM dans le secteur de construction japonais (adapté de Suzuki *et al.* 2018)

Hincapié *et al.* (2015) ont réalisé une étude sur le devenir de 4 NMM dans les peintures tout au long du cycle de vie des bâtiments dans le secteur de la construction en Suisse. Par rapport à Suzuki *et al.* (2018), Hincapié *et al.* (2015) n'ont pas pris en compte les marquages routiers dans leur étude au sein du flux de NMM entrant dans le processus de recyclage des déchets de construction. Ils se sont focalisés sur 4 NMM qu'ils considèrent comme les plus utilisés dans les peintures : le nano-SiO₂, le nano-TiO₂, le nano-ZnO et le nano-Ag, du fait du manque d'informations sur les autres matériaux. En analysant le devenir des matériaux contenant les peintures (murs, façades et bois) lors de leur traitement en tant que déchet, ils déduisent que la plupart des NMM des peintures finissent dans la filière de recyclage (23,5 tonnes par an, contre 7 tonnes par an allant directement en enfouissement), sachant que la plupart sont redirigés vers l'enfouissement ou d'autres modes de valorisation en sortie de filière de recyclage. Le nano-SiO₂, le nano-TiO₂ seraient les principales sources de NMM issues des peintures dans la filière de recyclage.

Diffusion, comportement et devenir des NMM au sein de la filière de recyclage des matériaux de construction

Une des premières formes de diffusion des NMM intervient pendant la durée de vie des matériaux de construction, qui sont généralement soumis aux conditions extérieures : au vent, à la pluie, aux variations de pression atmosphérique etc. Les structures et bâtiments sont soumis à des contraintes mécaniques et chimiques. Les rejets de NMM pourraient avoir lieu par un rejet dans l'eau de pluie ou lors du processus de démolition dans l'air.

Kaegi *et al.* (2010) ont déduit par suite d'une expérience sur une façade test soumise aux conditions météorologiques pendant un an que 30 % des NP d'argent contenues dans la peinture étaient rejetées principalement sous forme colloïdale. Ils ont observé que les NP d'argent sont également transformées en particules d'Ag₂S sous forme microscopique.

Al-Kattan *et al.* (2013 ; 2015) ont étudié les rejets, dans l'eau, issus des peintures contenant des nano-SiO₂ ou contenant des nano-TiO₂ soumises à des conditions atmosphériques (exposition aux UV et pluie). Dans des conditions de laboratoire, selon un processus permettant de rétablir les conditions atmosphériques en accéléré, ils ont mesuré des rejets de nano-TiO₂ ainsi que de Ti dissout mais dans des proportions beaucoup moins importantes que celles de Kaegi *et al.* (2010). Ils en ont déduit que les nano-TiO₂ étaient bien intégrés à la peinture.

Ils ont cependant montré que le type de support sur lequel est appliquée la peinture ou le revêtement peut influencer la quantité de rejet (les surfaces rugueuses présentent plus de surface de contact avec l'eau et donc plus de rejet). L'exposition aux UV provoque le rejet de Ti par dégradation photocatalytique de la peinture et cela est spécifique à la présence de nano-TiO₂.

Künniger *et al.* (2014) ont étudié les rejets de nano-Ag des revêtements de façades en bois. Ils ont réalisé des études en laboratoire qui reproduisent les conditions atmosphériques. Ils déduisent que les nano-Ag sont émis du revêtement lors de l'érosion du revêtement mais pas sous forme de NP ni fixées avec le revêtement organique dans lequel elles sont appliquées, ni sous forme ionique mais en tant que molécule d'argent plus complexe mais moins toxique.

Une partie (variant en fonction du type de NMM des NMM contenus dans les peintures et revêtements) sont donc susceptibles d'être relargués ou de s'être transformés une fois arrivée la fin de vie du bâtiment, du plafond, du mur ou de tout élément sur lequel ils ont été appliqués. Les déchets de démolition souillés de peinture aux NMM sont donc susceptibles d'avoir perdu une partie des NMM ou il est possible que ceux-ci se soient transformés : agrégés, dissous, précipités, ou ayant subi une sulfuration etc.

Bossa *et al.* (2017) ont étudié la diffusion des nano-TiO₂ dans le béton lors de la durée de vie de celui-ci. Les contraintes météorologiques imposées au béton (eau, vent, soleil) provoquent le relargage de nano-TiO₂, à la suite de la dissolution de ciment. Ils n'ont pas observé d'émission de Ti dissout. Ils mettent en avant que les NP de TiO₂ sont émises seules, dissociées du ciment.

Lors du projet NanoSustain, Reuther *et al.* (2014) ont réalisé des tests de ponçage, résistance aux conditions extérieures, à l'abrasion et à la lixiviation de plusieurs matériaux contenant des NMM. Ils ont notamment analysé les sources d'émissions de poussières pendant la casse de verre contenant des nano-ZnO, ainsi que pour le ponçage de peintures contenant du nano-TiO₂ et des planches époxy (planches en bois des parquets) contenant des NTC. Les poussières issues des produits avec et sans NMM et les NMM purs ont été testés sur des souris pour étudier les inflammations et les dommages sur l'ADN. Ils n'ont pas observé d'augmentation d'émissions de NMM analysés pour les matériaux contenant des NMM en comparaison aux matériaux n'en contenant pas. Reuther *et al.* (2014) concluent qu'il n'y a pas d'augmentation significative de la toxicité lors de l'ajout de nano-TiO₂ dans la peinture ou de NTC dans la matrice époxy, ce qui suggère que la toxicité est « masquée » dans la matrice contenant les NMM. *A contrario*, ils ont observé que la toxicité du nano-ZnO était conservée dans les poussières lors du ponçage du verre enrobé de nano-ZnO.

Hincapié *et al.* (2015) mettent en avant le besoin de réaliser plus d'études concernant le devenir et comportement des NMM pendant leur durée de vie et leur passage dans le processus de recyclage. La quantité de rejet sur le long terme n'a pas encore été étudiée, et sachant que la durée de vie des bâtiments est relativement longue, il y a encore des incertitudes dans le processus de relargage.

Suzuki *et al.* (2018) ont estimé que peu de nano-TiO₂ et de nano-SiO₂ sont éliminés de la peinture, et donc que la plupart entrent dans la filière de recyclage. De même, Hincapié *et al.* (2015) considèrent que les NMM semblent intégrés à la matrice dans laquelle ils sont incorporés et qu'il n'y a pas nécessairement de NMM purs relargués.

A l'inverse, Suzuki *et al.* (2018) ont estimé, sur la base d'entretien auprès de professionnels du secteur, qu'entre 25 et 50% des NMM incorporés dans les routes sont rejetés durant leur durée de vie. Les NMM peuvent donc finir dans les eaux de pluie et potentiellement dans l'environnement ou dans les stations d'épuration de collecte des eaux de pluie.

La démolition des bâtiments et le recyclage des matériaux pourraient être une source de rejet de NMM dans l'air. La quantification de ces flux n'est pas encore connue ainsi que leur devenir dans l'environnement (Hincapié *et al.*, 2015).

En analysant le système de gestion de déchet japonais et sur la base d'une modélisation, Suzuki *et al.* (2018) estiment que 95 % des NMM incorporés aux bâtiments, depuis le début de leur utilisation, ne sont pas relâchés et 5 % finissent dans le processus de recyclage ou dans l'environnement en 2016. Au sein de ces 5 %, **40 à 47 % des NMM relargués finissent dans les matériaux recyclés**. Ils ont pris en compte les bâtiments en bois ou non, les infrastructures et les routes japonaises, et 4 flux principaux de déchets : les déchets de ciment/béton, les déchets de bois, les déchets d'asphalte et les déchets de démolition (déchets hétérogènes).

Ils considèrent que 47 % des nano-SiO₂, 46 % des nano-Al₂O₃, 46 % du noir de carbone et 40 % du TiO₂, finissent soit dans la matière finale recyclée, c'est-à-dire majoritairement comme matériaux de construction soit dans les fertilisants agricoles issus des boues des stations d'épuration. En effet, une grande partie des nano des peintures des routes ou des bâtiments sont relâchées à cause des intempéries, et finissent dans la station d'épuration, l'autre partie, contenue dans le béton, est valorisé avec le béton en matériaux de construction.

Suzuki *et al.* (2018) mettent en avant cependant qu'il est nécessaire de renforcer les données d'entrées du modèle, et surtout de le valider par des mesures réelles.

En 2011 et 2012, le « *Danish National Research Centre for the Working Environment* » a étudié l'impact génotoxique des poussières de ponçage contenant des peintures et revêtements avec du nano-TiO₂ sur des souris. La présence de NMM dans les poussières n'a pas provoqué de résultat significativement différent. Les effets sont cependant moins importants quand les NMM sont intégrés à une matrice plutôt que purs. Les résultats montrent que la peinture semble être plus responsable de l'effet génotoxique que l'addition de NMM (Andersen *et al.*, 2014). Ces résultats peuvent s'appliquer aux déchets des matériaux de construction, car les matériaux sont soumis à la casse et au concassage, susceptible de produire des poussières.

L'impact du nano-ZnO (utilisé dans les revêtements pour les vitres en tant que barrière anti-UV) lors du processus de recyclage a été étudié lors du projet NanoSustain (Reuther *et al.*, 2014). Les performances du recyclage du verre ont été étudiées : le verre a été fondu, et les fumées issues de ce processus ont été analysées. Ils ont observé que le nombre et la masse de particules émises ne dépendent pas de la présence du revêtement nano. La composition du verre recyclé n'est pas non plus différente du produit de base).

2.2.3 Bilan sur les axes de recherche actuels et futurs

Le tableau ci-dessous résume les NMM présents dans les déchets entrants dans la filière de recyclage ainsi que les modes de rejets potentiels des NMM.

Tableau 16. Déchets contenant des NMM entrant dans la filière de recyclage

Nature du déchet	NMM présent	Rejets potentiels de NMM	Sources	
Emballages plastiques (alimentaires et cosmétique) – objets en plastiques	PE PET PP PAH poly-(methyl methacrylate) PVC PS	Nano-argile	Production de fumée et d'odeurs lors du recyclage de PET avec des nano-argiles	Clausen <i>et al.</i> 2010 Sanchez <i>et al.</i> 2014 Kelnar <i>et al.</i> 2010 Zhuo et Levendis, 2013
	PE PP PET PVC	Carbonate de Calcium (CaCO ₃)		Sanchez <i>et al.</i> 2014
	PE PP PET	Argent (Ag)	Jaunissement (pour PE, PP nano renforcé et PET avec nano-Ag)	Sanchez <i>et al.</i> 2014
	PE PP PET	Oxyde de zinc (ZnO)		Sanchez <i>et al.</i> 2014
	PE, PS et poly(methyl methacrylate)	Nanotubes de carbone CNT	Plastique noir ce qui complexifie le recyclage	Clausen <i>et al.</i> 2010 Nowack <i>et al.</i> 2013
	PET PLA	Dioxyde de titane (TiO ₂) Opacifiant (notamment PET opaque)	Propriétés opacifiantes ce qui complexifie le recyclage	Sanchez <i>et al.</i> 2014
	PET	Nitride de titane		
Papier / Cartons	Papiers d'emballage	Argent Nano-ZnO insérés dans un revêtement de PLA	Rejet de nano-ZnO dans les fibres et dans l'eau et	Zhang <i>et al.</i> 2016

Nature du déchet	NMM présent	Rejets potentiels de NMM	Sources	
		les résidus de la filtration et de l'épuration des fibres		
Papiers / cartons emballages	Nano-argiles		Zhang <i>et al.</i> 2016	
	NP d'amidon			
	nanotalcs			
	Styrène maléimide			
	Silice sous forme nano SiO ₂			
	Emballages papiers	Microfibrilles de cellulose		
		Carbonate de calcium CaCO ₃ précipité		Forum Nanoresp, 2017 OCDE, 2016
	Papier impression	Noir de carbone	Dissolution des NP argent dans l'eau utilisée dans le pulpeur (Aliaga <i>et al.</i> 2015)	Andersen <i>et al.</i> 2014 Zhang <i>et al.</i> 2016 Reuther <i>et al.</i> 2014
		Silice colloïdale, précipitée (gel de silice), ou pyrogénée		
		Dioxyde de Titane TiO ₂		
Nano-argent				
Métaux	Revêtements	SiO ₂		
		NTC		
	Oxydes métalliques		Andersen <i>et al.</i> 2014	
Chaîne de montre, poignées de porte, gamelle pour animaux	Ag		Caballero-Guzman <i>et al.</i> 2015	
Textile	Textiles nanotechnologiques non façonnés			
	Textiles nano-fibreux			Caballero-Guzman <i>et al.</i> 2015
				Gouvernement Canadien, 2017
	Textiles nanocomposites	NTC		Gouvernement Canadien, 2017
		Métaux du groupe des terres rares		Gouvernement Canadien, 2017 Nowack <i>et al.</i> 2013
	Textiles à nano-finition	Oxyde de zinc	Rejet plus faibles comparé aux rejets lors du lavage pour le nano-ag ; possible également pour les NMM intégré en tant que revêtement et moins pour les NMM directement intégrés à la fibre textile.	Gouvernement Canadien, 2017
		Aérogels de silice		Gouvernement Canadien, 2017
		Kératine		Gouvernement Canadien, 2017
		Dioxyde de titane		Gouvernement Canadien, 2017
		Argent		Gouvernement Canadien, 2017
		Argile		Gouvernement Canadien, 2017 Andersen <i>et al.</i> 2014
	e-textiles (contenant des équipements électroniques)	Nanotubes de carbones		
Noir de carbone				
Argent			Köhler <i>et al.</i> 2011	
Polymères organiques			Köhler <i>et al.</i> 2011 Köhler <i>et al.</i> 2011	
DEEE	Semi-conducteur	Fullerène		
	Plastique, céramiques, filtres	TiO ₂		
		Ag		
	Revêtements	Ag		
	RAM, puces électroniques	NTC		
	Plastique	Noir de carbone		
	Circuits imprimés	Nano-métaux (cuivre, plomb, fer, or, mercure etc.)	Emission probable au cours de toutes les étapes de traitement mécanique, chimique ou thermique (OCDE, 2016)	
		Cu ₂ O		
	Revêtements	ZnO		Nowack <i>et al.</i> 2013
		SiO ₂		
Oxyde de fer			Andersen <i>et al.</i> 2014 Andersen <i>et al.</i> 2014	

Nature du déchet		NMM présent	Rejets potentiels de NMM	Sources		
	Panneaux solaires	ZnO, persovskite, graphène, NTC, encres semi- conductrices de cuivre- indium-sélénium, encres nanocrystallines de silicone Nano-or		Andersen <i>et al.</i> 2014		
Batteries	Electrodes, électrolyte et séparateur des batteries (batteries Alcaline, Batteries Li-ion, etc.)	ZnO		Pati <i>et al.</i> 2016		
		NTC		Deep <i>et al.</i> 2016		
		Nano-phosphate		Köhler <i>et al.</i> (2008) Boldrin <i>et al.</i> 2014		
		Titanate de lithium		Heggelund <i>et al.</i> 2016		
VHU	Tableau de bord, composants du Système d'injection (pompes, bagues, connecteurs, ...)	NTC	Broyage est source de NMM	Caballero-Guzman <i>et al.</i> 2015 Andersen <i>et al.</i> 2014		
		Pot catalytique			CeO ₂	
	Plastiques, les revêtements et les peintures	SiO ₂			Giese <i>et al.</i> 2018	
		TiO ₂			Andersen <i>et al.</i> 2014	
	Pneumatique	SiO ₂ Noir de carbone			Andersen <i>et al.</i> 2014 Nowack <i>et al.</i> 2013 Andersen <i>et al.</i> 2014	
Matériaux de construction	Béton et ciment	SiO ₂	Rejet de nano- TiO ₂ dans l'environnement par usure. Pas de forme dissoute observée (Bossa <i>et al.</i> 2017).	Suzuki <i>et al.</i> , 2018. Mukharjee and Barai, 2014. Hincapié <i>et al.</i> 2015 Bossa <i>et al.</i> 2017		
		TiO ₂				
		NTC				
		Al ₂ O ₃			Van Broekhuizen <i>et al.</i> 2011	
		Fe ₂ O ₃			Hincapié <i>et al.</i> 2015	
		ZrO ₂			Hincapié <i>et al.</i> 2015	
	Revêtements et peintures	Fe ₂ O ₃		30 % des NP d'argent contenues dans la peinture s sont jetées principalement sous forme colloïdale soumis aux conditions météorologiques pendant 1 an nano-Ag contenus dans un revêtement bois sont émis du revêtement lors de l'érosion en tant que molécule d'argent	Suzuki <i>et al.</i> , 2018 Al-Kattan <i>et al.</i> 2014 Hincapié <i>et al.</i> 2015 Kaegi <i>et al.</i> 2010 Reuther <i>et al.</i> 2014	
			Ag			
			SiO ₂			Emission lors du ponçage
			TiO ₂			
			ZnO			
	Isolant	Sous forme d'aérogel : nano-SiO ₂		Hincapié <i>et al.</i> 2015		
	Vitrage	SiO ₂	ZnO	Emission lors du ponçage des vitres	Hincapié <i>et al.</i> 2015 Boldrin <i>et al.</i> 2014 Reuther <i>et al.</i> 2014	
			Ag			
TiO ₂						
Revêtements de route	Al ₂ O ₃		Une grande partie des rejets finit dans la filière de recyclage au Japon via le recyclage des boues de STEP et la valorisation des asphaltes (Suzuki <i>et al.</i> 2018).	Suzuki <i>et al.</i> , 2018		
		Noir de carbone				

Les déchets contenant des NMM se retrouvent de manière non négligeable en entrée de la filière de recyclage. Ce flux est très hétérogène et concerne de nombreux processus de recyclage et plusieurs applications industrielles. Il existe encore peu de recherches sur le devenir des NMM dans cette filière. Bien que des modélisations des flux entrant tentent d'analyser les devenirs des NMM pendant le recyclage, ces modèles manquent de moyen d'identification et de mesures, afin de valider les résultats.

Le flux de déchets contenant des NMM semble de plus en plus important et de plus en plus diversifié. Pour permettre aux industriels du secteur du recyclage d'adapter leur process aux spécificités engendrées par les NMM, il semble primordial que des recherches soient menées pour compléter les données recueillies. Par exemple, Sánchez *et al.* (2014) conseillent de prendre en compte la présence grandissante des NMM dans les emballages plastiques pour adapter les méthodes de recyclage (par exemple, un procédé industriel capable de séparer les NMM des polymères). Ils proposent de chercher de nouveaux modes de valorisation pour les matériaux contenant des NMM dans le cas où ils ne seraient pas adaptés au processus actuel de recyclage.

La caractérisation et la compréhension des transformations potentielles que subissent les NMM au cours de leur durée de vie et de leur passage dans la filière de recyclage est également primordiale. Mitrano *et al.* (2015) mettent en avant le fait que la plupart des recherches expérimentales sur l'évolution et les transformations des NMM dans les filières de recyclage se basent sur les propriétés des NMM lors de leur « état de création ». Cependant, ils rappellent que tout au long du cycle de vie les NMM sont à même de se transformer, de vieillir, et peu d'études ont été réalisées en se basant sur ces NMM vieilliss.

Ainsi, comprendre le devenir, les comportements et les modes de propagation au sein de la filière de recyclage est essentiel car il impacte les autres filières de traitement, comme le montre le graphique ci-dessous.

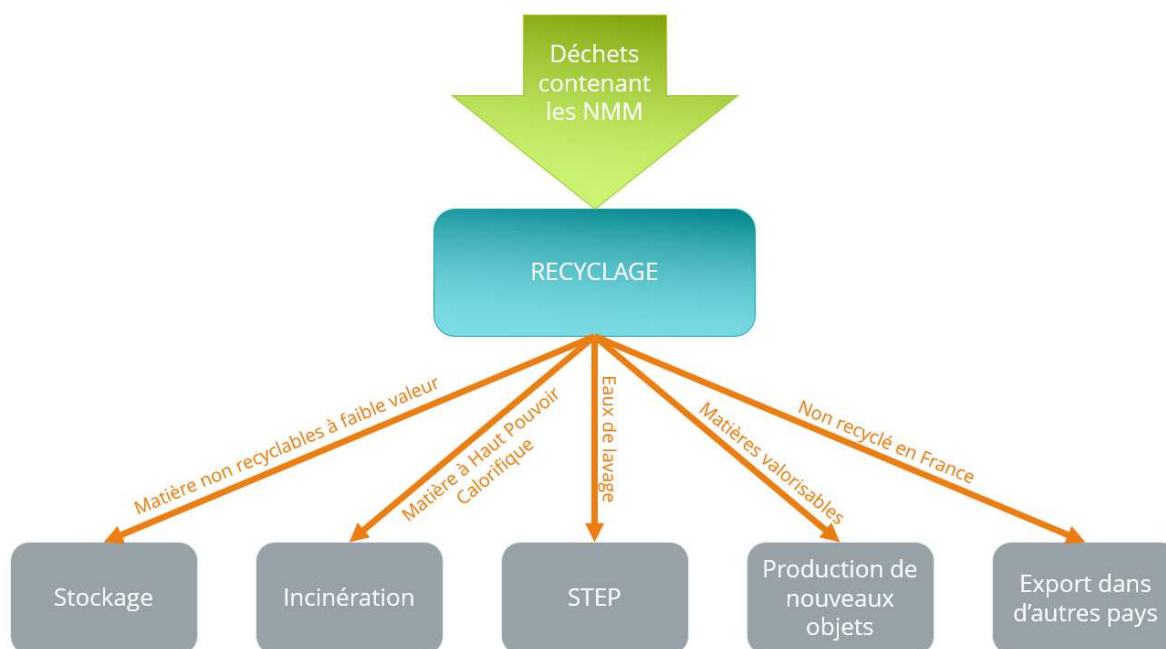


Figure 31. Schéma de diffusion des NMM au sein des autres filières de traitement et via le recyclage.

Références bibliographiques

- Adam V. and Nowack B. (2017) European country-specific probabilistic assessment of nanomaterial flows towards landfilling, incineration and recycling, *Environmental Science: Nano*, 10.
- Aliaga C., Zhang H., Dobon A., Hortal M., Beneventi D. (2015) The influence of printed electronics on the recyclability of paper: a case study for smart envelopes in courier and postal services, *Waste Manage*, 38, pp. 41-48.

- Al-Kattan A., Wichser A., Vonbank R., Brunner S., Ulrich A., Zuind S., Arroyo Y., Golanski L., Nowack B. (2015) Characterization of materials released into water from paint containing nano-SiO₂. *Chemosphere* 119, pp. 1314-1321.
- Al-Kattan A., Wichser A., Vonbank R., Brunner S., Ulrich A., Zuind S., Arroyo Y., Golanski L., Nowack B. (2013) Release of TiO₂ from paints containing pigment-TiO₂ or nano-TiO₂ by weathering, *Environ. Sci., Processes Impacts*, 15, pp. 2186-2193.
- Allan J. (2016) Managing nanowaste: Concepts and challenges for manufacturers, in *Nanotechnology Commercialization*, CRC Press, p.381-399.
- Altalhi T., Kumeria T., Santos A., Losic D. (2013) Synthesis of well-organised carbon nanotube membranes from non-degradable plastic bags with tuneable molecular transport, *Towards nanotechnological recycling*, *Carbon* 63, pp. 423-433.
- Anand G., Panday J. K., Rana S. (2017) *Nanotechnology for Energy and Water*, Springer Proceeding in Energy, Springer International Publishing, 249 p.
- Andersen L., Christensen F.M., Nielsen J.M. (2014) Nanomaterials in waste Issues and new knowledge, The Danish Environmental Protection Agency, accédé en avril 2018, disponible via: <https://www2.mst.dk/Udgiv/publications/2014/10/978-87-93283-10-7.pdf>.
- Asmatulu E, Twomey J, Overcash M. (2012) Life cycle and nano-products: end-of-life assessment. *J Nanopart Res.* 14(3) 720.
- Blankenship M. (2018) E-recycling of nano-coated devices, accede en avril 2018, disponible via : <https://hobi.com/e-recycling-nano-coat/e-recycling-nano-coat/>
- Bello D., Wardle B.L., Yamamoto N., deVilloria R.G., Garcia E.J., Hart A.J. (2009) Exposure to nanoscale particles and fibers during machining of hybrid advanced composites containing carbon nanotubes, *J Nanopart Res.* (11), pp. 231-249.
- Boldrin A., Hansen S.F., Baun A., Bloch Hartmann N.I., and Fruergaard Astrup T. (2014) Environmental exposure assessment framework for nanoparticles in solid waste, *J Nanopart Res.* 16 (6), pp. 2394-2417.
- Bossa N., Chaurand P., Levard C., Borschneck D., Miche H., Vincente J., Geantet C., Aguerre-Chariol O., Michel F.M., Rose J. (2017) Environmental exposure to TiO₂ nanomaterials incorporated in building material, *Environmental Pollution* 220, pp. 1160-1170.
- Bumbudsanpharoke N., Ko S. (2015) Nano-food packaging: an overview of market, migration research, and safety regulations, *J. Food Sci.*, 80, pp. 910-923.
- Caballero-Guzman A., Sun T., Nowack B. (2015) Flows of engineered nanomaterials through the recycling process in Switzerland, *Waste Management*, 36, pp. 33-43.
- Canady R., Kuhlbusch T., Renker M., Lee E., Tsytsikova L. (2013) Multi-Walled Carbon Nanotubes in Polymer Matrices, Center for Risk Science Innovation and Application of the ILSI Research Foundation, NanoRelease, accede en avril 2018, disponible via : <http://ilsi.org/wp-content/uploads/2016/05/NanoRelease-Consumer-Products-Phase-2.5-Report.pdf>.
- Chithra S., Senthil Kumar S.R.R, Chinnaraju K. (2016) The effect of Colloidal Nano-silica on workability, mechanical and durability properties of High Performance Concrete with Copper slag as partial fine aggregate, *Construction and Building Materials*, 113, pp. 794-804.
- Chuong B., Phuong N. T., Villoutreix G. (2008) Preparation of Recycled Polypropylene/Organophilic Modified Layered Silicates Nanocomposites Part I: The Recycling Process of Polypropylene and the Mechanical Properties of Recycled Polypropylene/Organoclay Nanocomposites, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 18 (27), pp. 1983-2000.
- Clausen A., Raun Jacobsen N., Alstrup Jensen K., Høg Lejre A-L., Bøgelund J., Asger W. Nørgaard, Vibenholt A., Koponen I. K., Birkedal R. K., Møller P., Loft S., Wallin H., Vogel U. (2010) NANOPLAST: Nano-technological Materials and Products in the Plastics Industry: Exposure Assessment and Toxicological Properties, *Modern Polymeric Materials for Environmental Applications*, (4), pp. 53-60.

Cossardeaux (2013) Déchets plastiques : la France cherche à combler son retard, Les Echos, accédé en avril 2018, disponible via :

https://www.lesechos.fr/03/12/2013/LesEchos/21576-147-ECH_dechets-plastiques---la-france-cherche-a-combler-son-retard.htm.

Curtis H., (2013) Revamping nanotubes - Recycling carbon nanotube waste into nanocomposite plastic materials for industrial purposes may not be as easy as recycling plastic. Publié dans youris.com European Research Media Center le 23 janvier 2013, accédé en avril 2018, disponible via :

http://www.youris.com/nano/environment/revamping_nanotubes.kl

Deep A., Kumar K., Kumar P., Kumar P., Sharma A.L., Gupta B. (2011) Recovery of pure ZnO nanoparticles from spent Zn-MnO₂ alkaline batteries, Environ Sci Technol, 45, pp. 10551-10556.

Deep A., Sharma A.L., Mohanta G.C., Kumar P., Kim K.H. (2015) A facile chemical route for recovery of high quality zinc oxide nanoparticles from spent alkaline batteries, Waste Management, 51, pp. 190-195.

Deep A., Sharma A.L., Mohanta G.C., Kumar P., Kim K.H. (2016) A facile chemical route for recovery of high quality zinc oxide nanoparticles from spent alkaline batteries, Waste Management, 51, pp. 190-195.

Deng J., Wang X., Duan X., Liu P. (2015) Facile preparation of MnO₂/graphene nanocomposites with spent battery powder for electrochemical energy storage, ACS Sustain Chem Eng, 3, pp. 1330-1338.

Duan X., Deng J., Wang X., Guo J., Liu P. (2016) Manufacturing conductive polyaniline/ graphite nanocomposites with spent battery powder (SBP) for energy storage: a potential approach for sustainable waste management, J Hazard Mater, 312, pp. 319-328.

Duncan T.V., (2015) Release of Engineered Nanomaterials from Polymer Nanocomposites: the Effect of Matrix Degradation, ACS Appl. Mater. Interfaces, 7 (1), pp. 20-39.

Dutta T., Kim K-H., Deep A., Szulejko J.E., Vellingiri K., Kumar S., Kwon E.E., Yun S-T. (2018) Recovery of nanomaterials from battery and electronic wastes: A new paradigm of environmental waste management, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 82, pp. 3694-3704.

Elloumi A., Pimbert S., Bourmaud A., Bradai C. (2010) Thermomechanical Properties of Virgin and Recycled Polypropylene Impact Copolymer/CaCO₃ Nanocomposites, Polymer Engineering & Science, 50 (5), pp. 1904-1913.

European Commission: CORDIS (2018) Final Report Summary - NANOSUSTAIN (Development of sustainable solutions for nanotechnology-based products based on hazard characterization and LCA).

Faunce T., Kolodziejczyk B. (2017) Nanowaste: Need for Disposal and Recycling Standards, G20 insights.

Forum NanoResp (2016) Compte rendu Réunion du forum NanoResp « Nanomatériaux dans l'automobile : quels avantages, quelles promesses, quelles incertitudes ? », accédé en avril 2018, disponible via :

<http://www.nanoresp.fr/nanomateriaux-dans-lautomobile-quels-avantages-queelles-promesses-queelles-incertitudes/>.

Forum NanoResp (2017) Produire « nanofree », est-ce bien raisonnable ? Restitution de la séance du 7 juin 2017, accédé en mars 2018, disponible via :

<http://www.nanoresp.fr/produire-nanofree-est-ce-bien-raisonnable/>

Froggett S.J., Clancy S.F., Boverhof D.R., Canady R.A. (2014) A review and perspective of existing research on the release of nanomaterials from solid nanocomposites, Particle and Fibre Toxicology, pp. 11-17.

Gabal M.A., Al-Harthy E.A., Al Angari Y.M., Abdel Salam M., Asiri A.M. (2016) Synthesis, characterization and magnetic properties of MWCNTs decorated with Zn-substituted MnFe₂O₄ nanoparticles using waste batteries extract, J Magn Magn Mater, 407, pp. 175-181.

Giese B., Klaessig F., Park B., Kaegi R., Steinfeldt M., Wigger H., von Gleich A., Gottschalk F. (2018) Risks, Release and Concentrations of Engineered Nanomaterial in the Environment, Scientific Reports, 8.

Gouvernement Canadien (2017) Les nanomatériaux et leur utilisation dans les textiles – normes, accédé en avril 2018, disponible via :

https://www.ic.gc.ca/eic/site/textiles-textiles.nsf/fra/h_tx03226.html

Gottschalk, F., Sonderer, T., Scholz, R.W., Nowack, B. (2009) Modeled environmental concentrations of engineered nanomaterials (TiO₂, ZnO, Ag, CNT, Fullerenes) for different regions. Environ. Sci. Technol. 43, pp. 9216–9222.

G-x Xi, Y-z Jiao, M-x Lu. (2008) Preparation of CoFe₂O₄ nanocrystal from spent lithium-ion batteries with coprecipitation method, Electron Compon Mater, 27, pp. 19.

Harper S., Wohlleben W., Doa M., Nowack B., Clancy S., Canady R., et Maynard A. (2015) Measuring Nanomaterial Release from Carbon Nanotube Composites: Review of the State of the Science, 4th International Conference on Safe Production and Use of Nanomaterials (Nanosafe2014) IOP Publishing, Journal of Physics: Conference Series 617.

Heggelund L., Hansen S.F., Astrup T.F., Boldrin A. (2016) Semi-quantitative analysis of solid waste flows from nano-enabled consumer products in Europe, Denmark and the United Kingdom – Abundance, distribution and management, Waste Management, 56, pp. 584-592.

Hincapié, I., Caballero-Guzman, A., Hiltbrunner, D. and Nowack, B. (2015) Use of engineered nanomaterials in the construction industry with specific emphasis on paints and their flows in construction and demolition waste in Switzerland. Waste management 43, pp. 398-406.

Hohenthal, C., Ovaskainen, M., Bussini, D., Sadocco, P., Pajula, T., Lehtinen, H., Kautto, J., Salmenkivi, K., 2012. Final Assessment of Nano Enhanced New Products, Scaleup nanoparticles in modern papermaking-report SUNPAP, accédé en avril 2018, disponible via: http://sunpap.vtt.fi/pdf/SUNPAP_WP2_DEL2_5_%2020121031_VTT.pdf.

Illaik A. (2008) Synthèse et caractérisation de nanocomposites polymères / hydroxydes doubles lamellaires (HDL). Matériaux. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II. Disponible via : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00730633/document>

Irez A.B., Bayraktar E., Miskioglu I. (2018) Recycled and devulcanized rubber modified epoxy-based composites reinforced with nano-magnetic iron oxide, Fe₃O₄, Composites Part B, doi: 10.1016/j.compositesb.2018.04.047.

Kaegi R., Sinnet B., Zuleeg S., Hagendorfer H., Mueller E., Vonbank R., Boller M., Burkhardt M. (2010) Release of silver nanoparticles from outdoor facades, Environmental Pollution 158, pp 2900-2905.

Kelnar I., Sukhanov V., Rotrekl J., Kaprálková L. (2010) Toughening of recycled poly(ethylene terephthalate) with claycompatibilized rubber phase, Journal of Applied Polymer Science 10.1002/app.31905, 6 (116), pp. 3621-3628.

Kim T.H., Senanayake G., Kang J.G., Sohn J.S., Rhee K.I., Lee S.W., *et al.* (2009) Reductive acid leaching of spent zinc-carbon batteries and oxidative precipitation of Mn-Zn ferrite nanoparticles, Hydrometallurgy, 96, pp.154-158.

Köhler A.R., Som C., Helland A., Gottschalk F. (2008) Studying the potential release of carbon nanotubes throughout the application life cycle, Journal of Cleaner Production, 16, pp. 927-937.

Köhler A.R., Hilty L.M., Bakker C. (2011) Prospective impacts of electronic textiles on recycling and disposal, Journal of Industrial Ecology, 15 (4), pp. 496-511.

Kuhlbusch TAJ, Asbach C., Fissan H., Gohler D., Stintz M. (2011) Nanoparticle exposure at nanotechnology workplaces: a review, Part Fibre Toxicol, 8, pp. 22.

Künniger T., Gerecke A.C., Ulrich A., Huch A., Vonbank R., Heeb M., Wichser A., Haag R., Kunz P., Faller M. (2014) Release and environmental impact of silver nanoparticles and conventional organic biocides from coated wooden facades, Environmental Pollution 184, pp. 464-471.

Liu J., Katahara J., Li G., Coe-Sullivan S., Hurt R.H., (2012) Degradation Products from Consumer Nanocomposites: A Case Study on Quantum Dot Lighting, *Environmental Science & Technology*, 46, pp. 3220-3227.

Mallampati S.R., Lee B.H., Mitoma Y., Simion C. (2017) Selective Sequential separation of ABS/HIPS and PVC from automobile and electronic waste shredder residue by hybrid nano-Fe/Ca/CaO assisted ozonisation process, *Waste Management* 60, pp. 428-438.

Manda, B., Blok, K., Patel, M.K. (2012) Innovations in papermaking: an LCA of printing and writing paper from conventional and high yield pulp., *Sci. Total Environ.*, 439, pp. 307-320.

Mantuano D.P., Dorella G., Elias R.C.A., Mansur M.B. (2006) Analysis of a hydrometallurgical route to recover base metals from spent rechargeable batteries by liquid–liquid extraction with Cyanex 272, *J Power Sources*, 159, pp. 1510-1518.

Mantuano DP, Dorella G, Elias RCA, Mansur MB. (2006) Analysis of a hydrometallurgical route to recover base metals from spent rechargeable batteries by liquid–liquid extraction with Cyanex 272. *J Power Sources*, 159, pp.1510-1518. perovskite solar cells. US Patent 20,160,043,449; 2016.

Maroufi S., Mayyas M., Sahajwalla V. (2017) Nano-carbons from waste tyre rubber: An insight into structure and morphology, *Waste Management*, 69, pp. 110-116.

Mimouni A. (2009) Les perspectives de développement des nanotechnologies liées aux matériaux d'emballage, séminaire d'information « matériaux et objets destinés au contact des denrées alimentaires », accède en avril 2018, disponible via:

http://cpdp.debatpublic.fr/cpdp-nano/_script/ntsp-document-file_download017b.pdf?document_id=239&document_file_id=373.

Mitrano D. M., Motellier S., Clavaguera S., Nowack B. (2015) Review of nanomaterial aging and transformations through the life cycle of nano-enhanced products, *Environment International*, 77, pp. 132-147.

Mukharjee B.B., Barai S.V. (2014) Influence of Nano-Silica on the properties of recycled aggregate concrete, *Construction and Building Materials*, 55, pp. 29-37.

Nan J., Han D., Cui M., Yang M., Pan L. (2006) Recycling spent zinc manganese dioxide batteries through synthesizing Zn–Mn ferrite magnetic materials. *J Hazard Mater*, 133, pp. 257-261.

Nguyen Tri P. Villoutreix G., Bui C. (2008), Preparation of Recycled Polypropylene/ Organophilic Modified Layered Silicates Nanocomposites Part I: The Recycling Process of Polypropylene and the Mechanical Properties of Recycled Polypropylene/Organoclay Nanocomposites, *Journal of reinforced plastics and composites*, 18 (27), pp. 1983-2000.

Nichols G.P. (2016) Exploring the need for creating a standardized approach to managing nanowaste based on similar experiences from other wastes, *Environmental Science: Nano*, 5.

Nowack B., David R. M., Fissan H., Morris H., Shatkin J-A., Stintz M., Zepp R., Brouwer D. (2013), Potential release scenarios for carbon nanotubes used in composites, *Environment International*, 59, pp. 1-11.

OCDE (2014) Nanotechnology and Tyres - Greening Industry and Transport, accédé en avril 2018, disponible via :

https://www.oecd-ilibrary.org/fr/nanotechnology-and-tyres_5jz8mb4xznms.pdf?itemId=%2Fcontent%2Fpublication%2F9789264209152-en&mimeType=pdf

OCDE (2015) Recyclage des déchets contenant des nanomatériaux, Groupe de travail sur la productivité des ressources et les déchets.

OCDE / OECD (2016) Nanomaterials in waste streams. Current knowledge on risks and impacts, 96 p.

Olapiriyakul S. and Caudill R.J. (2009) Thermodynamic Analysis to Assess the Environmental Impact of End-of-life recovery processing for nanotechnology products, *Environmental Science and Technology*, 43(21), pp. 8140-8146.

Part F., Gressler S., Huber-Humer M., Gazso A. (2015) Environmentally relevant aspects of nanomaterials at the end of life phase – Part II: Waste recycling and disposal, Nanotrust Dossier, Institute of Technology Assessment of the Austrian Academy of Sciences, 44, pp. 4-5.

Pant N. (2016) Plastic recycling: a greener approach, disponible via :

<https://www.slideshare.net/nehapant7/plastic-recycling-59382348>

Pati P., McGinnis S. and Vikesland P.J. (2016) Waste not want not: life cycle implications of gold recovery and recycling from nanowaste, Environ. Sci.: Nano, 3, pp. 1133-1143.

Part F., Gressler S., Huber-Humer M., Gazso A. (2015) Environmentally relevant aspects of nanomaterials at the end of life phase – Part II: Waste recycling and disposal, Nanotrust Dossier, Institute of Technology Assessment of the Austrian Academy of Sciences N° 044en. p. 4-5.

Perrier J. (2018) Les nanomatériaux dans l'alimentation. Quelles fonctions et applications ? Quels risques ? accédé en mars 2018, accédé en avril 2018, disponible via : <http://www.up-magazine.info/index.php/le-vivant/nanotechnologies/5350-les-nanomateriaux-dans-l-alimentation-queelles-fonctions-et-applications-queels-risques?print=1&download=0&id=5350>

Peters F. (2009) Pourquoi un fort intérêt de l'industrie du pneumatique pour les nanomatériaux ? présentation Michelin, accédé en avril 2018, disponible via : http://cpdp.debatpublic.fr/cdpd-nano/script/ntsp-document-file_download69a8.pdf?document_id=205&document_file_id=320.

Qu J., Feng Y., Zhang Q., Cong Q., Luo C., Yuan X. (2015) A new insight of recycling of spent Zn–Mn alkaline batteries: synthesis of Zn_xMn_{1-x}O nanoparticles and solar light driven photocatalytic degradation of bisphenol A using them, J Alloy Compd, 622, pp. 703-707.

Raynor P., Cebula J., Spangenberg J., Olson B., Dasch J., D'Arcy J. (2012) Assessing potential nanoparticle release during nanocomposite shredding using direct-reading instruments. J Occup Environ Hyg, 9, pp. 1-13.

Recovery Processing for Nanotechnology Products, Environ. Sci. Technol., 43 (21), pp. 8140-8146.

Sánchez C., Hortal M., Aliaga C., Devis A., Cloquell-Ballester V.A. (2014) Recyclability assessment of nano-reinforced plastic packaging, Waste management, 34, pp. 2647-2655.

Reuther R., Morrison M., Saber A.T., Vikman M., Steinfeldt M., Mucelli S.P., Rickerby D., Snitka V., Simion M., Atluri R., Danzebrink R., Korhonen P. (2014) Final Report Summary - NANOSUSTAIN (Development of sustainable solutions for nanotechnology-based products based on hazard characterization and LCA), accede en avril 2018, disponible via : https://www.cordis.europa.eu/result/rcn/146171_en.html

Schneider, (2018), Infographie – Recyclage du plastique, la France mauvais élève de l'Europe, La Croix -sciences et éthique, accédé en avril 2018, disponible via : <https://www.la-croix.com/Sciences-et-ethique/Environnement/INFOGRAPHIE-Recyclage-plastique-France-mauvais-eleve-l-Europe-2018-01-12-1200905449>.

Simon (2008) Nanomatériaux pour le stockage d'énergie – apport dans le domaine des batteries, disponible via : <http://cmm.mines-paristech.fr/Nanomines/Rapports/2008/Presentations-24-01-2008/Simon-short-nanoMines08.pdf>

Singh J., Lee B. K. (2016) Recovery of precious metals from low-grade automobile shredder residue: A novel approach for the recovery of nanozero-valent copper particles, Waste Management, 48, pp. 353-365.

Song P., Zhao X., Cheng X., Li S., Wang S. (2018) Recycling the nanostructured carbon from waste tires, Composites Communications 7, pp. 12-15.

Sunn T.Y., Gottschalk F., Hungerbühler k., Nowack B. (2014) Comprehensive probabilistic modelling of environmental emissions of engineered nanomaterials, Environmental Pollution (185), pp. 69-76.

Suzuki S., Part F., Matsufuji Y., Humer M-H. (2018) Modeling the fate and end-of-life phase of engineered nanomaterials in the Japanese construction sector, Waste Management, 72, pp. 389-398.

Thurber, A.P., Alanko, G., Beausoleil II G.L., Dodge, K.N., Hanna, C., Punnoose, A., (2012) Unusual crystallite growth and modification of ferromagnetism due to aging in pure and doped ZnO nanoparticles, J. Appl. Phys., 111.

Tisseco (2018) La vie du vêtement, accédé en mars 2018, accede en avril 2018, disponible via : <http://www.tisseco.com/la-vie-du-vetement/>.

van Broekhuizen, P., van Broekhuizen, F., Cornelissen, R., Reijnders, L. (2011) Use of nanomaterials in the European construction industry and some occupational health aspects thereof. *J. Nanopart. Res. Perspect.*, 1–18.

Vermisoglou E.C., Giannouri M., Todorova N., Giannakopoulou T., Lekakou C., Trapalis C. (2016) Recycling of typical supercapacitor materials, *Waste Management & Research*.

Wen X., Qiao X., Han X., Niu L., Huo L., Bai G. (2016) Multifunctional magnetic branched polyethylenimine nanogels with in-situ generated Fe₃O₄ and their applications as dye adsorbent and catalyst support, *J Mater Sci*, 51, pp. 3170-3181.

Wigger H., Hackmann S., Zimmermann T., Köser J., Thöming J., von Gleich A. (2015) Influences of use activities and waste management on environmental releases of engineered nanomaterials, *Science of the Total Environment*, 535, pp. 160-171.

Winkless L. (2013), Nano-recycling?, *Materials Today*, 11 (16), pp. 413-414.

Wu J-Y, Chang F-C. (2016) Recovery of nano-Al₂O₃ from waste aluminum electrolytic solution generated during the manufacturing of capacitors, *Desalin Water Treat*, 57, pp. 29479-29487.

Xi G., Li Y., Liu Y. (2004) Study on preparation of manganese–zinc ferrites using spent Zn–Mn batteries, *Mater Lett*, 58, pp. 1164-1167.

Xiang X., Xia F., Zhan L., Xie B. (2015) Preparation of zinc nano structured particles from spent zinc manganese batteries by vacuum separation and inert gas condensation, *Sep Purif Technol*, 142, pp. 227-233.

Xiu R. F., Zhang F. S., (2012) Size-controlled preparation of Cu₂O nanoparticles from waste printed circuit boards by supercritical water combined with electrokinetic process, *Journal of Hazardous Materials*, 233-234 pp.200-206.

Yang L., Xi G., Lou T., Wang X., Wang J., He Y. (2016) Preparation and magnetic performance of Co_{0.8}Fe_{2.2}O₄ by a sol–gel method using cathode materials of spent Li-ion batteries, *Ceram Int*, 42, pp. 1897-1902.

Yao L., Xi Y., Xi G., Feng Y. (2016) Synthesis of cobalt ferrite with enhanced magnetostriction properties by the sol–gel– hydrothermal route using spent Li-ion battery, *J Alloy Compd*, 680, pp. 73-79.

Zare Y. (2013) Recent progress on preparation and properties of nanocomposites from recycled polymers: A review, *Waste management*, 33, pp. 598-604.

Zare Y. (2015) A simple technique for determination of interphase properties in polymer nanocomposites reinforced with spherical nanoparticles, *Polymer*, 72, pp. 93-97.

Zare Y., Daraei A., Vatani M., Aghasafari P. (2014) An analysis of interfacial adhesion in nanocomposites from recycled polymers, *Computational Materials Science*, 81, pp. 612-616.

Zhan L., Xiang X., Xie B., Sun J. (2016) A novel method of preparing highly dispersed spherical lead nanoparticles from solders of waste printed circuit boards. *Chem Eng J*, 303, pp. 261-267.

Zhang H., Bussini D., Hortal M., Elegir G., Mendes J., Beneyto J.B. (2016) PLA coated paper containing active inorganic nanoparticles: Material characterization and fate of nanoparticles in the paper recycling process, *Waste Management*, 52, pp. 339-345.

Zhang M-H., Islam J., Peethamparan S. (2012) Use of nano-silica to increase early strength and reduce setting time of concretes with high volumes of slag, *Cement & Concrete Composites*, 34, pp. 650-662.

Zhuang *et al.* (2011) Treatment of nanowaste via fast crystal growth: with recycling of nano-SnO₂ from electroplating sludge as a study case, *J. Hazard Mater.*

Zhuo C., Levendis Y. A. (2014) Upcycling Waste Plastics into Carbon Nanomaterials: A Review, *J. Appl. Polym. Sci.*, pp. 39931.

2.3 Traitement des effluents liquides

Comme évoqué aux chapitres précédents, de nombreux matériaux et objets contenant des NMM, sont utilisés dans la vie de tous les jours et dans les industries. Ces produits sont susceptibles de relarguer des NMM dans les eaux usées, elles-mêmes acheminées dans les Stations d'Épuration (STEP). Ces NMM peuvent finir dans les boues en sortie de STEP ou être éliminés, transformés via les différents processus par lesquels ils sont acheminés avec les eaux usées. Les NMM se trouvant dans les boues et/ou les effluents épurés en sortie de STEP peuvent potentiellement finir dans l'environnement aquatique et dans les sols, via rejet et épandage notamment. D'où l'importance d'identifier et de quantifier, dans la mesure du possible et des connaissances actuelles, le type de NMM entrant dans les STEP ainsi que leurs comportements (transformation, stabilisation, etc.).

En introduction de ce chapitre, les procédés utilisés en France dans les STEP sont présentés. La seconde partie quantifie et qualifie les flux de NMM entrants dans les STEP. Puis, les informations relatives aux différentes transformations de NMM lors des processus sont répertoriées. Une partie présente les impacts des NMM sur le fonctionnement et l'efficacité des processus de traitement de déchets. Enfin, le devenir des boues en sortie de STEP et notamment aux traitements des boues avant épandage est évalué.

2.3.1 Le traitement des effluents liquides en France

21 421 stations de traitement des eaux usées en France ont été recensées en 2016 (France métropolitaine et départements et régions d'outres mer incluant ouvrages privés, publics et industriels) (Ministère de la transition écologique et solidaire, 2017). 60 % des STEP utilisent un processus de traitement produisant des boues (Commissariat général au développement durable, 2011).

Il existe des stations de traitement des eaux urbaines, des stations pour les eaux industrielles et des stations mixtes (eau urbaines et industrielles).

Les procédés d'épuration des eaux usées associent des traitements physico-chimiques (dégrillage, décantation, aération, coagulation-floculation, etc.) et des traitements biologiques (aérobies et/ou anaérobies).

80 % des STEP dont la capacité est supérieure à 2 000 équivalents-habitants, utilisent le principe des boues activées (IRSTEA, 2016). Le principe des boues activées repose sur la mise en place d'une microfaune bactérienne, qui transforme la pollution dissoute en boues, en présence d'air. Cette digestion aérobie permet :

- de stabiliser la MO,
- de réduire la toxicité en bloquant les métaux et les pathogènes,
- de dégrader le carbone organique,
- de dénitrifier les effluents,
- de réduire la masse des boues à éliminer,
- de dégrader les contaminants organiques comme les médicaments et les pesticides (OCDE, 2015).

Le processus de boues activées peut être mis en place dans un réacteur séquentiel discontinu, où les phases de traitement se déroulent les unes après les autres dans le même bassin, appelé réacteur, ou les bassins sont disposés en série (décanteur primaire, bassin d'aération, décanteur secondaire par exemple).

D'autres techniques ayant recours à la formation d'une population microbienne sont répertoriées dans la littérature dont notamment le contacteur biologique rotatif (RBC), aussi appelé traitement par disques biologiques ou biodisques. Le principe est de mettre des disques disposés en série en rotation à faible vitesse pour qu'un biofilm bactérien s'y développe. Le passage consécutif dans l'eau et à l'air libre apporte aux bactéries à la fois l'oxygène et les nutriments (pollution organique dissoute dans les eaux usées) dont elles ont besoin pour vivre (Bettach, 2013).

Le schéma ci-dessous résume les principales étapes des traitements des effluents liquides en STEP.

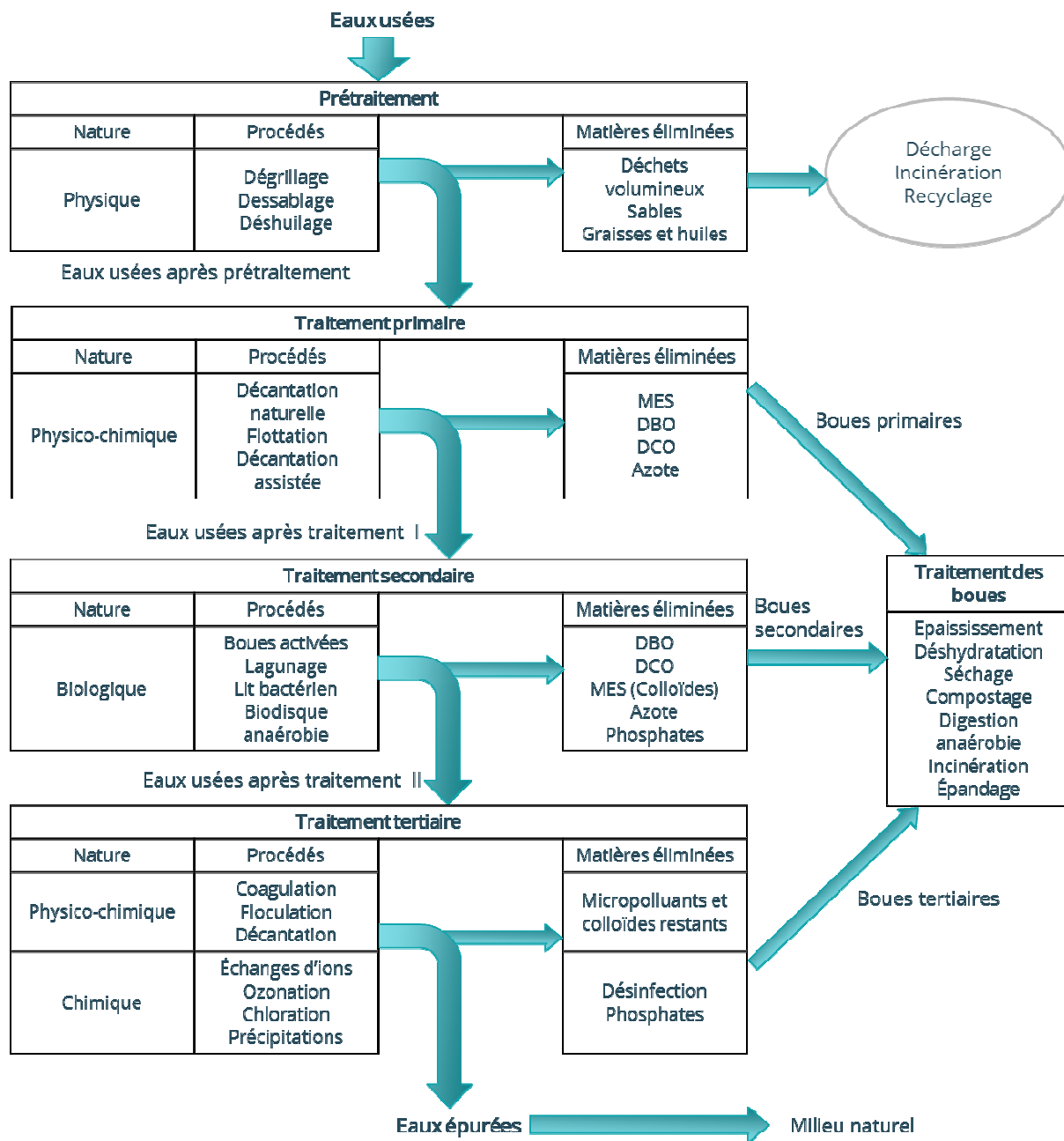


Figure 32. Etapes de traitement des effluents liquides (Bassompierre, 2007).

L'ensemble des étapes permet de réduire les matières en suspension, les composés organiques biodégradables, les bactéries pathogènes, les nitrates et phosphates.

Les petites collectivités dont les STEP ont une capacité inférieure à 2 000 équivalents habitants, utilisent des procédés basés sur les systèmes de lagunage. Des bassins sont aménagés sur différents étages, et composés de filtres de graviers et / ou de sable et plantés de roseaux. Les réseaux racinaires des plantes favorisent l'aération et stimulent l'activité des bactéries, qui épurent les effluents liquides en se nourrissant. Environ 4 000 stations de ce type ont été recensées en France (IRSTEA, 2016).

Il existe également des zones non desservies en assainissement collectif, qui utilisent des techniques d'assainissement autonome. 15 à 20 % de la population en France est concernée, principalement en zone rurale (IRSTEA, 2016).

Dans le cas des installations industrielles, plusieurs options de traitement sont possibles. Soit, les sites disposent d'une station d'épuration autonome, interne au process industriel, soit les effluents sont acheminés via un réseau d'assainissement à une STEP industrielle ou mixte collective, soit les effluents sont directement rejetés dans l'environnement.

Les effluents industriels proviennent de différents procédés d'extraction ou de transformation des matières premières et sont extrêmement hétérogènes. Leur composition dépend du procédé industriel utilisé. Les polluants peuvent être à l'état solide ou dissous, des matières organiques et minérales, des métaux, des hydrocarbures, des colorants, des solvants, des polymères, des huiles et graisses, des sels, etc. En fonction des polluants à cibler, les procédés (pré-traitement, traitement primaire, traitement secondaire biologique, traitement tertiaire) sont mis en place pour gérer la charge polluante contenue dans ces effluents, en entrée de STEP.

Le rejet des effluents industriels dans le réseau d'assainissement collectif est soumis à certaines conditions de charge et de composition des rejets et de la capacité de la STEP ainsi qu'à des procédures administratives d'autorisation (ICPE, autorisation de déversement, convention, etc.). Certains industriels mettent également en place des prétraitements avant envoi dans le réseau d'assainissement (Djelal *et al.* 2008).

Les STEP en France sont principalement basées sur le processus par boues activées (80 %). Au sein des boues activées, **la création d'un biofilm où se développe les bactéries est primordial.** Le terme de biofilm désigne le support de l'association complexe et naturelle de micro-organismes interdépendant pour assurer leur survie. Les biofilms qui se développent naturellement sont le plus souvent hétérogènes et constitués de différentes espèces microbiennes. Ils peuvent également contenir des levures, des champignons, des moisissures, des virus et des algues. Le schéma ci-dessous retrace les étapes de création d'un biofilm.

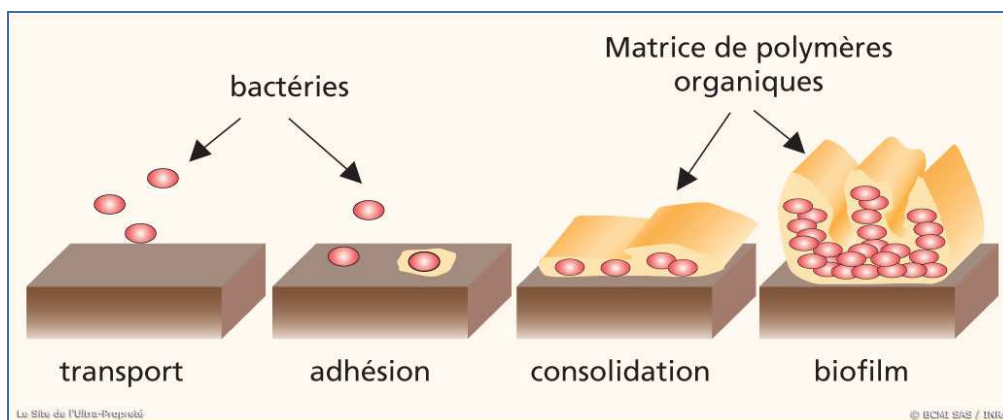


Figure 33. Étapes de création d'un biofilm (Bellon-Fontaine *et al.* 2018).

Dans le reste du rapport, les données sont focalisées prioritairement sur les procédés et mécanismes liés aux boues activées.

2.3.2 Les sources possibles de NMM dans les effluents

Les effluents entrant dans les stations d'épuration peuvent être issus des (OCDE, 2015) :

- Eaux usées urbaines : eau des toilettes (eau noire), eau des douches, vaisselles, lavage (eau grise) ;
- Eaux ou effluents industrielles : issus de process industriels (eaux de lavage, etc.) ;
- Eaux pluviales ;
- Effluents issus du traitement des déchets.

La littérature précise que chacun de ces flux peut contenir des NMM.

Concernant le type, la forme, la quantité de NMM pouvant se trouver dans les effluents issus du traitement des déchets, se référer aux chapitres précédents des filières Incinération, Recyclage et stockage ISD.

Les rejets de NMM dans les eaux naturelles peuvent être directs ou indirects (Part *et al.* 2015). Par exemple, le nano-TiO₂ des crèmes solaires est directement rejeté dans l'eau de mer, des lacs, des piscines. Les rejets indirects du nano-TiO₂ seraient via les effluents épurés d'une STEP collectant les eaux pluviales contenant, après l'abrasion et lixiviation des matériaux de construction, du nano-TiO₂. Keller et Lazareva (2014) estiment la répartition des rejets directement dans les eaux naturelles et les rejets via les STEP en fonction des produits (cf. Tableau 16).

Tableau 17. Répartition des rejets directs et indirects dans les eaux naturelles en fonction des produits (Keller et Lazareva, 2014).

Secteur d'application	% des rejets directs dans l'eau naturelle via les eaux de pluie	% de rejet dans les STEP
Académie et recherche	0	95
Aérospatial	0	90
Automobile	0	90
Catalyseurs	0	90
Revêtements, peintures, et pigments	5	60
Cosmétiques	10	90
Composites	0	5
Electronique et optique	0	5
Energie et environnement	0	5
Filtration	0	95
Médical	0	90
Emballages	0	5
Papiers	0	5
Plastiques	0	5
Capteurs	0	5
Textiles	0	95

Part *et al.* (2015) considèrent que certains NMM sont plus facilement émis durant la vie des produits les contenant. Par exemple, les NMM des cosmétiques sont aisément relâchés dans l'eau des douches et atterrissent dans les STEP après passage dans le système de collecte des eaux urbaines. À contrario, Part *et al.* (2015) considèrent que les NMM métalliques et d'oxydes métalliques sont relativement peu susceptibles d'être relâchés pendant la durée de vie des produits car ils sont directement et solidement intégrés à la matrice des produits les contenant.

Les NMM peuvent également avoir subi des transformations à leur arrivée dans les STEP, via le transport par exemple. Cela provoque la formation de nouvelles espèces chimiques. Il est important d'identifier et de comprendre ces transformations afin d'évaluer la réactivité de ces espèces issues des NMM et pouvant se retrouver dans les eaux naturelles (cf. Figure 34).

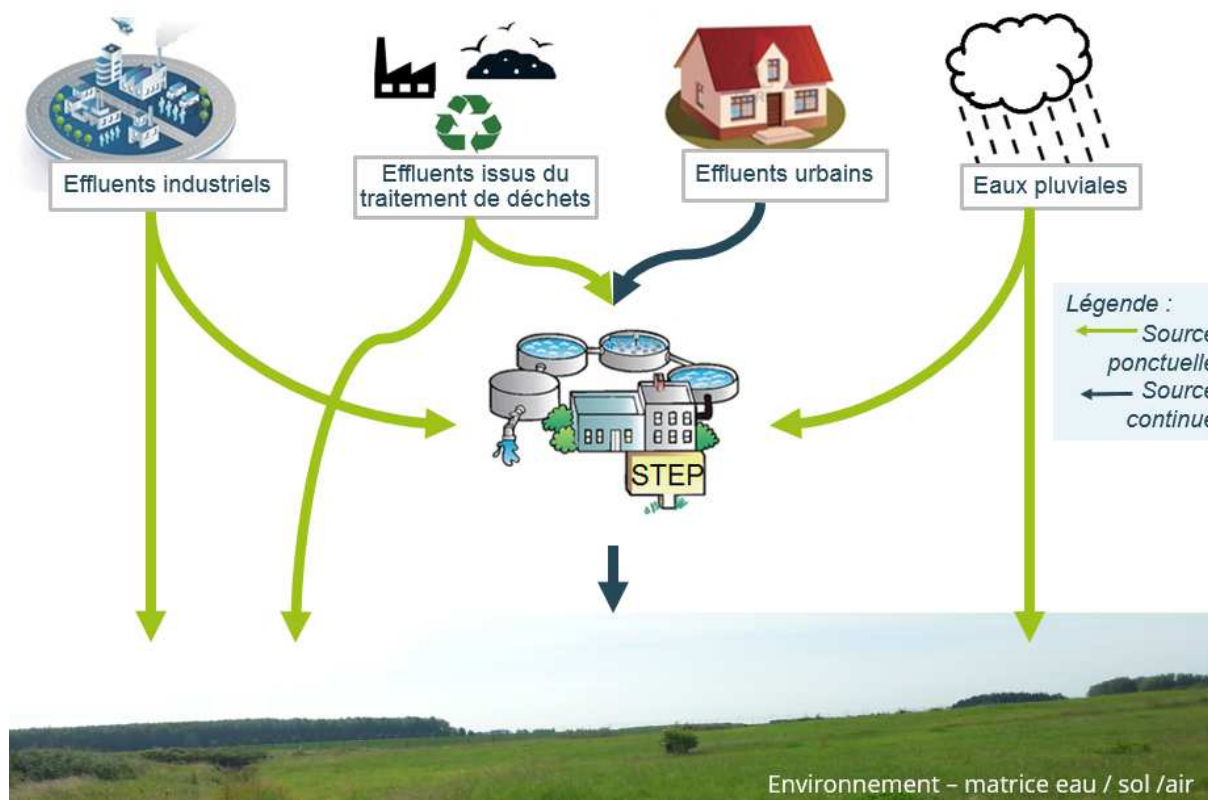


Figure 34. Sources et voies de rejets des NMM dans l'environnement (adapté de Kim, 2014).

Peu d'études ont été réalisées sur la détection des NMM dans les stations d'épuration avant 2008 (OCDE, 2015). Entre 2010 et 2018, plusieurs scientifiques ont étudié la détection des NMM dans les effluents liquides que ce soit pour mesurer leurs quantités, étudier leur comportement dans les systèmes de traitement. Les NMM sont présents dans un grand nombre de produits de la consommation quotidienne et leur quantité risque d'être de plus en plus importante dans les STEP. Quantifier et qualifier le flux de NMM permet de comprendre leur impact sur les STEP et si nécessaire mènera à anticiper des adaptations éventuelles des techniques de traitement, pour gérer cet afflux.

2.3.2.1 NMM issues des eaux pluviales

Les eaux pluviales sont susceptibles d'acheminer aux STEP les NMM émis de différentes surfaces soumises aux conditions atmosphériques. Les matériaux peuvent émettre des NMM seuls et « libres », des NMM agglomérés, et des NMM encore intégrés à la matrice (Harper *et al.*, 2015).

Les sources de ces rejets dans les eaux pluviales sont les routes et les bâtiments dont les matériaux de construction (vitrage, peinture, enduits, revêtements de façade, ciment etc.) contiennent des NMM (Suzuki *et al.*, 2018). Les émissions ont lieu lors d'épisodes pluvieux, via la lixiviation, et lorsque les matériaux sont soumis à des contraintes mécaniques, lors des processus de démolition ou d'abrasion. La quantification du rejet de NMM des matériaux de construction dans l'environnement et les mécanismes de relargage dans les liquides demeurent encore méconnus (Suzuki *et al.*, 2018).

Plusieurs études en laboratoire et à échelle réelle ont été réalisées pour mesurer les rejets de NMM des matériaux composites (dont les matériaux de construction, les plastiques thermoplastiques et thermodurcissables et les peintures), soumis à des conditions météorologiques. Quelques études ont analysé les rejets lors de l'exposition aux UV seuls ou à des conditions météorologiques complexes (Froggett *et al.*, 2014). En reprenant les données de Froggett *et al.* (2014) et en complétant avec les publications trouvées au cours de l'étude pour la période entre 2014 et 2018, on trouve que les rejets à l'échelle nanométrique sont majoritairement composés de la matrice (dans laquelle est intégrée le NMM) seule ou avec des NMM. Les NMM les plus étudiés concernant le rejet par test de lixiviation et de simulation des conditions atmosphériques sont les NMM à base de carbone (23 % des études), la nano-SiO₂ (23 % des études) et le nano-TiO₂ (21 % des études).

Les graphiques ci-dessous présentent la répartition du nombre d'études réalisées en fonction du type de matrice étudiée contenant les NMM et de type de débris répertoriés dans les liquides lors des tests de reconstitution des conditions atmosphériques / de vieillissement.

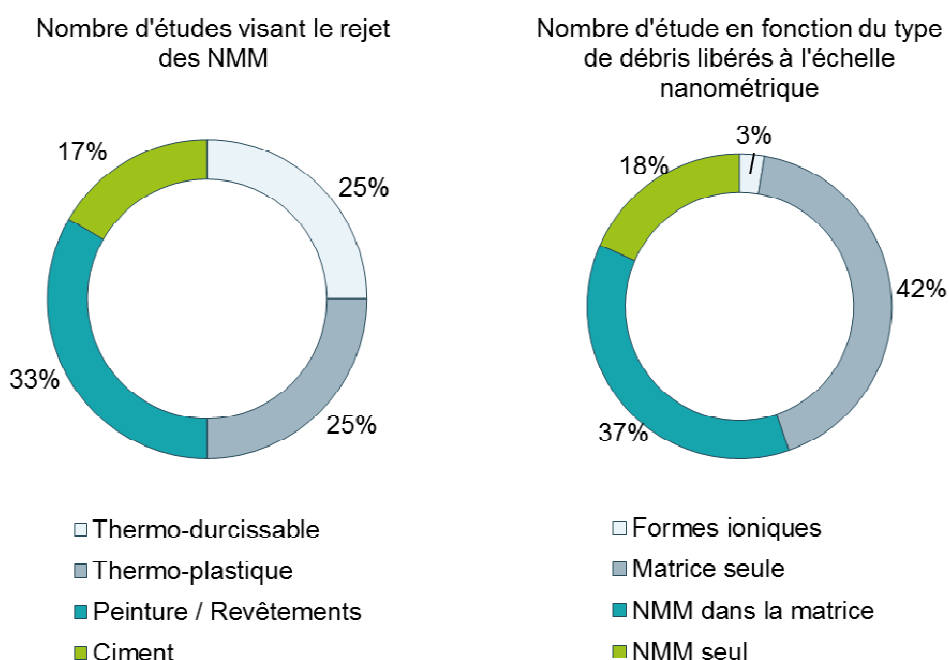


Figure 35. Répartition du nombre de publication en fonction du type de matrice étudiée contenant les NMM (schéma de gauche) et du type de rejets mesuré ou observé issu de ces matrices dans les liquides lors des tests de lavage (schéma de droite) (adapté de Froggett et al., 2014).

Le tableau avec les données complètes est disponible en Annexe 2.

En 2008, Kaegi *et al.* étudient et observent le rejet de TiO_2 sous forme de NMM issus de la peinture des bâtiments. Ces particules de TiO_2 servent de pigment dans la peinture, pas nécessairement présents sous forme de NMM, mais peuvent émettre des particules de taille nano.

Les rejets nano de SiO_2 or TiO_2 issus de peintures ont été mesurés lors de tests de lixiviation en laboratoire et exposition aux UV, reproduisant les conditions atmosphériques (Al-Kattan *et al.*, 2013 et 2015). Pour les nano- TiO_2 , l'équipe conclut que les rejets sont très faibles (proches de la valeur de référence sans nano- TiO_2) et que le nano- TiO_2 est solidement fixé dans la matrice de la peinture. Ils prouvent cependant que l'exposition aux UV a une influence sur les rejets de Ti à cause de la dégradation photocatalytique de la matrice organique contenant les nano- TiO_2 et augmente donc les émissions. La forme sous laquelle le Ti est relarguée n'est pas clairement identifiée (Al-Kattan *et al.*, 2013). Olabarrieta *et al.* (2012) ont également étudié le rejet de nano- TiO_2 de deux peintures (une commercialisée et une fabriquée en laboratoire) appliquées sur un support de verre et soumis aux UV et submergé dans l'eau. Les auteurs reportent de rejets de peinture dont certains ayant des nano- TiO_2 incorporés. Ils mettent également en avant la possibilité d'une interaction entre les nano- TiO_2 et les NaCl dans la solution lors de l'exposition aux UVA.

Bossa *et al.* (2017) montrent que les contraintes météorologiques imposées au béton (eau, vent, soleil) provoquent le relargage de nano- TiO_2 , à la suite de la dissolution de ciment. Ils n'ont pas observé d'émission de Ti dissout. Ils mettent en avant que les NP de TiO_2 sont émises seules, dissociées du ciment.

Concernant les nano- SiO_2 , 2,3 % en masse sont rejetés des peintures. Des tests complémentaires montrent que les rejets (issus de peintures en poudre et peinture vieillie) sont essentiellement de Si sous forme dissoute et non sous forme nanoparticulaire (Al-Kattan *et al.* 2015).

Des études en laboratoire d'exposition aux UV et d'immersion statique dans l'eau, ont été réalisés par Zuin *et al.* (2014) sur des panneaux de fibres de ciment sur lesquels sont appliqués des peintures

contenant des NP de TiO₂, Ag et SiO₂. Les résultats montrent que de faibles concentrations de Si (perte de 1,8 %) finissent dans les eaux utilisées pour le test et les rejets sont majoritairement sous forme agglomérée, les rejets de Ti sont faibles et les rejets d'Ag ne sont pas mesurables car inférieurs au seuil de détection (de 0,1 µg/l) (Zuin *et al.* 2014).

Contrairement aux résultats de Zuin *et al.* (2014), Kaegi *et al.* (2010a) ont montré que 30 % en masse des nano-Ag des peintures étaient relargués de façades pendant 1 an d'exposition aux conditions atmosphériques. Ils ont prouvé que les nano-Ag n'étaient pas forcément émis sous forme nano mais essentiellement encore intégrés à la matrice organique dans laquelle ils sont appliqués. Ils peuvent également être sulfurisés ou s'agglomérer pour former des molécules de taille supérieure aux NMM.

Künniger *et al.* (2014) ont étudié les rejets de nano-Ag des revêtements de façades en bois. Ils ont réalisé des études en laboratoire qui reproduisent les conditions atmosphériques. Ils déduisent que les nano-Ag sont émis du revêtement lors de l'érosion du revêtement mais pas sous forme de NP ni fixées avec le revêtement organique dans lequel elles sont appliquées, ni sous forme ionique mais en tant que molécule d'argent plus complexe mais moins toxique.

Comme évoqué dans la partie sur le recyclage (cf. 2.2.2.6) le support sur lequel est appliqué la matrice contenant des NMM (peinture par exemple), les conditions atmosphériques auxquels ils sont soumis influencent la quantité et le mode de rejet des NMM (NMM seuls ou transformés : agrégés, dissous, précipités, ou ayant subi une sulfuration, une complexation).

Suzuki *et al.* (2018), lors de la modélisation sur les devenir des NMM des matériaux de construction au Japon, considèrent qu'entre 25 et 50 % des NMM incorporés dans les routes (nano-Al₂O₃, noir de carbone, nano-SiO₂ et nano-TiO₂) sont relâchés lors de leur durée de vie et que 90 % de ces NMM relâchés finissent dans eaux de ruissellement collectées par le réseau des eaux usées et acheminés aux STEP, sur la base du mode de gestion japonais des effluents liquides. L'étude montre également que peu de nano-SiO₂ et nano-TiO₂ contenus dans les peintures sont actuellement émis lors de la durée de vie des bâtiments.

D'autres études se sont focalisées sur les rejets des NMM des peintures et revêtements soumis essentiellement aux lumières UV. Elles sont répertoriées dans le tableau de synthèse sur les rejets des NMM dans des matrices soumises aux conditions atmosphériques issues de Froggett *et al.* (2014).

Les publications ont également référencé le nano-CeO₂ pour son utilisation comme additif dans les carburants, même si son émission dans les eaux usées peut être négligée par rapport aux émissions atmosphériques et dans les sols (Gottschalk *et al.*, 2013).

Polesel *et al.* (2018) présentent les eaux de pluie comme une source de NMM métalliques issus du trafic routier et des dépôts atmosphériques.

Les rejets de NMM des pneus dû à l'abrasion sur la route sont également une source de NMM dans les STEP via les eaux de pluie (Wohlleben *et al.*, 2016).

2.3.2.2 NMM venant des effluents urbains

Brar *et al.* (2010) dénoncent une « nano-pollution » des effluents liquides causée par les activités de la vie quotidienne. Les émissions de NMM dans les eaux usées viendraient notamment :

- des produits de soin et cosmétiques (déodorants, gels douches, crèmes, crème solaire, parfum, dentifrice, etc.) (Brar *et al.*, 2010) ;
- de produits d'entretien (lessives, adoucissants, nettoyeur de vitres, etc.) (Brar *et al.*, 2010) ;
- des textiles lors du lavage (Kaegi *et al.*, 2013) ;
- de l'alimentation et des médicaments ingérés (Nowack *et al.*, 2016).

Les produits de soin et cosmétiques

Les NMM en suspension dans des liquides, comme les crèmes solaires et les cosmétiques sont relâchés rapidement lors du contact avec de l'eau (Gottschalk et Nowack, 2011).

Les crèmes solaires (dans lesquelles le TiO₂ est beaucoup utilisé), les déodorants, les dentifrices et autres cosmétiques contenant des NP sont directement appliqués sur la peau et se retrouvent dans

les eaux usées lors de la douche. Kim *et al.* (2014) reportent le rejet de TiO₂ et de ZnO des crèmes solaires dans les eaux usées. Les produits d'hygiène et de soin contenant le plus de nano-TiO₂ sont les dentifrices et les crèmes solaires (Weir *et al.* 2012). Botta *et al.* (2011), Gondikas *et al.* (2014) et Holbrook *et al.* (2013) ont étudié le rejet de nano-TiO₂ issu des crèmes solaires dans les eaux (respectivement par modélisation et par mesure dans les eaux de surface d'un lac et dans une piscine).

Dans le « *Catalogue of nanomaterials used in cosmetic products placed on the EU market* », sont dénombrés au moins une quarantaine de types de NMM utilisés principalement comme filtre UV et colorant.

Pour rappel, au sein de l'UE, en 2018 sont autorisés dans le Règlement Cosmétique 5 substances sous forme nanoparticulaire pour les filtres UV, colorants et conservateurs :

- Filtres UV : tris-biphenyl triazine, dioxyde de titane, oxyde de zinc¹⁹ et le MBBT²⁰ (methylene bis-benzotriazolyl tetramethylbutylphenol) ;
- Colorant : noir de carbone (DGCCRF, 2018).

Pour les autres usages, les NMM sont évalués, au cas par cas, par la Commission Européenne, 6 mois avant la mise sur le marché du produit.

Keller *et al.* (2013) reportent la présence de nano-ZnO, de nano-TiO₂, de nano-oxydes d'aluminium, de nano-oxydes de fer, de nano-argiles, de nano-ag et de nano-Cu au sein de produits cosmétiques (données issues de la BdD Future Markets).

Le graphique ci-dessous présente les NMM dans les cosmétiques à partir de l'inventaire du PEN (Raj *et al.*, 2012).

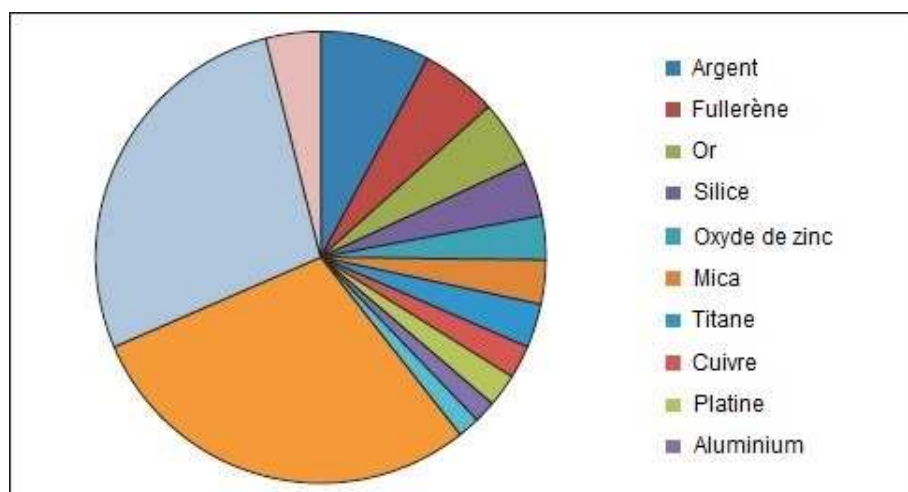


Figure 36. Répartition des NMM utilisés dans les produits cosmétiques à partir de la BdD PEN (Raj *et al.*, 2012)

Les textiles






Les **textiles** apportent des NMM dans les effluents liquides : le lavage des textiles provoque la libération des NMM. Le rejet des NMM (le type et la quantité de rejet) des textiles dépend de :

- la manière dont ils sont incorporés dans le textile (cf. le tableau ci-dessous expliquant les différents modes d'intégration communs des NMM aux textiles) ;

¹⁹ Depuis 2016 via Règlement (UE) 2016/621 de la Commission du 21 avril 2016 modifiant l'annexe VI (filtres anti-UV) du règlement (CE) n° 1223/2009 du Parlement européen et du Conseil relatif aux produits cosmétiques.

²⁰ Depuis juin 2018 via le Règlement 2018/885 du 20 juin 2018, publié au Journal officiel de l'Union européenne le 21 juin, modifiant l'Annexe VI (filtres anti-UV) du Règlement (CE) n° 1223/2009 du Parlement européen et du Conseil relatif aux produits cosmétiques, pour y insérer MBBT sous sa forme nanoparticulaire.

Tableau 18. Modes d'incorporation des NMM dans les textiles (adapté de Umweltdundesamt, 2013).

NMM intégrés aux textiles	Textiles nanostructurés
 <p>Dans le noyau ou dans la gaine de la fibre</p>	 <p>Nano-fibres (diamètre nanométrique)</p>
 <p>Sur la fibre ou dans le revêtement</p>	 <p>Nano-couches sur la fibre</p>  <p>Nanopores (dans la fibre ou le revêtement)</p>

- de son utilisation (nombre de lavages, exposition à la sueur, mode de stockage, etc.)
- du type de textiles et de la force de lien entre les NMM et les fibres (Umweltbundesamt, 2013).

Les NMM utilisés dans les textiles sont principalement (Almeida et Ramos, 2013 et Umweltbundesamt, 2013) :

- le nano-Ag (pour les propriétés antibactériennes et la conductivité électrique) ;
- le nano-TiO₂ (pour la protection UV, les propriétés antibactériennes, pour la répulsion à l'eau et à la saleté) ;
- le nano-ZnO (pour la protection UV, les propriétés antibactériennes, la résistance à l'abrasion et l'auto-nettoyage) ;
- le nano-SiO₂ (pour la répulsion à l'eau et à la saleté, la résistance à l'abrasion, la résistance, et l'amélioration de la coloration) ;
- le nano-Al₂O₃ (pour la résistance à l'abrasion et le retardateur de flamme) ;
- les nano-argiles (pour la résistance à l'abrasion, le retardateur de flamme, et les supports pour les ingrédients actifs) ;
- les NTC (pour la conductivité électrique, l'augmentation de la résistance, l'auto-nettoyage, la répulsion à l'eau et à la saleté, la résistance au feu, les propriétés thermiques, la résistance à l'abrasion) ;

On peut aussi citer l'utilisation sous forme nanométrique dans les textiles : du noir de carbone, du cuivre, du polypyrrol, du polyaniline, du polybutyl acrylate, etc. (Umweltbundesamt, 2013) de nano-CaCO₃, du charbon de bambou et de nano-or (Caballero-Guzmann et Nowack, 2016).

Les études sur les rejets des NMM des textiles lors du cycle de vie (du processus de lavage notamment) concernent principalement les textiles avec du nano-Ag (Pasricha *et al.*, 2013 ; Mitrano *et al.*, 2014). Il existe également quelques études pour le nano-TiO₂ (Windler *et al.*, 2012).

La littérature montre que le premier lavage et le rinçage des textiles contenant du nano-Ag peut provoquer le **relargage de 0,5 à 35 % de la concentration initiale en argent, dont des rejets sous forme nanoparticulaire** (Koivisto *et al.*, 2017), même si certains fabricants assurent plus de 50 lavages sans rejets (Umweltdundesamt, 2013).

Benn et Westerhoff (2008) ont réalisé une étude sur des chaussettes contenant du nano-Ag. Ils reportent de fortes pertes d'Ag des tissus sans préciser la forme de ces rejets (ionique ou sous forme NP). Pasricha *et al.* (2013) observent les rejets de 3 différents types de textiles avec nano-Ag (coton,

laine et nylon), et montrent 12 – 14 et 24 % de rejets d'Ag total respectivement après 3 lavages. Les rejets sont principalement sous forme ionique. Au-delà de 5 lavages, ils mesurent le rejet de colloïdes d'argent ayant des diamètres de 8 à 20 nm, plus larges que les NP initiales, probablement dû à une agglomération. Les rejets sont donc sous forme ionique (principalement), et également sous forme de nanométrique, de NP ou de NP agglomérés de diamètre nanométrique, après un certain nombre de cycle de lavage.

Impelliteri *et al.* (2009) montrent qu'en présence de lessive, une grande proportion des nano-Ag, après dissolution sont convertis en AgCl, via une étape d'oxydation.

Mitrano *et al.* (2014) ont étudié le devenir des molécules d'argent lors du lavage à la machine des textiles étant traités avec de l'argent sous forme nano et sous forme « conventionnelle » (c'est-à-dire sous forme de chlorure d'argent et de zéolithe d'argent). Ils ont réalisé des mesures après passage dans une machine à laver à 40°C et avec une lessive classique. Ils ont découvert que les textiles ayant été traités avec de l'argent non nano rejettent plus d'argent (34 % de rejet pour les textiles conventionnels et 10 % pour les textiles traités avec nano-Ag) et plus d'argent sous forme nanoparticulaire, que les vêtements qui utilisent des traitements avec des nano-Ag. Les vêtements, avec du nano-Ag incorporé directement dans la fibre textile (contrairement à ceux traités en surface) rejettent moins d'argent lors du lavage. La forme principale de rejet est la forme ionique. De nombreuses autres forme de l'Ag ont été retrouvées : des particules d'AgCl et d'Ag/S ont été détectées. Globalement, les textiles traités avec de l'argent (quelle que soit la forme) sont source de nano-argent dans les eaux de lavage des machines à laver (Mitrano *et al.*, 2014).

Le graphique ci-dessous illustre les résultats de Mitrano *et al.* (2014) et montrent qu'une proportion et une quantité plus importante de rejet sous forme nano a lieu pendant le lavage pour les textiles traités à l'argent de manière conventionnelle (i.e. non nano).

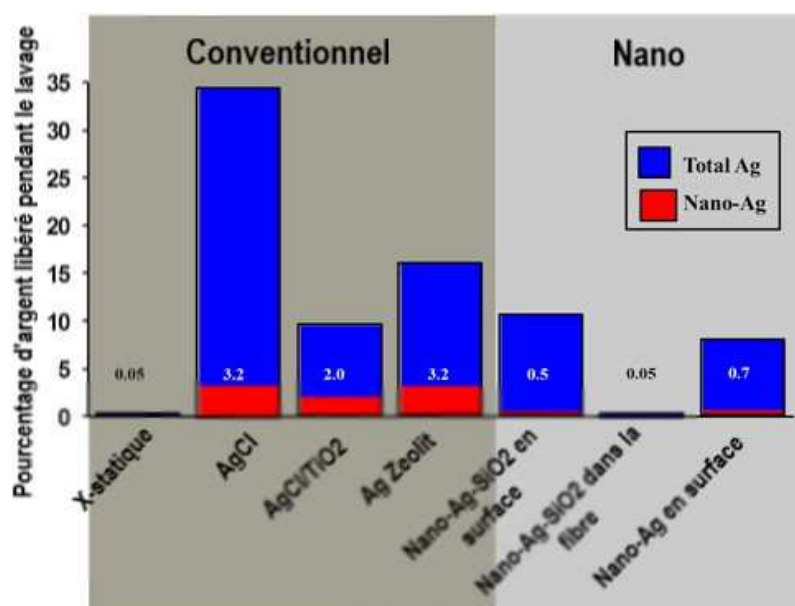


Figure 37. Pourcentage de revêtement d'argent émis lors d'un cycle de lavage et le pourcentage de nanoparticules (Nanowerk, 2014)

Lorenz *et al.* (2012) ont réalisé une reconstitution des lavages pour 8 textiles avec nano-Ag. En analysant les rejets, ils mesurent 14,8 à 23,5 % de rejets par rapport aux concentrations initiales de nano-Ag. 80 % des rejets sont sous forme de particules supérieures à 0,45 µm donc plus sous forme nanoparticulaire. Ils observent des agglomérats de AgCl et des sels complexes (Si/Ti-Ag/Cl/TiO₂) ou des agglomérats de particules d'argent métalliques. Ils ont peu observé de rejets sous forme ionique et pas sous forme nanoparticulaire.

Les rejets dépendent du type de lessive utilisée. Geranio *et al.* (2009) concluent que lors du lavage de textiles contenant du nano-Ag, à haut pH (=10) et en présence d'un oxydant, l'argent ionique et des particules < 450 nm sont rejetés. *A contrario*, lors du lavage avec lessive et sans produits de

blanchiment : peu d'argent sous forme ionique est observé et les rejets sont globalement supérieurs à 450 nm (Part *et al.* 2018).

Les conditions de stockage peuvent également influencer le type de rejet. Dans un environnement riche en sulfure et en fonction des conditions de stockage des textiles et des procédés de fabrication, on observe une oxydation du nano-argent en Ag⁺ et la précipitation de Ag⁺ en Ag₂S stable thermodynamiquement (OCDE, 2015).

Koivisto *et al.* (2017) concluent que le nano-argent des textiles est relargué dans les eaux usées principalement sous forme ionique et sous forme précipitée avec le Cl (AgCl) et associé avec d'autres molécules comme le S, Si et O mais aussi en tant que nanoparticules d'argent, en fonction des conditions de lavage (pH, présence de tensio-actifs, contact avec de la sueur, etc.).

Pour le TiO₂, les données de la littérature montrent que le premier lavage et rinçage des textiles avec des nano-TiO₂ provoque un rejet de 0,01 à 3,4 % des concentrations initiales de Ti, sous forme de particules agglomérées de TiO₂ avec des tailles variant de 60 nm à 450 nm de diamètre (Koivisto *et al.*, 2017).

Windler *et al.* (2012) ont étudié les rejets issus de 6 différents textiles contenant des nano-TiO₂ incorporés directement à la fibre textile, pour les usages microbiens et pour protection aux UV. Au premier cycle de lavage, le textile anti-microbien a relâché plus de Ti que les autres textiles (3,4 % de la masse du Ti total pour le premier et entre 0,01 et 0,06 % en masse pour les autres textiles). Après une dizaine de lavages, les particules de TiO₂ relâchées mesurées ont une taille comprise entre 60 et 350 nm et forment des petits agrégats d'une vingtaine de particules. Ils concluent que les textiles fonctionnels rejettent des particules de TiO₂ mais que ces rejets sont faibles et que la plupart ne sont pas à l'échelle nanoparticulaire.

Nowack *et al.* (2013) reportent une étude de Goncalves *et al.* (2012) sur le rejet de NTC dans du coton et du polyester. Les résultats trouvés pour d'autres NMM ne peuvent pas être appliqués aux NTC car les NMM n'ont pas tous les mêmes propriétés donc pas les mêmes comportements. Les NTC sont généralement incorporés à la fibre directement (pour la rendre plus résistante) donc seraient moins sujet aux rejets que les NMM incorporés comme revêtement. Les produits pour laver le linge contiennent des tensio-actifs qui stabilisent les NTC en suspension.

La présence de nombreuses formes d'espèces de NMM ajoutés aux textiles ainsi que la multitude de revêtements dans lesquels ils sont appliqués pour faciliter leur dispersion (polymères, citrate ou polysaccharides par exemple), le type de lessive et de lavage utilisé rend difficile de prédire la quantité, la forme et le type des rejets issus de ces textiles (Part *et al.*, 2018). De plus, seuls les rejets dans les eaux usées de nano-Ag et nano-TiO₂ ont été étudiés jusqu'ici. Les mesures de nanoparticules sont par ailleurs encore difficiles à réaliser.

Le tableau suivant résume les différents rejets associés aux NMM dans les textiles.

Tableau 19. Rejets des textiles contenant des NMM (adapté de Froggett *et al.*, 2014 et Caballero-Guzmann et Nowack, 2016)

NMM étudié		Matrice Textiles / Tissus	Débris libérés à l'échelle nanométrique				Autres particules détectées	Citation
Ag	TiO ₂		Aggloméré	Formes ioniques	NMM dans la matrice	NMM seul		
X		X		X		X	Benn et Westerhöf, 2008	
X		X		X	X		dépend du pH et de la présence d'agent de blanchiment et de lessive	Geranio et al 2009
		X		X			AgCl	Impellitteri et al. 2009
X		X		X				Benn et al 2010
X		X		X		X		Farkas et al. 2011
X	X	X	X		X			Windler et al 2012
X		X		X		X	AgCl et agglomérats (Si/Ti-AgCl/TiO ₂)	Lorenz et al 2012
X		X	X	X				Pasricha et al 2013
X		X		X				Lombi et al. 2014
X		X		X		X	AgCl Ag/S	Mitrano et al. 2014

Les graphiques suivants présentent les NMM étudiés pour les rejets des textiles et le mode de rejet associé.

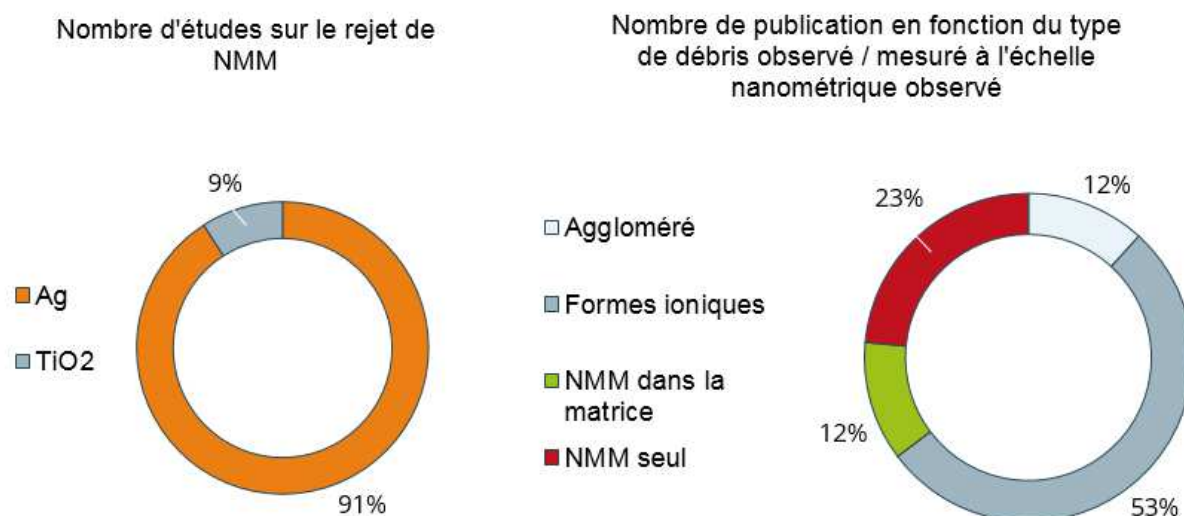


Figure 38. Nombre d'études sur les rejets des textiles contenant des NMM (issu de Froggett et al. 2014 et adapté avec les données des sources et de Caballero-Guzmann et Nowack 2016).

Les médicaments et les aliments ingérés

Les nanoparticules peuvent être présents dans les aliments sous la forme d'additifs, de nano-textures, d'ingrédients en nano-encapsulation. Les colorants susceptibles d'être employés sous forme de NMM sont par exemple : le carbonate de calcium (E170) (colorant de surface blanc), le dioxyde de titane (E171), l'oxyde de fer (E 172) (colorant rouge, jaune ou noir) (60 Millions de consommateurs, 2015). Weir *et al.* (2012) considèrent que les aliments contenant le plus de nano-TiO₂ sont les sucreries et les chewing-gums. Nowack *et al.* (2016) considèrent que le potentiel de relargage des NMM issus des aliments est de 100 % dans les eaux usées, sans pour autant préciser la forme de relargage.

Au cours de l'ingestion, le nano-ZnO est transféré sous forme ionique à travers le système gastrointestinal et est donc relargué en tant qu'ions dans les eaux usées.

Autres articles de la vie quotidienne

Grâce à ses propriétés antibactériennes, le nano-Ag est incorporé dans de nombreux produits de la vie quotidienne comme les peintures, les bandages, les contenants alimentaires, les emballages alimentaires etc. Hou *et al.* (2012) reportent que 20 % des produits qui sont commercialisés comme contenant des NMM, sont composés de nano-Ag. L'utilisation grandissante des produits contenant des nano-Ag provoque très probablement des rejets dans les eaux usées.

Caballero-Guzmann et Nowack (2016) reportent la présence de NMM (Ag, Ba, Bi, CaCO₃, Fe₂O₃, graphite, hydroxyde de fer, Silice, TiO₂, ZnO, pigments inorganiques nano) dans les emballages plastiques et d'autres objets en contact avec les aliments (sacs de congélation, les sacs pour le lait maternelle, les bouteilles de lait pour bébé, les coupes, les sandales, les jouets pour enfant etc.).

Cependant, Nowack *et al.* (2016) considèrent un faible potentiel de relargage des NMM issus des emballages alimentaires dans les eaux usées.

D'autres objets de la vie quotidienne d'hygiène peuvent également contenir des NMM, comme les brosses à dents (Mackevica *et al.* 2017). Les chercheurs (Mackevica *et al.*, 2017) ont testé deux types de brosses à dents listées dans la nanodatabase comme contenant des nano-Ag pour ses propriétés antibactériennes. Ils ont réalisé une expérience en immergeant et en abrasant dans l'eau du robinet les brosses à dents pendant 24 heures. Les rejets moyens de NMM sont compris entre 42 et 47 nm. Les rejets maximums d'Ag totaux (sous forme ionique et les nano-Ag) étaient de 10,2 ng par brosse à dent.

Polesel *et al.* (2018) ont observé un pic de présence de Ti dans les effluents le matin dans une STEP en Norvège, ce qui correspond à un apport des foyers, qui pourraient potentiellement contenir du nano-TiO₂. Cette étude a analysé les apports de la journée pour retracer de manière expérimentale et mathématique la tendance des rejets des NMM dans les effluents liquides en entrée de STEP. Les rejets ponctuels (notamment d'Ag) ont été associés avec des rejets industriels.

Le tableau ci-dessous résume objets principaux de la vie quotidienne source de NMM dans les eaux urbaines et de pluie (adapté de Zhang *et al.*, 2015).

Tableau 20. Type de NMM et objets de la vie quotidienne dont ils sont issus potentiellement relargués dans les eaux urbaines et pluviales (adapté de Zhang *et al.*, 2015).

Produit	NMM	Type de matrice contenant les NMM	Lieu de rejet	% de rejet de la matrice initiale
Crème solaire	TiO ₂ , ZnO	en suspension dans le liquide	Évacuation des eaux usées urbaines	90
Crème de jour	Pt			95
Gel nettoyant visage	nano-Acide hyaluronique			0
Gel nettoyant visage	MnO ₂			100
Crème de jour	Au, TiO ₂			95
Masque de jour	Pt			95
Crème de jour	nano-capsules			0
Eyeliner	Oxydes de fer			10
Fond de teint	Al ₂ O ₃			30
Fond de teint	ZnO			30
Dentifrice	TiO ₂			100
Brosse à dent	Ag, Au	à la surface	Rejets si abrasion et immersion	
Lotion pour le corps	TiO ₂	en suspension dans le liquide	Évacuation des eaux usées urbaines	100
Spray pour la douche	SiO ₂			80
Gel douche	ZnO, TiO ₂			100
Shampooing	TiO ₂			100
Nourriture : boissons, pâtes instantanées, snacks, bonbons	ZnO, SiO ₂			60
Boisson	ZnO			0
Détergents pour nettoyage	TiO ₂ , Ag, Ti			100
Vêtements (chaussettes, T-shirt,...)	Ag	à la surface / incorporés aux fibres	0 – 23 (Lorenz <i>et al.</i> , 2012)	
Machine à laver	Ag	à la surface	100	
Pneu	SiO ₂ , noir de carbone	en suspension dans le liquide	Évacuation des eaux de pluie	70
Peinture et revêtements	TiO ₂ , Ag et SiO ₂			30 % (nano-Ag, Kaegi <i>et al.</i> , 2010a) 2,3 % (nano SiO ₂ , Al-Kattan <i>et al.</i> , 2014)
Produit pour lustrer les voitures	Céramique, TiO ₂	en suspension dans le liquide	100	
Ciments et bétons	SiO ₂ , TiO ₂	en suspension dans le solide	Évacuation des eaux de pluie	1,8 % (nano-SiO ₂ , Zuin <i>et al.</i> , 2014)
Routes	nano-Al ₂ O ₃ , noir de carbone, nano-SiO ₂ et nano-TiO ₂			25 – 50 %

2.3.2.3 NMM dans les effluents industriels

Lors de la production industrielle de produits dans lesquels les NMM sont introduits ou utilisant la nanotechnologie, le rejet de NMM peut avoir lieu dans les différentes matrices dont notamment dans les effluents liquides industriels (eaux de lavage, eaux utilisées pour la coupe etc.).

Wang *et al.* (2017a) reportent que des **NMM d'oxydes métalliques** (ZnO, SiO₂, TiO₂, CuO, NiO) peuvent se retrouver dans les effluents industriels entrant dans les STEP :

- Les **nano-NiO** sont utilisés dans les batteries lithium ion, les diodes, comme catalyseur et comme additif pour carburant (Wang *et al.* 2017b).

- Les **nano-CuO** sont utilisés dans les détecteurs de gaz, dans les traitements de préservation du bois, dans les batteries, les catalyseurs, les revêtements antisalissures, dans les revêtements des plastiques et des métaux et sont rejetés dans les eaux usées industrielles (Wang *et al.*, 2017a).

- Le **nano-TiO₂** est utilisé dans l'industrie (agroalimentaire, cosmétique, pour la production de peinture, dans le secteur de l'énergie pour la fabrication des panneaux solaires). Le nano-TiO₂ est utilisé en tant que colorant (opacifiant blanc) et pour ses propriétés photocatalytiques (Hischier *et al.*, 2017), qui font de lui le semi-conducteur photocatalytique le plus employé (Demirel *et al.*, 2015). Comme montre d'autres publications, (Weir *et al.* 2012) la plupart des pigments sont sous forme nanométriques. Donc le pigment peut être une grande source de nano-TiO₂.

- Le **nano-CeO₂** est inclus dans de nombreux produits de consommation, comme les catalyseurs automobiles, les céramiques, les carburants etc. dans l'industrie des semi-conducteurs, les NP de CeO₂ sont utilisés comme abrasifs dans le polissage chimico-mécanique de semi-conducteurs. Les boues de polissage chimico-mécanique sont une source de NP d'oxydes inorganiques, dont les nano-CeO₂ (Barton *et al.*, 2015). Le nano-CeO₂ est également utilisé dans les médicaments et comme filtre UV dans les cosmétiques (Demirel *et al.*, 2015).

- Le **nano-Al₂O₃** est utilisé lors de la production des batteries, dans les articles de protection au feu, dans les métaux et les biosorbants (Demirel *et al.*, 2015).

- Le **nano-SiO₂** est utilisé dans la fabrication des verres résistants au feu, des protections UV, des céramiques, des composants électroniques, des produits pharmaceutiques, etc. (Demirel *et al.*, 2015).

Le devenir de ces nano-oxydes métalliques est étudié dans la littérature. Cependant, on peut citer d'autres NMM qui pourraient potentiellement se trouver dans les effluents liquides industriels via les eaux de lavage et les process qui utilisent beaucoup d'eau, comme par exemple l'industrie de la papeterie ou le recyclage du papier. Les **NMM carbonés** comme les **NMM de graphène** (oxydes de graphène, graphène multicouches, nanotube de carbone mono-paroi ou multi-parois etc.) sont utilisés dans l'industrie électronique pour la production de disques durs, de supercondensateurs, écrans flexibles, des panneaux solaires, des capteurs, etc. Ils peuvent également être présents dans les effluents industriels (Suarez-Iglesias *et al.*, 2017).

Les **nano-composites** sont également largement utilisés dans l'industrie.

Le **nano-calcium carbonate** est utilisé dans la papeterie principalement (90 % de l'utilisation en Europe) et dans les peintures, les revêtements, les enduits (3 % de l'utilisation) (Broomfield *et al.*, 2016).

Effluents issus du traitement des déchets

Comme vu dans les chapitres précédents sur les autres filières, de nombreux NMM sont acheminés dans les STEP via les effluents, lixiviats, eaux de lavages des processus divers de traitement de déchets.

2.3.2.4 Quantification des flux de NMM dans les effluents des STEP

Plusieurs chercheurs ont mesuré ou modélisé la présence et la concentration de divers NMM dans les effluents entrant dans les STEP.

2.3.2.4.1 Concentrations mesurées dans les effluents

Des mesures de quantification des flux de NMM dans les effluents ont été réalisées en entrée de STEP réelles, issues de différents pays (USA, Norvège, Chine etc.), et dont les types d'intrants varient significativement (proportion eaux industrielles/eaux urbaines, présence d'eau de ruissellement admise etc.). Ces quantifications se concentrent principalement sur les NMM d'oxydes métalliques (notamment le nano- TiO_2 et le nano-Ag) ; d'autres comme les NMM carbonés sont peu mesurés (Suárez-Iglesias *et al.*, 2017).

Les techniques de mesures des NMM dans les matrices complexes que sont les effluents liquides en entrée de STEP sont complexes et nombreuses. La mesure des NMM nécessite des prétraitements, par suite de la prise d'échantillon. L'identification et la quantification des NMM dans des eaux usées est difficile lorsque les échantillons contiennent beaucoup de matière organique, d'ions métalliques solubles. Choi *et al.* (2017) ont analysé les différentes techniques de mesures utilisées par les scientifiques.

Deux techniques sont principalement utilisées : la première nécessite d'utiliser des membranes pour la filtration alors que l'autre met en jeu un tensioactif ou un adsorbant pour capter les NMM, puis les séparent des eaux usées grâce à la centrifugation ou une résine d'échange d'ions (Wang et Chen, 2015). La technique qui fait intervenir la filtration permet d'obtenir la fraction de l'élément présent à la taille inférieure à 700 nm, 450 nm ou 200 nm composé de la fraction dissoute et colloïdale. Elle ne donne pas la part de taille inférieure à 100 nm comme l'indique la définition des NMM.

À noter la fraction de Ti ou d'Ag mesurée est variable en fonction de la méthodologie choisie : Kiser *et al.* (2009) ont mesuré la fraction de TiO_2 par filtration à 700 nm, Khosravi *et al.* (2012) présentent la proportion de Ti inférieure à 220 nm et à 100 nm pour Westerhoff *et al.* (2011). Même si les méthodes expérimentales de mesures ne sont pas totalement identiques, les valeurs trouvées au cours des différentes études sont concordantes.

La première étude de mesure des concentrations de nano- TiO_2 est réalisée par Kiser *et al.* (2008) sur les effluents de plusieurs STEP aux USA. Pour une des STEP étudiée spécifiquement, les effluents en entrée contenaient entre 100 et 3 000 μg Ti par litre d'effluent. La plupart des Ti plus grande que 0,7 μm représentaient la majorité des Ti dans les effluents en entrée des STEP. Les concentrations des effluents de plusieurs autres STEP testées, étaient comprises entre <5 et 15 $\mu\text{g/L}$ et le Ti était pratiquement présent sous une taille supérieure à 0,7 μm .

Westerhoff *et al.* (2009) ont mesuré la concentration de nano- TiO_2 dans une STEP en Arizona en utilisant en prétraitement la digestion acide suivi d'une analyse de l'élément Ti par spectroscopie d'émission à plasma inductif (ICP) et référencent une moyenne de 843 $\mu\text{g/l}$ de Ti total dans le flux entrant.

Li *et al.* (2013) ont quantifié les nano-Ag dans les flux entrants de 9 STEP en Allemagne avec la technique des résines-échangeurs ioniques et l'extraction au point trouble pour séparer les particules des espèces ioniques. La spectrométrie d'absorption atomique au four en graphite (GFAAS) leur a permis de quantifier le contenu en argent dans les particules. La charge maximale journalière est de 4,4 g(Ag)/jour.

Shi *et al.* (2016) ont réalisé des mesures des concentrations de Ti à l'entrée de 2 STEP en Chine. En distinguant les Ti de source naturelle et les Ti manufacturé, de source humaine, ils en déduisent que la grande majorité des Ti nanoparticulaire est de source manufacturée et la concentration est de l'ordre de 35 (entre 26,9 et 43,1) $\mu\text{g/L}$. Shi *et al.* (2016) ont utilisé le ratio Ti/Al pour différencier les nanoparticules de Ti issus des NMM et de ceux naturellement présents dans les solides en suspension des eaux usées. Dans les particules naturelles, la présence d'Al est beaucoup plus importante que celle de Ti.

Les études précédentes, de mesure du Ti nanométrique, obtiennent des résultats du même ordre de grandeur : Westerhoff *et al.* (2011) dans des STEP en Arizona (USA) mesurent des concentrations entre 1-25 $\mu\text{g/L}$ (fraction inférieure à 100 nm). En filtrant à 0,45 μm , Johnson *et al.* (2011b) mesurent

des concentrations de 3,2 à 47 µg/L. Khosravi *et al.*, (2012), sur des mesures au Canada, à Peterborough, à Saskatoon obtiennent 10 µg/L pour une filtration à 0,22 µm.

Polesel *et al.* (2018) ont étudié la concentration dans les effluents en entrée de 2 STEP en Norvège. Ils ont montré que la fraction inférieure à 700 nm de Ag et de Ti était faible par rapport à l'Ag et au Ti total. Pour la première fois, ils étudient et montrent qu'il existe une variation des apports de ces 2 NMM en fonction du jour de la nuit et du jour de la semaine.

La taille et la concentration des NMM carbonés sont généralement déterminé grâce à des méthodes chromatographiques comme la chromatographie liquide haute performance ou le fractionnement par couplage flux-force par flux croisés. L'extraction des NMM carbonés est moins compliquée que celle des NMM métalliques mais la présence de nombreuses matière organiques peut rendre les manipulations plus difficiles (Choi *et al.*, 2017).

Farré *et al.* (2010) ont analysé la présence de fullerènes C₆₀ et C₇₀ et également les N-méthylfullerolpyrrolidine C₆₀ dans les eaux usées de STEP de Catalogne, en Espagne. La moitié des échantillons analysés contenaient des fullerènes, dont 9 d'entre eux dans des concentrations de l'ordre du µg/l.

Hou *et al.* (2012) mettent en avant le fait que les concentrations réelles sont généralement négligeables, de l'ordre du ng/l ou du µg/l, comparé aux concentrations testées dans les expériences en laboratoire de l'ordre du mg/l.

Les méthodes de quantification des NMM dans les effluents liquides ont été développées. Néanmoins, ces méthodes ne sont pas efficaces lorsque les échantillons présentent une forte charge en matière organique ou que la concentration varie au sein de l'échantillon, ou que les NMM sont de composition complexe.

Le Tableau 21 représente les concentrations mesurées de NMM dans les eaux usées.

Tableau 21. Concentrations mesurées de NMM dans les eaux usées.

NMM	Commentaires	Concentration moyenne en µg/l	Valeur min intervalle en µg/l	Valeur max intervalle en µg/l	Sources
nano-TiO ₂	Fraction des Ti totaux		<5	15	Kiser <i>et al.</i> , 2008
nano-TiO ₂	Fraction des Ti totaux	843	10	10000	Westerhoff <i>et al.</i> , 2009
nano-TiO ₂	10 STEP Ti Totaux	321	181	1233	Westerhoff <i>et al.</i> , 2011
nano-TiO ₂	Canada	1,8	0,005	200	Khosravi <i>et al.</i> , 2012
C ₆₀	22 STEP en Catalogne (Espagne)		0,0005	19	Farré <i>et al.</i> , 2010
C ₇₀	22 STEP en Catalogne (Espagne)		0,181	1,7	Farré <i>et al.</i> , 2010
N-méthylfullero-pyrrolidine C ₆₀	22 STEP en Catalogne (Espagne)		0,06	66	Farré <i>et al.</i> , 2010
nano-Ag	STEP Gaobeidian, Beijing, Chine - argent dissout et nano-Ag < 5 nm	2,49			Liu <i>et al.</i> , 2009
nano-Ag	STEP de Qinghe, Beijing Chine	en 2009 pas de nano-Ag détecté			Chao <i>et al.</i> , 2011
nano-Ag	9 STEP en Allemagne	< 1,5	0,06	1,5	Li <i>et al.</i> , 2013
nano-Ag	1 STEP en Allemagne	0,371			Hartmann & Schuster, 2013
nano-Ag	9 STEP en GB - argent colloïdal (2 nm à 450 nm)	0,012	0,0021	0,027	Johnson <i>et al.</i> , 2014
nano-Ag	9 STEP en GB - argent total	3,322	0,117	14,852	Johnson <i>et al.</i> , 2011a
nano-Ag	Canada - Méthode de calibration de standard external	0,38			Hoque <i>et al.</i> , 2012
nano-Ag	Canada - Méthode de calibration de standard additions	1,9			Hoque <i>et al.</i> , 2012
nano-Ag	Canada - Méthode frit inlet	2,16			Hoque <i>et al.</i> , 2012
nano-Ag	STEP Boulder, Colorado USA - 0,52 pour l'argent dissout	0,2			Mitrano <i>et al.</i> , 2012

2.3.2.4.2 Concentrations prédites dans les effluents

Afin de compléter de valider les mesures de la concentration des NMM dans les effluents liquides, de certaines études ont prédit par modélisation, la concentration des NMM dans les différents médias, dont les eaux usées en entrée de STEP.

Lazavera et Keller (2014) ont estimé pour une STEP en Californie la masse annuelle de NMM entrant dans les STEP via les effluents liquides (Keller et Lazareva, 2014). Leurs résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 22. Masse annuelle en entrée de STEP en Californie (Lazavera et Keller, 2014).

NMM	Californie Estimation haute (Tonnes/an)	Californie Estimation basse (Tonnes/an)
Ag	1,3	0,05
Al ₂ O ₃	52	1,4
CeO ₂	7,7	0,09
NTC	1,7	0,02
Cu	0,2	0,00
Fe et FeOx	82	3,1
Nano-argiles	9,8	0,53
SiO ₂	53	0,63
TiO ₂	280	19
ZnO	71	4,6

Concernant le nano-ZnO, plusieurs études ont estimé la quantité de nano-ZnO arrivée dans les STEP qui s'avère être entre 0,45 et 8,19 g/personne/an pour les villes avec une forte population et un haut index de développement ajusté aux inégalités (Lazareva et Keller 2014).

2.3.2.5 L'utilisation des NMM dans les process des STEP

Les NMM peuvent être utilisés en STEP comme traitement pour éliminer les polluants (Brar *et al.*, 2010). Ceci constitue une source supplémentaire de leur présence en STEP.

Les nanotechnologies sont utilisées dans l'épuration des effluents liquides. Les NMM peuvent être utilisés tels quels grâce à leurs propriétés d'adsorption, de détection, d'élimination des polluants. Ils peuvent également être incorporés dans des processus existants afin d'améliorer leurs performances (Anjum *et al.*, 2016).

Anjum *et al.* (2016) ont répertorié 3 principales catégories de NMM utilisés dans l'assainissement des eaux usées : les **nano-adsorbants**, les **nano-catalyseurs** et les **nano-membranes**. Les NMM sont également utilisés comme désinfectant dans les systèmes de traitement des effluents liquides (Zhang Y. *et al.*, 2016).

2.3.2.5.1 Les nano-adsorbants

Les nano-adsorbants (nano-métaux ou nano-oxydes métalliques, NTC, graphènes et nano-composites) offrent une grande surface spécifique, une haute réactivité, une cinétique rapide, et des affinités spécifiques pour certains polluants (Zhang Y. *et al.*, 2016). Les nano-adsorbants permettent d'éliminer les métaux lourds des effluents liquides (Anjum *et al.*, 2016). Les NMM les plus utilisés comme nano-adsorbants sont les NTC et les nano-oxydes métalliques pour l'élimination des métaux lourds d'une solution aqueuse. De nombreux NMM magnétiques sont utilisés pour l'élimination du Cr(VI) des eaux usées, avec des capacités d'adsorption excellentes (Brar *et al.*, 2010). Zhang Y. *et al.* (2016) reportent l'utilisation de NMM à base de graphène pour adsorber les polluants anioniques, et les ions métalliques.

Le tableau suivant présente des exemples de nano-adsorbants utilisés et leurs cibles.

Tableau 23. Type de nano-adsorbants (d'après Prachi et al., 2013)

Nano adsorbants	Spécialisation / Traitement
Nano-sorbants à base de carbone	Eau contenant des ions Nickel (Ni ²⁺) (Surface spécifique élevée, excellente résistance chimique, résistance mécanique et bonne capacité d'adsorption).
Captymmer TM	Contaminants macromolécules ramifiés formant des microparticules globulaires (Perchlorate, nitrate, bromure et uranium).
Nano sorbants polymérique régénérable	Divers contaminants organique et inorganique dans les eaux usées.
Nano argile	Hydrocarbures, colorants et phosphore.
Carbo-fer	Le charbon actif pour la sorption tandis que le fer élémentaire est réactif et peut réduire différents contaminants.
Nano réseaux	Les réseaux tri-dimensionnel complexe induit par le fer offrent une meilleure efficacité.
Nano-sorbants magnétiques	Élimination des polluants organiques.

La réutilisation et la régénération de ces NMM est encore un défi (Anjum *et al.* 2016). Des recherches ont eu lieu pour essayer de résoudre ce problème notamment pour l'oxyde de manganèse hydraté (Gupta *et al.*, 2015) et pour les NTC (Tang *et al.*, 2012 ; Tarigh et Shemirani, 2013).

2.3.2.5.2 La nanofiltration et les nano-membranes

La filtration membranaire permet d'obtenir une désinfection de qualité et nécessite peu d'espace. Des membranes nano-composites ont été développées pour introduire les propriétés des NMM aux membranes de filtration. Par rapport aux membranes classiques, ces membranes nano-composites permettent d'améliorer la stabilité thermique et mécanique, d'augmenter la porosité et l'hydrophilicité (Zhang Y. *et al.*, 2016).

Les nano-membranes servent entre autres à éliminer des métaux lourds et des colorants. De plus, pour réduire les phénomènes d'encrassement des membranes de filtration, les NMM comme le TiO₂ peuvent être incorporés pour augmenter l'hydrophilie des membranes et ainsi réduire leur encrassement et augmenter le débit à travers la membrane (Anjum *et al.*, 2016).

De plus les filtres sont améliorés avec l'ajout de nano-Ag et permettent d'améliorer la désinfection de l'eau. Les filtres en céramiques contenant des nano-Ag sont produits dans plus de 35 usines de 18 pays différents, à hauteur de 40 000 unités par mois (Froggett *et al.*, 2014).

Ren et Smith (2013) ont étudié le rejet de ces différents filtres en céramique dans les eaux usées. Ils montrent que les rejets de nano-ag sont faibles et dépendent du type de filtre.

Bielefeldt *et al.* (2013) ont analysé le rejet des filtres en céramique contenant des nano-Ag traversés par plusieurs types d'eau (pH, turbidité et matières en suspension différentes). Ils montrent que les rejets sont faibles sauf dans des conditions extrêmes : 20 % de perte de masse dans de l'eau pure ; 21 % de perte dans de l'eau avec une teneur organique totale de 15 mg/L ; 24 % de perte dans un pH de 4,8 ; 86 % de perte de masse en présence de NaOCl.

2.3.2.5.3 Les nano-catalyseurs

Les NMM peuvent également être efficaces pour les traitements ayant recours à des catalyseurs comme la photocatalyse, l'électro-catalyse et la catalyse de Fenton (Prachi *et al.*, 2013). La photocatalyse oxydative est un processus oxydatif avancé qui permet d'éliminer les traces de polluants et de microbes pathogènes des eaux traitées. Elle permet d'augmenter la biodégradabilité des composants non-biodégradables et dangereux et d'éliminer les composés organiques récalcitrants (Zhang Y. *et al.*, 2016)

Les nano-catalyseurs augmentent l'activité catalytique via une amélioration de la réaction et de la dégradation des polluants surfaciques. Les nano-catalyseurs souvent utilisés sont les NMM semi-conducteurs, les métaux de valence zéro, et les NMM bimétalliques pour la dégradation des composants comme les PCB, les pesticides organochlorés, les herbicides halogénés, les aromatiques nitro, les composés aliphatiques halogénés, les colorants azoïques, etc. (Prachi *et al.*, 2013).

Les NMM de fer sont très efficaces pour la transformation et la détoxification d'une grande variété de contaminants environnementaux comme les solvants chlorés organiques, les pesticides organochlorés, les polychloro biphenyls. Des NMM modifiés de fer, en tant que catalyseur et en tant que NMM « supportées », sont utilisés pour augmenter l'efficacité de l'assainissement (Brar *et al.* 2010). Zhang Y. *et al.* (2016) répertorient l'utilisation de nanoparticules de fer de valence zéro par injection comme une nanotechnologie couramment utilisée aux USA dans les stations de traitement des eaux.

L'oxyde de titane est également utilisé dans la dégradation photocatalytique de nombreux composants chlorés (Brar *et al.* 2010).

L'utilisation des nano-catalyseurs présente cependant encore certaines contraintes. Par exemple, l'activité photocatalytique peut être limitée par l'instabilité des nano-catalyseurs comme nano-AgBr, qui en cas de dispersion dans la solution ne peut pas être recyclé et réutilisé (Aujum *et al.* 2016).

• **Les autres applications :**

Les NMM sont également utilisés dans les processus de désinfection ((Prachi *et al.*, 2013 et Zhang Y. *et al.*, 2016). Plusieurs NMM ont des propriétés antimicrobiennes importantes : les nanoparticules de chitosan, les nano-Ag, les nano-TiO₂ et les NMM à base de carbone. Ils éliminent les micro-organismes en libérant des ions toxiques, comme l'Ag⁺, en endommageant la membrane cellulaire par contact direct, comme le nano-chitosan, en produisant des dérivés réactifs de l'oxygène, comme les nano-TiO₂ (Zhang Y. *et al.*, 2016).

Les NMM peuvent également être utiles dans la détection de micropolluants présents dans de faibles concentrations dans les eaux à composition complexe (Zhang Y. *et al.*, 2016). L'incorporation de NMM comme les NTC, les graphènes, les nano-Ag ou Or dans des détecteurs permettrait d'améliorer les propriétés optiques, électrochimiques et magnétiques.

Le schéma ci-dessous présente des exemples de nano-composites qui peuvent être utilisés dans le traitement des effluents liquides (Zhang Y. *et al.*, 2016).

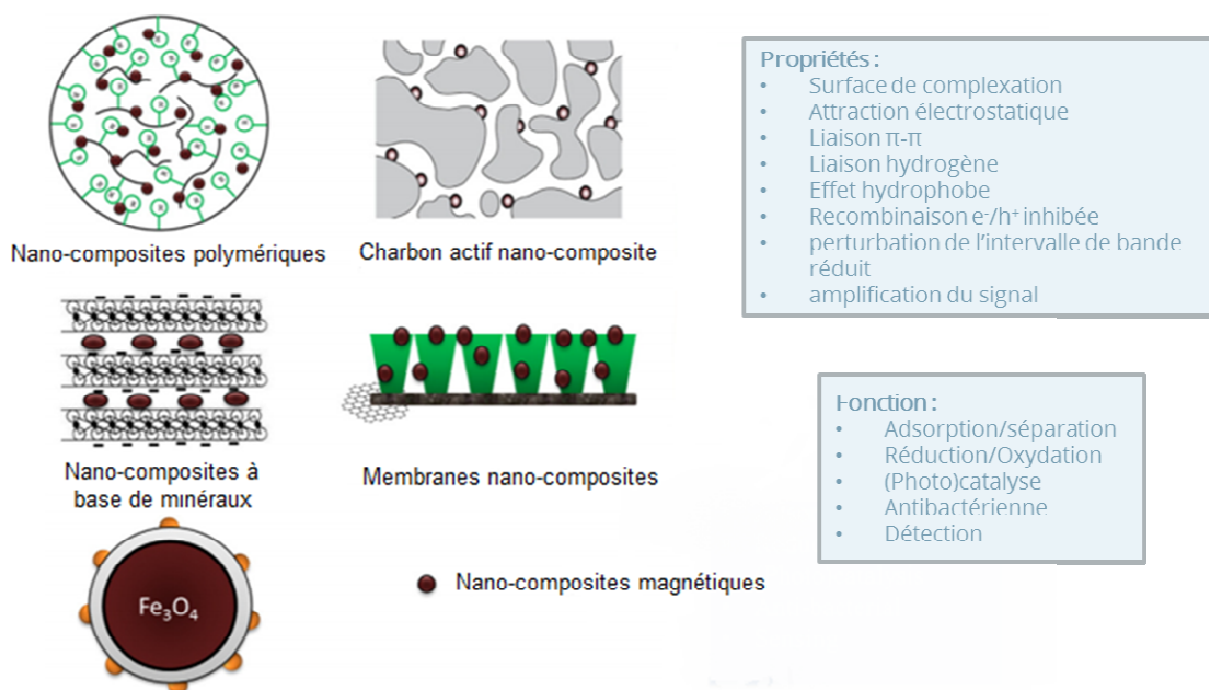


Figure 39. Nano composites pouvant être utilisé dans les processus des STEP (adapté de Zhang Z. *et al.*, 2016).

Le tableau ci-après résume les applications des NMM dans les traitements des eaux usées et les technologies associées.

Tableau 24. Applications des NMM dans les traitements des eaux usées (Qu et al. 2013).

Application	Exemple de NMM	Propriétés recherchées des NMM	Technologies
Nano-adsorption	NTC	Surface spécifique importante, sites d'adsorption importants et accessibles, réutilisation facile, surface chimique accordable.	Préconcentration/détection de polluants, adsorption de polluants récalcitrants.
	Nano-oxydes métalliques	Surface spécifique importante, beaucoup de sites d'adsorption, distance de diffusion intra-particules faible, compression sans modification importante de la surface spécifique, réutilisation facile, certains sont super-paramagnétiques.	Filtres très adsorbants, réacteur à suspension.
	Nanofibres avec structure en noyau/enveloppe (core-shell)	Surface adaptée à l'adsorption sélective, cœur réactif pour la dégradation, distance de diffusion interne courte.	Nano-adsorbants réactifs.
Membranes et processus membranaires	Nano-zéolites	Filtration moléculaire, hydrophilicité	Grande perméabilité des membranes nano-composites
	Nano-Ag	Spectre d'activité antimicrobienne large et important.	Membranes contre l'encrassement biologique (bio-fouling).
	NTC	Activité antimicrobienne Petit diamètre, stabilité mécanique et chimique forte.	Membranes contre l'encrassement biologique (bio-fouling).
	Nano-aquaporine	Haute perméabilité et sélectivité	Membranes aquaporine
	Nano-TiO ₂	Activité photo-catalytique, hydrophilicité et stabilité chimique forte	Membranes réactives, membranes nano-composites à haute performance
	Nano-magnétite	Superparamagnétique, surface accordable.	Osmoses
Nano-Photocatalyse	Nano-TiO ₂	Activité photo-catalytique dans les UV et possiblement dans la lumière visible, haute stabilité, coûts bas	Réacteurs photo-catalytique, système de désinfection
	Dérivés des fullerènes	Activité photo-catalytique dans les spectres de la lumière visible, et haute sélectivité	Réacteurs photo-catalytique, système de désinfection
Désinfection	Nano-ag	Fort et large spectre d'activité antimicrobienne, toxicité basse pour les humains, facilité d'emploi	Désinfection de l'eau, surface anti-encrassement biologique
	NTC	Activité antimicrobienne, forme de fibre, conductivité	Désinfection de l'eau, surface anti-encrassement biologique
	Nano-TiO ₂	DRO génération, DRO photo-catalytique, haute stabilité chimique, faible toxicité pour les humains et faible cout	Désinfection et décontamination complète
Détection et monitoring	Boîtes quantiques	Large spectre d'absorption, émission étroite, brillante et stable qui met à l'échelle la taille des particules et composés chimiques	Détection optique
	Nano-métaux nobles	Renforcé par résonance plasmonique de surface localisée, haute conductivité	Détection optique et électrochimique
	Nano-silice dopée avec des colorants fluorescents	Haute sensibilité et stabilité, chimie de silice riche pour conjugaison facilitée	Détection optique
	NTC	Grande superficie, force haut mécanique et stabilité chimique	Détection électrochimique, préconcentration d'échantillon
	Nanoparticules magnétiques	Chimie de surface adaptable, superparamagnétisme	Préconcentration d'échantillon et purification

L'utilisation des NMM dans les traitements des eaux usées est encore principalement à l'état de recherche et de projet, même si une multitude de publications sont référencées sur le sujet. De plus, l'utilisation des NMM comme les nanoparticules de fer de valence zéro semble controversée étant donné la difficulté de compréhension des processus physico-chimiques mis en jeu et en conséquence de connaissance de l'impact réel de ces NMM sur les populations bactériennes des STEP, sur la santé humaine et sur l'environnement (Sivry, 2015).

De nombreuses recherches ont été menées sur l'utilisation des NMM dans la remédiation des polluants dans les STEP. Cependant, la plupart des NMM répertoriés ne sont pas encore utilisés à

l'échelle industrielle. Il existe 3 freins principaux à l'utilisation de nanoparticules libres dans les STEP : les NMM ont tendance à s'agréger dans les systèmes fluidisés ou fixes, ce qui crée une diminution de la pression et une perte d'activité. Ensuite, il est encore difficile de séparer les NMM des eaux épurées en fin de traitement ce qui limite leur réutilisation et peut créer une pollution secondaire. Enfin, le comportement des NMM dans les STEP n'est pas encore totalement compris et l'impact sur la santé humaine et sur l'environnement est une grande préoccupation (Zhang Y. *et al.*, 2016). Pour limiter ces problèmes, Zhang Y. *et al.* (2016) proposent l'utilisation de nano-composites (matériaux solides de plusieurs phases, comme des médias poreux, des colloïdes, des gels et des copolymères). Ces NMM couplent les propriétés des matériaux dans lesquels ils sont intégrés et les leurs. Comparés à des NMM seuls, la performance et l'utilisation est optimisée en termes de dispersion, de stabilité et de recyclabilité.

2.3.2.6 Conclusion du paragraphe sur les sources de NMM dans les eaux usées

Les sources de NMM dans les eaux usées sont issues de l'activité industrielle, des produits de la vie quotidienne, des eaux de pluie et des processus de traitement des déchets. Les NMM peuvent être seuls, agglomérés ou encore intégrés à la matrice à laquelle ils sont incorporés à l'origine. Ils peuvent également avoir subi des transformations lors de l'entrée dans les STEP, à cause du vieillissement des matrices dans lesquels ils ont incorporés (oxydation, rejets au sein de la matrice, ...) ou au contact des eaux usées (dissolution, agglomération, sulfuration...). À l'entrée en STEP (industrielle, mixte ou urbaine), les NMM sont donc présents dans de multiples formes, sous de multiples états et sont d'une grande diversité. La quantification et qualification de ces flux est actuellement difficile à évaluer. Des scientifiques ont modélisé ou mesuré ces concentrations pour estimer la charge des STEP, à l'échelle de pays ou pour des STEP ciblées. Certains NMM comme les NMM métalliques et d'oxydes métalliques sont souvent étudiés dans la littérature.

Les NMM peuvent également être directement introduits dans les STEP pour leur propriétés adsorbantes, dans les filtres ou en tant que catalyseur dans les processus de traitement.

2.3.3 Le devenir des nanomatériaux au sein de la filière

Subséquentement à l'identification des NMM présents dans les effluents liquides, cette partie synthétise les données des publications en lien avec les transformations des NMM dans les STEP. Dans un premier temps, un état des lieux de l'avancée des recherches sur le sujet est dressé. Par la suite, les comportements des NMM sont analysés lors des étapes successives de traitement des effluents liquides.

2.3.3.1 État des lieux des publications sur l'impact des NMM sur les systèmes de traitement des effluents liquides

L'état de l'art réalisé par Brar *et al.* (2010) en 2010 indiquait un nombre limité de publications sur l'impact de la présence des NMM sur le traitement des effluents liquides et un nombre négligeable sur les boues après traitement. Les recherches se sont toutefois bien développées par la suite.

Plusieurs auteurs ont publié des analyses bibliographiques sur le devenir des NMM dans les STEP. En 2015, l'OCDE a publié un rapport sur le devenir des NMM dans les STEP et via l'épandage agricole. En 2015, Part *et al.* (2015) publient dans la revue *Nano Trust* un état des lieux des impacts des NMM dans les STEP et les boues. La même année Wang et Chen (2015) publient une synthèse critique sur l'influence des NMM sur le traitement biologique des eaux usées et la digestion des boues dans *Critical Reviews in Biotechnology*. Wang *et al.* (2017) ont publié dans *RSC Advances* une analyse bibliographique sur l'impact de plusieurs NMM métalliques et carbonés sur les traitements biologiques (secondaires) des STEP. En 2018, une nouvelle publication de Part *et al.* (2018) paraît dans *Waste Management* sur le devenir des NMM dans les STEP urbaines.

Plusieurs publications réalisant des synthèses sur la littérature relative au devenir des NMM lors du traitement des déchets présentent par ailleurs une partie en lien avec le traitement des effluents liquides (Kim *et al.*, 2014 ; Part et Huber-Humer 2017 ; Adam et Nowack, 2017 ; Sun *et al.*, 2017 ; Suzuki *et al.*, 2018). De nombreuses autres études analysent le comportement d'un NMM spécifiquement dans les boues activées des processus biologiques des STEP. Certaines se sont intéressées au devenir de mélanges de NMM (Eduok *et al.*, 2015), ou aux différences de comportement entre NMM fonctionnalisés ou non (Barton *et al.*, 2014 ; Kaegi *et al.*, 2013, etc.).

Les NMM les plus concernés par les publications sont les NMM métalliques ou d'oxydes métalliques : le NMM le plus étudié est le nano-Ag, suivi du nano-TiO₂ puis le nano-ZnO. Suárez-Iglesias *et al.* (2017) ont réalisé une analyse bibliographique sur le devenir des NMM à base de graphène dans les STEP. Leur travail est basé en partie sur le comportement de ces NMM dans les eaux naturelles, extrapolé au comportement dans les différents processus de traitement des STEP.

Peu de publications se sont focalisées sur le comportement du nano-Ag et du nano-Zn dans les réseaux de collecte des eaux usées (Kaegi *et al.*, 2013 ; Brunetti *et al.*, 2015). À notre connaissance, une seule étude a été référencée concernant les effluents tertiaires des STEP : celle de Thalmann *et al.* (2015) sur la réaction du nano-Ag₂S lors de l'ozonation. D'autres publications sont également disponibles sur le comportement des NMM lors des processus de désinfection pour l'eau potable ou leur utilisation dans ces modes de traitement.

Les publications sont majoritairement basées sur l'analyse des résultats de tests en laboratoire. Peu d'études ont été réalisées sur des STEP à échelle réelle. Certaines se basent sur des travaux de modélisation pour expliquer le comportement des NMM dans les STEP.

2.3.3.2 Devenir théorique et transformations que subissent les NMM lors des étapes de traitement d'une STEP

Lors du passage dans les STEP, les NMM, contenus dans les eaux usées, vont subir des transformations. Ils peuvent être sorbés sur des débris et des particules plus larges pour être décantés gravitationnellement et également interagir avec d'autres polluants des effluents : les colloïdes, la matière organique, les métaux, etc. De plus, les NMM s'agglomèrent sous l'influence de coagulants et de floculants, s'agrègent, adhèrent aux boues via les surfaces des cellules microbiennes, sont piégés, complexés, dégradés, adsorbés et interagissent avec des boues activées, sont transformés via l'oxydation (cas des nano-Ag) ou la réduction (cas des NMM de cérium) (Madelo *et al.*, 2016). En conséquence, ils sont soumis à de nombreuses transformations chimiques, physiques, biologiques tout au long des étapes de traitements. Le devenir des NMM dépend, de ce fait, du type de traitement (sédimentation, floculation, traitement biologique, etc.). Certains mécanismes de transformations peuvent avoir lieu pendant plusieurs étapes, en fonction des conditions physico-chimique des processus (absence/présence d'oxygène, pH, température, etc.) et de la durée du traitement. Leur comportement est également régi par la composition des eaux usées et des boues activées.

Brar *et al.* (2010) ont synthétisé le devenir et les transformations que subissent les NMM lors des étapes de traitement d'une STEP (cf. Tableau 25, et Figure 40).

Tableau 25. Type de traitement et transformations que subissent des NMM (adapté de Brar *et al.*, 2010).

Type de traitement	N°	Etape de traitement	Type de transformation des NMM
Collecte	1	Système de collecte des eaux usées	Les NMM sont acheminés avec les eaux contenant des produits comme les cosmétiques, les médicaments, les parfums, les EEE, etc.
Pré-traitement	2	Dégrillage	Mécanisme d'adsorption des NMM sur les plus grands débris.
	3	Dessablage	Mécanisme d'adsorption des NMM.
Traitement primaire	4	Sédimentation	Sédimentation et décantation des NMM.
Traitement secondaire	5	Aération	Décantation, interaction avec les MO et avec les micro-organismes.
	6	Décantation	Sédimentation et agrégation des NMM.
Traitement des boues	7	Epaississement des boues	Concentration des NMM.
	8	Digestion (anaérobie)	Interaction avec les MO et avec les micro-organismes.
	9	Déshydratation des boues	Adsorption et agrégation.
Traitement tertiaire	10	Désinfection (par du chlore)	Oxydation des NMM.
	11	Effluents traités	Rejet de NMM dans les effluents traités.
	12	Filtration tertiaire	Adsorption des NMM.
	13	Désinfection aux UV	Oxydation des NMM.

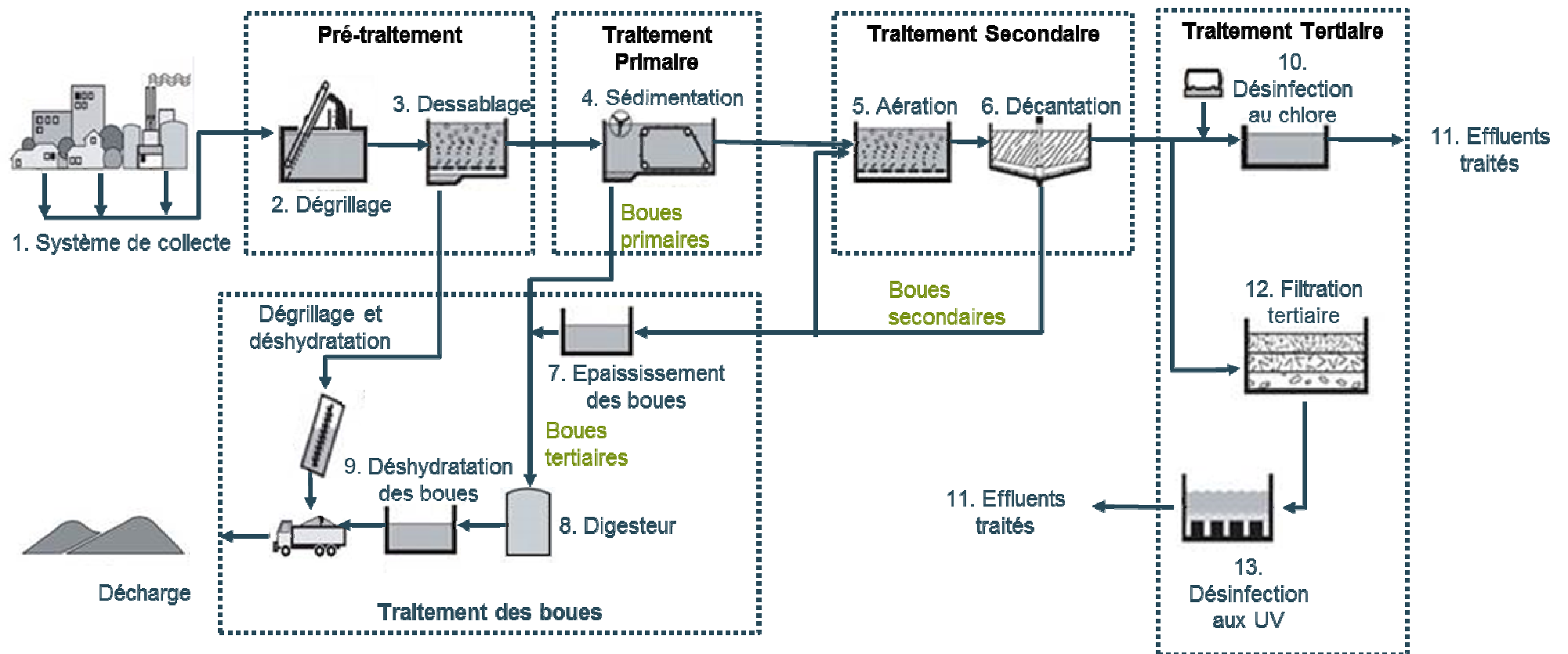


Figure 40. Schéma de traitement dans les STEP (adapté de Brar et al., 2010).

2.3.3.3 Devenir et transformation(s) des NMM lors de la collecte des effluents liquides

Le comportement des NMM dans les circuits de collecte des eaux usées est très peu étudié, alors que les NMM peuvent déjà avoir subi des transformations, en interagissant avec les eaux usées.

Une première question à soulever concerne l'attachement des NMM aux parois des conduites d'évacuation des eaux usées. L'attachement dépend du type de matériau avec lequel les NMM entrent en contact (Lin *et al.*, 2011).

Lin S. *et al.* (2012) montrent que les revêtements organiques favorisent l'attachement des NMM par rapport aux surfaces sans revêtement. A ce titre, le biofilm créé dans les conduites d'évacuation pourrait retenir ou transformer les NMM (Kaegi *et al.*, 2013). La présence d'acide fulvique favorise en effet l'adhésion et la bioaccumulation du nano-Ag sur le biofilm (Fabrega *et al.*, 2009). Cependant, les recherches menées par Kaegi *et al.* (2013) concluent que le nano-Ag est transporté tout au long de la conduite d'évacuation étudiée (de 5 km) et que peu de NP se déposent sur le biofilm de la conduite. Ils émettent alors l'hypothèse que le nano-Ag s'attache plutôt aux solides en suspension. Ils supposent que la surface disponible pour les nano-Ag est plus grande sur les solides en suspension que sur le biofilm, ce qui expliquerait leurs résultats (Kaegi *et al.*, 2013). Brunetti *et al.* (2015) valident cette hypothèse et observent que les NP d'Ag et de Zn sont immédiatement sorbées sur les solides en suspension dans les conduites ou immédiatement précipités en colloïdes de taille nano et attachés aux solides en suspension.

Au sein des conduites d'évacuation et à cause de la dilution des nano-Ag dans les eaux usées, les nano-Ag sont plus susceptibles de rentrer en collision avec les matières en suspension dans les eaux usées qu'entre elles : il s'agit donc d'hétéro-agrégation. Le transport et le comportement des NMM dans les tuyaux dépendent de l'interaction des NMM avec les composants des eaux usées (Kaegi *et al.*, 2013). Le transport du NMM seul est différent de celui du NMM aggloméré ou adsorbé à la MO.

En parallèle, Kaegi *et al.* (2013) ont étudié la sulfuration des nano-Ag dans les conduites d'évacuation. Brunetti *et al.* (2015) montrent la présence de conditions de réduction et des bactéries réductrices du sulfate, dans les conduites. Certaines parties des conduites sont en conditions anaérobies, situation favorable à la sulfuration des métaux (Kaegi *et al.*, 2015). Lors de leur avancée dans la conduite, les sulfures métalliques formés restent stables, même sous conditions aérobies (non favorables à la sulfuration car oxydation des sulfures prioritairement). En effet, les sulfures métalliques sont plus résistants à l'oxydation que l' HS^- . Ils pourraient permettre la sulfuration de nano-argent. En effet, même si les sulfures métalliques d'autres métaux retardent cinétiquement les processus de sulfuration du nano-Ag, les ions Ag^+ remplacent les ions Zn^{2+} dans les sulfures de zinc (Kaegi *et al.*, 2013).

Kaegi *et al.* (2013) concluent que les acides sulfurés volatiles sont disponibles pour réagir avec les métaux comme l'argent. Tout au long de la conduite, la présence de nano-Ag diminue et une augmentation de la présence d'Ag-Cu-S est observée. Par la suite, l'Ag-Cu-S est totalement remplacé par de l'Ag₂S, par sulfuration totale. Le degré de sulfuration des nano-Ag dépend de la taille des NMM et également du temps de résidence dans les conduites, de la présence de sulfide.

La sulfuration des nano-Ag lors de l'expérience de Brunetti *et al.* (2015) est réalisée plus rapidement et est complète. Ceci pourrait être dû aux conditions expérimentales. 80 % des nano-Ag sont convertis en forme sulfurés sous 2 à 4 heures, le reste des nano-Ag étant sous forme de chlorure d'argent (AgCl), de sulfate d'argent (Ag₂SO₄) et lié avec l'acide aminé histidine.

Concernant le nano-ZnO, après passage dans la conduite, l'ensemble des nano-ZnO est transformé sous forme sulfurée. Ils n'ont pas détecté de Zn lié avec des acides humiques et en concluent que les Zn ont une faible affinité avec ce liant organique.

L'étude de Kaegi *et al.* (2013) conclue que même si le biofilm ne joue pas un rôle dans la rétention de nano-Ag, il contrôle l'étendue de la sulfuration des nano-Ag via la production et le rejet des sulfures dans des zones anaérobies du biofilm, même si les sulfides peuvent parfois être temporairement intacts en tant que sulfures métalliques. Seulement 1 à 2 % du nano-Ag serait présent dans le biofilm de la conduite (Brunetti *et al.*, 2015). En analysant le biofilm et des sédiments attachés aux conduites Brunetti *et al.* (2015) confirment la présence de formes réduites sulfurés de Zn.

Les nano-Ag et les nano-ZnO sont susceptibles de former des précipités et des complexes en réagissant avec les composants organiques et inorganiques des eaux usées dans les conduites

d'évacuation des eaux usées. Les nano-Ag en entrant dans les STEP ne sont donc pas uniquement sous forme nanoparticulaire de départ mais ont subi des transformations. Entre 10 et 90 % des nano-Ag entrant dans les STEP seraient transformés en complexes et précipités comme l'Ag₂S nanoparticulaire (Zhang C. *et al.*, 2016). La question de l'extrapolation de ce résultat à d'autres NP, métalliques ou non, se pose.

Barton *et al.* (2015) dans leur modélisation sur le devenir des nano-CeO₂ considèrent qu'un tiers des nano-CeO₂ sont réduits dans le système d'évacuation des eaux usées à cause des conditions anaérobies qui favorisent les transformations d'oxydo-réduction.

2.3.3.4 Devenir et transformation(s) des NMM lors des pré-traitements des effluents liquides

Les procédés de pré-traitement sont mis en place pour éliminer les matériaux les plus volumineux. Généralement, les grilles lors du dégrillage présentent une maille d'environ de 2 mm ou plus. Dans ce cas, l'efficacité d'élimination des NMM dépend de leur interaction avec la matrice des eaux usées (Madelo *et al.*, 2016). Les processus majoritaires que peuvent subir les NMM sont la sorption sur des débris ou particules plus larges qui vont être éliminés par les grilles. Il est possible que la majorité des NMM reste dans les eaux usées en sortie des pré-traitements (Brar *et al.*, 2010).

Suárez-Iglesias *et al.* (2017) suggèrent que les NMM d'oxydes de graphène peuvent être adsorbés aux solides et au sable, grâce au fait qu'ils se recouvrent de composés organiques lorsqu'ils sont immergés dans l'eau. Une partie des NMM d'oxydes de graphène seraient donc éliminée lors des pré-traitements. Ils estiment cependant que l'élimination de ces NMM par agrégation puis sédimentation est impossible car les processus sont dimensionnés pour éliminer des particules de taille beaucoup plus importante que les agrégats de NMM d'oxydes de graphène. Les NMM d'oxydes de graphène pourraient également être facilement réduits et avoir un comportement différent. Leurs hypothèses se basent toutefois sur des travaux de comportement des NMM dans des eaux qui ne sont pas complexes, à l'instar des eaux usées.

2.3.3.5 Devenir et transformation(s) des NMM lors des traitements primaires des effluents liquides

Les traitements primaires sont des procédés de séparation solide-liquide qui permettent de réduire la quantité de matières en suspension, les particules inorganiques de taille micro et plus (Brar *et al.*, 2010). On observe plusieurs phénomènes physiques comme l'agrégation, l'adsorption, le transport et la déposition des NMM, lors des processus de décantation et de sédimentation. La plupart des NMM ne sont plus en suspension en sortie de clarificateur et/ou de décanteur, à la suite de ces transformations.

Le schéma de la Figure 41 présente les principaux phénomènes qui ont lieu lors des traitements primaires des STEP.

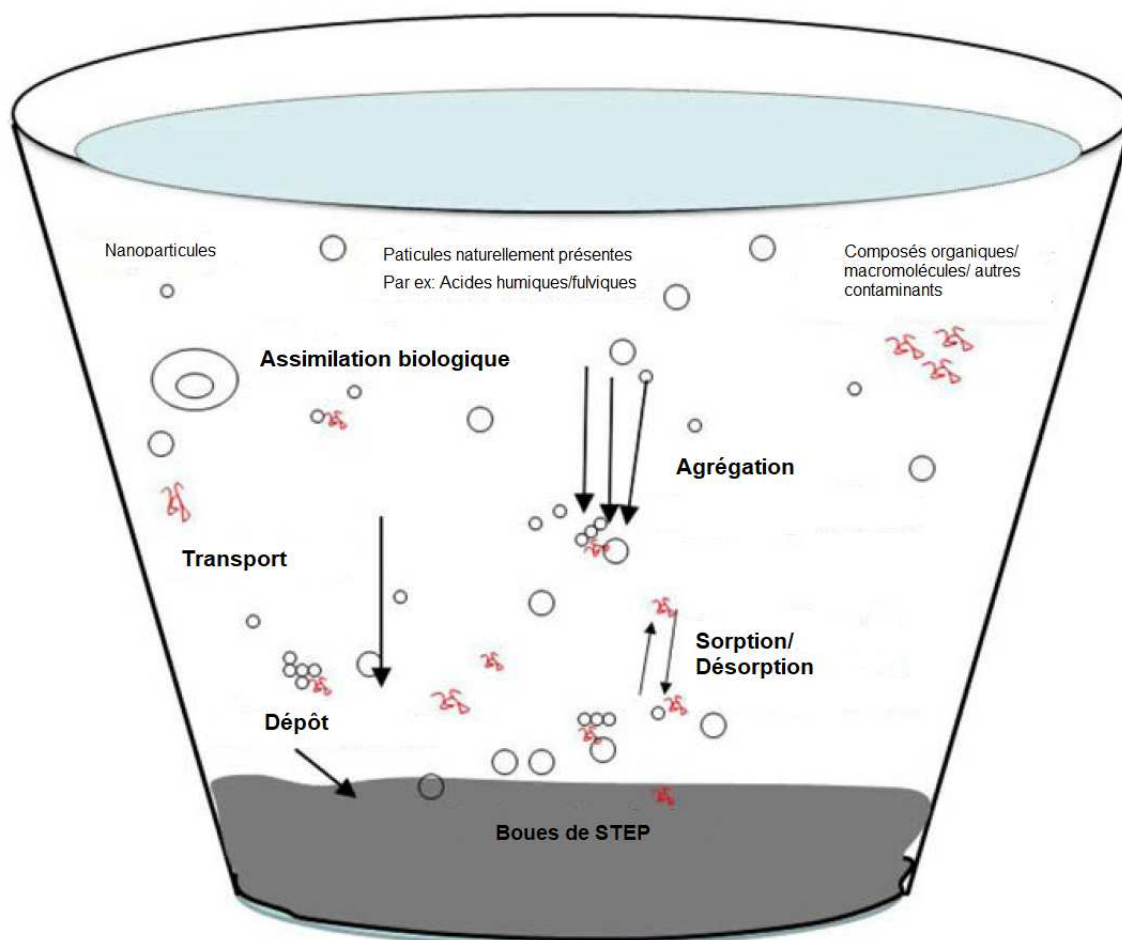


Figure 41. Principales transformations des NMM lors des traitements primaires des STEP (adapté de Brar *et al.*, 2010).

2.3.3.5.1 Compréhension des phénomènes

Le transport et la mobilité des NMM dépend de leur taille (Madela *et al.*, 2016) et de leur stabilité. Les NMM stables restent en suspension dans les effluents. Les NMM, qui sont adsorbés sur des particules stables dans les effluents ou les NMM qui s'agrègent vont former des particules plus grandes qui ont tendance à se décantent dans les processus primaires. Le comportement du NMM adsorbé ou des NMM agrégés ou agglomérés va être différent du comportement du NMM seul (Brar *et al.*, 2010). Les NMM non décantés lors des traitements primaires vont entrer dans les étapes de traitement suivantes.

En effet, les particules diffusent, sédimentent et s'agrègent de manière différente en fonction de la taille, de la densité et de la chimie de leur surface. Les nanoparticules en s'attachant à des colloïdes et autres particules modifient leur diamètre hydrodynamique, ce qui provoque une modification de la densité et de la flottabilité et donc du taux de sédimentation (Brar *et al.*, 2010).

L'ensemble des paramètres qui influencent les comportements des NMM dans les traitements primaires est résumé dans le Tableau 25.

2.2.3.5.1.1 Sorption des NMM sur la MO

En fonction des propriétés et la durée de vie d'un NMM, la création de mélanges d'adsorbants de composition complexe peut se former.

Les NMM à base de carbone ont tendance à être adsorbés sur les composants des eaux usées : par exemple les fullerènes peuvent être adsorbés sur la matière organique naturelle (MON). La MO est

dans les eaux usées sous la forme de solides dissous ou en suspension (acides humiques et fulviques) (Brar *et al.*, 2010). L'adsorption peut également se faire sur d'autres polluants ou composants des eaux usées. Par exemple Suárez-Iglesias *et al.* (2017) reportent que les NMM d'oxydes de graphène s'adsorbent sur l'oxyde d'aluminium présent naturellement dans des minéraux.

La MON peut provoquer la désagrégation des agrégats de fullerènes nC_{60} (Brar *et al.*, 2010).

2.2.3.5.1.2 Floculation

Plus la particule est petite, plus la vitesse de décantation est faible (Brar *et al.*, 2010). De ce fait, sans l'addition de coagulants et de floculants pour augmenter la taille des particules, ou sans l'adsorption des NMM sur des particules inorganiques plus larges, ceux-ci ont peu de chance d'être éliminés dans les bassins de décantation primaire. La présence de coagulants et de floculants permet donc la décantation des NMM dans les boues. Par exemple, Polesel *et al.* (2018) ont montré que les floculants inorganiques, précisément du $ClFeO_4S$, permettent de floculer le Ti, dont le Ti sous forme nanoparticulaire.

La présence de floculants et la réduction des NMM d'oxyde de graphène permettent de les décanter dans les boues primaires (Suarez-Iglesias *et al.*, 2017).

2.2.3.5.1.3 Agrégation

Une des transformations physiques principale que subit les NMM est l'agrégation au sein des traitements primaires des STEP. Il peut s'agir :

- soit d'une **homo-agrégation** avec d'autres NP,
- soit d'une **hétéro-agrégation** avec d'autres particules / ou de la matière organique présente dans les eaux usées.

Les NMM dans des matrices complexes comme les eaux usées ou les boues activées sont plus susceptibles de rencontrer d'autres particules et donc de s'hétéro-agrégier (Lowry *et al.*, 2012).

Lorsque le NMM est déstabilisé, il s'agrège ou s'agglomère. La formation de NMM agrégés ou agglomérés favorise la déposition dans le décanteur. La vitesse de décantation des agrégats et agglomérats est plus importante que celle de la nanoparticule seule (Madelá *et al.*, 2016).

Outre l'augmentation de la décantation des agrégats dans les processus primaires des STEP, l'agrégation diminue la réactivité des NMM en diminuant la surface disponible pour les réactions chimiques, et pour les interactions avec les micro-organismes. La réduction de cette surface disponible dépend de la concentration des NMM, de la taille et de la morphologie des agrégats. La production de larges agrégats impacte le devenir, la toxicité et le transport des NMM. Par exemple, l'agrégation limite les transformations chimiques comme la production de dérivés réactifs de l'oxygène ou la dissolution en ions (cf. 2.3.3.7).

L'agrégation dépend de plusieurs paramètres. Le degré d'agglomération et d'agrégation des nanoparticules dépend à la fois de leurs propres caractéristiques (concentration, de potentiel zéta, l'hydrophobicité ou l'hydrophilicité, etc.), des propriétés du fluide (viscosité, polarisabilité, etc.), et des propriétés physico-chimiques des autres particules organiques / inorganiques.

L'évolution et les réactions physico-chimiques des nanoparticules libres dans le temps dépendent de l'interaction entre nanoparticules (NP-NP) et l'interaction des eaux usées avec les NP (Brar *et al.*, 2010).

L'état d'agrégation dépend des propriétés physico-chimiques des NMM.

Elle est tout d'abord dépendante du **potentiel zéta** des NMM. Les NMM avec un faible potentiel zéta sont disposés à s'agrégier. En effet, un faible potentiel zéta diminue les forces répulsives (Mboyi *et al.*, 2017).

Chowdhury *et al.* (2013) ont montré que les NMM d'oxydes de graphène restent en suspension dans les eaux usées synthétiques, à cause de leur faible **conductivité** tandis que les NMM d'oxydes de graphène après réduction s'agrègent et sont sédimentés à cause des forces de van der Waals.

L'agrégation augmente avec l'**augmentation des concentrations massiques** pour le nano-TiO₂ et le nano-ZnO (entre 1 et 100 mg/L) (Xiao-Hang *et al.*, 2015).

Le taux d'agrégation dépend du type de NMM : le taux d'agrégation des nano-TiO₂ est 2 à 3 fois plus rapide que celui du nano-ZnO, dans les mêmes conditions opératoires (Xiao-Hang *et al.* 2015).

Les chercheurs semblent avoir des conclusions divergentes quant à l'influence **des revêtements des NMM** sur le phénomène d'agrégation :

Plusieurs chercheurs ont montré que les revêtements (citrate, PVP et polymères) n'ont pas d'influence sur l'agrégation des NMM (Kaegi *et al.*, 2013 ; Doolette *et al.*, 2013 ; Impellitteri *et al.*, 2013). Alors que Hou *et al.* (2012) ont montré que le revêtement de citrate permet de stabiliser les nano-Ag, qui sont moins prompts à s'agréger.

Les revêtements des nano-Ag et nano-Au, par PVP et citrate, ne modifient pas les processus d'hétéro-agrégation des NMM des effluents liquides (Kaegi *et al.*, 2013) : le revêtement ne peut pas stabiliser la NMM contre l'hétéro-agrégation dans les boues activées. En effet, de larges surfaces de contact sont disponibles, et la force ionique de surface est importante, ce qui attire les NMM.

Doolette *et al.* (2013) montrent que les nano-Ag avec un revêtement polymères perdent rapidement leur revêtement et que l'agrégation a lieu. Après la perte du revêtement, les transformations des nano-Ag peuvent être une hétéro-agrégation avec des colloïdes naturels (matières organiques dissoute, et oxyhydroxydes de fer et manganèse) et l'agrégation à cause de la forte force ionique des eaux usées (Doolette *et al.*, 2013).

Ces résultats semblent concorder avec ceux d'Impellitteri *et al.* (2013), qui montrent que le phénomène principal que subit les nano-ag avec revêtement citrate est l'agrégation dans le clarificateur primaire.

L'état d'agrégation dépend des propriétés physico-chimiques des eaux usées.

Les caractéristiques physico-chimiques des eaux usées impactent le comportement des NMM : de nombreux NMM ne se dissolvent pas dans l'eau ; à la place ils forment des colloïdes thermodynamiquement instables dont l'état d'agrégation varie en fonction des différents paramètres (Gomez-Rivera *et al.*, 2012).

À l'échelle nano, les interactions entre nanoparticules sont dominées par les **forces de Van der Waals, les interactions électrostatiques ou les interactions covalentes (Brar *et al.*, 2010)**. L'agrégation des nanoparticules est déterminée par les interactions inter-particules, qui dépendent de **la viscosité et de la polarisabilité du fluide**. Les forces des attractions, attractives ou répulsives déterminent le devenir des NMM individuellement et collectivement. L'énergie de surface, la charge et la solvatation sont également des paramètres importants à prendre en compte pour comprendre le comportement des NMM. Les interactions peuvent créer des agglomérats et agrégats (Brar *et al.*, 2010). Lors de l'agglomération, les particules sont faiblement liées entre elles. Les paramètres d'influence de l'agglomération sont liés également aux propriétés du fluide et des NMM. Les nano-ZnO peuvent s'agglomérer au contact des eaux usées (Chauque *et al.*, 2016).

L'agrégation est influencée par le pH, la viscosité, la polarisabilité, la présence dans les eaux usées de Matière Organique Naturelle (MON) dissoute, de tensioactifs, d'électrolytes et d'ions métalliques, de la force ionique des eaux usées.

L'augmentation du **pH** (de l'acide au basique) provoque la formation de charges surfaciques négatives et donc augmente les répulsions électrostatiques : les NMM sont donc plus stables et ne s'agrègent pas avec d'autres éléments. La mobilité des NMM augmente avec l'augmentation du pH (Mboyi *et al.*, 2017).

La matière organique naturelle (MON) influence le degré d'agrégation des NMM. La MON peut être présente dans les eaux usées sous forme de matière organique dissoute (MOD). Les MOD sont

composées de mélanges hétérogènes de composés aromatiques, amines et aliphatiques contenant des groupes fonctionnels avec de l'oxygène, de l'azote et du soufre (Xiao-Hang *et al.*, 2015).

La tendance à l'agrégation de la plupart des NMM d'oxydes métalliques et de NMM carbonés est diminuée par adsorption sur la MON (Xiao-Hang *et al.*, 2015) et/ou sur d'autres composants des eaux usées (Suarez-Iglesias *et al.*, 2017). En présence de MOD, une couche composée de matière organique dissoute se dépose autour de NMM (TiO₂ et ZnO) et les englobe, ce qui empêche l'agrégation (Xiao-Hang *et al.*, 2015).

La présence de protéines, macromolécule organique naturelle, peut augmenter la stabilité des NMM d'oxydes inorganiques (Gomez-Rivera *et al.*, 2012).

En absence de biomasse, le nano-Ag, le nano-fullérol et le nano-graphène sont stables dans les effluents et les quantités dans les effluents entrants sont équivalentes aux quantités présentes dans les effluents épurés. Les nano-graphènes ne se sédimentent pas en absence de biomasse. La présence dans les boues varie de 10 % à 50 mg/l de solides totaux en suspension à 100 % à 3000 mg/l de solides totaux en suspension. Ceci prouve l'importance de la présence de MO dans les eaux usées pour augmenter l'élimination des NMM des effluents liquides (Wang *et al.*, 2012 ; Yang Y *et al.*, 2015).

Les processus d'élimination font entrer en jeu préférentiellement l'agrégation et la sédimentation pour le nano-TiO₂ et les NTC multicouches oxydés (Wang *et al.*, 2012 ; Yang Y *et al.*, 2015). En absence de MOD, les nano-TiO₂ 70 % sont éliminés des effluents sans biomasse (Wang *et al.*, 2012) et les NTC à multicouches oxydés sont complètement éliminés des effluents (Yang Y. *et al.*, 2015).

La présence d'ions peut également affecter l'agrégation. Par exemple, les fullerènes ont tendance à former de plus gros agrégats dans une solution saline (Brar *et al.*, 2010).

L'agrégation des NMM est modifiée en présence **d'électrolytes** monovalents, divalents et trivalents dans les eaux usées (Zhou *et al.*, 2015). Des forces stériques répulsives peuvent être mises en jeu et réduisent l'attraction entre particules, empêchant donc l'agglomération et l'agrégation (Brar *et al.*, 2010).

La présence d'électrolytes dans les eaux usées synthétiques provoque une augmentation du diamètre des NMM d'oxydes de graphène, lors de l'augmentation de la concentration du NaCl, MgCl₂, ou CaCl₂. Pour une concentration fixe d'électrolyte, l'ajout d'acide humique diminue le diamètre de ces NMM. Les NMM vont préférentiellement s'adsorber sur la MOD (Chowdhury *et al.*, 2013). La MOD empêcherait l'agrégation des NMM d'oxydes de graphène malgré la présence d'électrolytes (Suárez-Iglesias *et al.*, 2017).

En présence d'ions monovalents et divalents (solution de NaCl et de CaCl₂), aucune tendance à l'agrégation des nano-TiO₂ et nano-ZnO (à 10 mg/l) n'est observée. La barrière stérique créée par la formation d'une couche de substance colloïdale autour des nanoparticules empêche l'agrégation et l'agglomération, ce qui augmente la stabilité des NMM. De plus, la déstabilisation des nanoparticules est empêchée par la compression de la double couche électrique (Xiao-Hang *et al.*, 2015).

En présence d'électrolytes trivalents (solution de Al₂(SO₄)₃), le comportement est différent : l'agrégation augmente. À faible concentration d'électrolytes, l'agrégation est rapide, grâce à l'augmentation de la force ionique. À plus forte concentration, cette force ionique n'a plus d'effet supplémentaire sur la vitesse d'agrégation. L'agrégation accrue entre les NMM d'oxydes métalliques et les agrégats serait due à la formation d'alumine hydratée (Al(OH)₃.H₂O).

Lors de **la présence d'agents chimiques comme par exemple les tensioactifs**, les propriétés de surface des NMM peuvent être modifiées (Brar *et al.*, 2010). Les tensioactifs sont adsorbés à la surface des NMM et provoquent une augmentation de la répulsion électrostatique et l'encombrement stérique (Suárez-Iglesias *et al.*, 2017). De tels agents peuvent donc indirectement se stabiliser contre la coagulation ou l'agrégation en conservant la charge particulaire et en modifiant la couche externe de la particule (Brar *et al.*, 2010).

2.3.3.5.1.4 Dissolution

Certains NMM peuvent se dissoudre dans les eaux usées. **Le pH** influence le taux de dissolution : à pH inférieur à 6, les formes solubles ioniques se forment alors qu'au-delà de pH 9, les espèces solubles sous forme de complexes hydroxyle sont formées (Mboyi *et al.*, 2017).

Hou *et al.* (2012) avancent que les nano-Ag dissout ne restent pas sous forme ionique : seulement 1 % du nano-Ag total est présent en tant qu'ions argent dans de l'eau aérée à pH 5,68 (Hou *et al.*, 2012). Le nano-Ag dissout forme des complexes avec la MOD, ou est sulfuré.

2.3.3.5.1.5 Sulfuration

Le nano-Ag peut subir une sulfuration dans les traitements primaires. Dans un environnement réduit et riche en sulfure, comme les procédés de sédimentation, les nanoparticules de sulfide d'argent sont formées, issu de nano-Ag et de Ag^+ potentiellement formés à partir de ces nano-Ag (Kim *et al.*, 2010). Dans le clarificateur primaire, la plupart des nano-Ag (1 mg/L) dans les eaux usées sont sous forme de nanoparticules ou de précipité d'argent (Ag_2S ou $AgCl$) (Hou *et al.*, 2012). **La quantité de précipités dépend du taux de dissolution, qui augmente avec l'augmentation de la concentration en oxygène dissout, avec le temps et la diminution du pH.**

Le tableau ci-dessous présente les paramètres d'influence des différents phénomènes que subissent les NMM dans les traitements primaires.

Tableau 26. Transformations des NMM dans les traitements primaires et facteurs d'influence.

Transformation	Paramètres d'influence	Type de NMM	Impact sur les NMM	Source
Agrégation et/ou agglomération	Présence de protéines	Oxydes métalliques	Augmentation de la stabilité des NMM d'oxydes métalliques donc diminue l'agrégation	Gomez-Rivera <i>et al.</i> , 2012
	Présence de composants organiques et inorganiques	CeO ₂	Favorise l'hétéro-agrégation	Gomez-Rivera <i>et al.</i> , 2012
	Présence de colloïdes naturels (MOD, et oxyhydroxydes de fer et manganèse)	Ag	Favorise l'hétéro-agrégation lorsque la force ionique est importante.	Doolette <i>et al.</i> , 2013
	Solution saline (ionique)	Fullerènes	Formation de plus gros agrégats	Brar <i>et al.</i> , 2010
	Présence d'électrolytes	TiO ₂ et ZnO	Variation du taux d'agrégation/d'agglomération : -aucune tendance avec ions mono et divalents (NaCl et CaCl ₂) -augmentation en présence d'ions trivalents (solution de Al ₂ (SO ₄) ₃)	Zhou <i>et al.</i> , 2015
	Présence d'électrolytes : augmentation de la concentration en NaCl, MgCl ₂ , ou CaCl ₂ .	Oxydes de graphène	Augmentation de l'agrégation en absence de MOD (les nano-oxydes de graphène vont préférentiellement s'adsorber en présence de MOD).	Chowdhury <i>et al.</i> , 2013 ; Suárez-Iglesias <i>et al.</i> , 2017
	Présence de MON	Fullerènes	Peut provoquer la désagrégation des agrégats de fullerènes, préférentiellement à l'adsorption	Brar <i>et al.</i> , 2010
	pH	NMM	L'augmentation du pH provoque une diminution de l'agrégation.	Mboyi <i>et al.</i> , 2017
	Concentration des NMM	Ag ; ZnO ; TiO ₂	L'augmentation de la concentration provoque une augmentation du phénomène d'agrégation et de sédimentation	Qiu <i>et al.</i> , 2016b ; Zhou <i>et al.</i> , 2015
	Présence d'un revêtement (polymérique, PVP et citrate)	Ag et Or	Le revêtement ne peut pas s'opposer à l'agrégation dans les boues activées. Le revêtement et la taille du NMM ne modifie pas sa capacité d'agrégation.	Doolette <i>et al.</i> , 2013 Kaegi <i>et al.</i> , 2013 Impellitteri <i>et al.</i> , 2013
	Présence d'un revêtement citrate	Ag	Diminution de l'agrégation	Hou <i>et al.</i> , 2012
	Potentiel zêta du NMM	NMM avec faible potentiel zêta	Les NMM avec un faible potentiel zêta sont disposés à s'agréger (un faible potentiel zêta diminue les forces répulsives).	Mboyi <i>et al.</i> , 2017
Conductivité du NMM	Oxydes de graphène	Faible conductivité (oxyde de graphène) → diminution de l'agrégation	Chowdhury <i>et al.</i> , 2013	
Floculation	Présence de floculant inorganique (ClFeO ₄ S)	TiO ₂	Augmentation de l'élimination des effluents via la floculation. Moins de Ti sous forme nano se trouve dans les boues activées.	Polesel <i>et al.</i> , 2018
	Présence de floculants	Oxydes de graphène	La présence de floculants et la réduction des NMM d'oxyde de graphène permettent de les décanter dans les boues primaires.	Suarez-Iglesias <i>et al.</i> , 2017
Adsorption	Présence d'oxyde d'aluminium	Oxydes de graphène	Adsorption sur les oxydes d'aluminium	Suarez-Iglesias <i>et al.</i> , 2017
	Présence de MO	Carbonés et d'oxydes métalliques	Adsorption sur la MO.	Brar <i>et al.</i> , 2010 Zhou <i>et al.</i> , 2015
Dissolution	Augmentation de la concentration en O ₂ dissout	Ag	Augmentation de la dissolution	Mboyi <i>et al.</i> , 2017
	Diminution du pH			
Précipitation et/ou sulfuration	Milieu riche en soufre et réduit	Ag	Précipitation des nano-Ag et formation d'AgCl ou sulfuration	Kim <i>et al.</i> , 2010 Hou <i>et al.</i> , 2012

2.2.3.5.2 Les NMM en sortie des traitements primaires

Les NMM peuvent former des agrégats ou des agglomérats stables dans les eaux usées. Ces agrégats et/ou agglomérats vont rester dans les eaux usées et être transférés dans les traitements secondaires des STEP. La taille de ces agrégats/agglomérats varie fortement d'une étude à l'autre.

Xiao-Hang *et al.* (2015) ont montré que les nano-ZnO et les nano-TiO₂ étaient stables aux alentours de 300-400 nm dans la matrice des eaux usées, collectées dans les clarificateurs de deux STEP en Chine, auxquelles avaient été ajoutées des NMM. Shi *et al.* (2016) ont également analysé les nano-TiO₂ dans les effluents et les boues de 2 STEP en Chine. Le contenu de Ti observé dans les solides en suspension des eaux usées est sous forme d'agrégats de nanoparticules sphériques de diamètre compris entre 20 et 50 nm. Wang *et al.* (2012) ont montré que les nano-TiO₂ ont une forte tendance à l'agrégation et forment des particules de plus de 1 mm.

Gomez-Rivera *et al.* (2012) ont montré que la taille moyenne des nano-CeO₂ dans les traitements primaires étaient d'environ 2500-3000 nm car les NMM ont tendance à s'agréger. Les composants organiques et inorganiques contribuent à renforcer l'agrégation des nano-CeO₂.

La proportion de NMM éliminé lors des processus primaires des STEP n'est pas encore bien déterminée et les travaux apportent des résultats parfois très hétérogènes quant à la proportion encore présente dans les effluents.

Lors du passage dans le premier clarificateur une importante fraction des nano-CeO₂ sont associés à la phase solide (Barton *et al.*, 2015).

Le pourcentage d'élimination des nano-Ag par les traitements primaires n'est pas clairement établi dans la littérature. Les résultats divergent :

- Impellitteri *et al.* (2013) montrent que seulement 3 % des nano-Ag avec revêtement citrate sont présents dans les eaux surnageant du premier clarificateur. Ils estiment que 97 % de ces nano-ag sont éliminées par agrégation puis sédimentation. Les nano-Ag avec revêtement citrate se retrouvent donc majoritairement au sein des boues primaires (Impellitteri *et al.*, 2013).
- Li *et al.* (2013) ont montré que 35 % des nano-Ag sont éliminés des effluents lors des processus mécaniques primaires dans 9 STEP réelles en Allemagne.
- D'après Hou *et al.* (2012), en se basant sur un temps de résidence typique dans les clarificateurs primaires de 30 min, les nano-Ag restent principalement (94 %) dans les eaux usées et quittent donc les clarificateurs primaires pour atteindre les traitements suivants des STEP. Même à grande concentration de solides en suspension (730 mg/L) les concentrations d'argent dans la couche supérieure du clarificateur reste importante (90 % de la concentration initiale). Leurs résultats indiquent que la clarification primaire permet de sédimenter seulement une petite fraction des nano-Ag, même lorsque le contenu de solide en suspension est élevé (Hou *et al.*, 2012).

2.2.3.5.3 Conclusion sur le comportement des NMM dans les traitements primaires

L'adsorption et l'agrégation sont les principaux phénomènes qui impactent les NMM lors des processus primaires dans les STEP. La présence de MOD joue un rôle important dans l'élimination des NMM des effluents liquides. D'autres NMM sont préférentiellement éliminés par l'agrégation et la sédimentation. Les mécanismes sont propres aux NMM et aux caractéristiques des eaux usées. Les résultats de certaines études divergent.

La transposition des résultats des études réalisées sur les NMM dans des eaux pures n'est pas possible car le comportement des NMM est influencé par de nombreux paramètres et composants des eaux usées. En effet, King *et al.* (2015) ont montré que pratiquement tous les nano-Ag sont éliminés dans les boues par le processus primaire des STEP. La sédimentation est 3 fois plus importante dans les eaux usées que dans l'eau pure.

Dans la même optique, Xiao-Hang *et al.* (2015) montrent que l'utilisation des résultats du comportement des NMM dans l'eau naturelle n'est pas transposable au comportement des NMM dans les eaux usées, à cause de leurs spécificités de composition. Ils concluent que l'utilisation d'eaux usées synthétiques lors d'autres expériences ne reproduit pas correctement la composition complexe chimique des STEP réelles (Gomez-Rivera *et al.*, 2012). Xiao-Hang *et al.* (2015) confirment que les

eaux usées synthétiques ne permettent pas de reproduire de manière satisfaisante le comportement des eaux usées réelles.

2.2.3.6 Devenir et transformation(s) des NMM lors des traitements secondaires biologiques des effluents liquides

Les traitements secondaires font intervenir des boues activées ou des biofilms fixés sur des supports fixes ou en mouvement où se développe une population microbienne, qui dégrade les polluants des eaux usées. Les NMM vont interagir avec la matière organique présente dans les boues activées, les micro-organismes y vivant et/ou les autres polluants des eaux usées. Les réactions sont physiques, chimiques et biologiques et font intervenir de nombreux composants.

La plupart des recherches sur les effets des NMM sur les boues activées ont été réalisées en laboratoire et les NMM les plus étudiés sont les nano-argent, suivi des NMM de ZnO, CuO, TiO₂, CeO₂, SiO₂ et les fullerènes (Madela *et al.*, 2016).

Rappel sur la composition des boues activées

Les bactéries hétérotrophes aérobies synthétisent des substances polymériques extracellulaires (SPE), ce qui provoque la formation de floccs (boues activées) et/ou du biofilm (sur les supports prévus dans les réacteurs aérobies des STEP). Les boues activées sont ainsi composées d'agrégats microbiens : des cellules microbiennes incluses dans une matrice mucilagineuse composée de substances polymériques extracellulaires (SPE). Les SPE sont composées de polysaccharides, de protéines, et d'ADN et de lipides. Elles comprennent donc une grande fraction de la biomasse et sont distribuées de façon non uniforme le long du biofilm. Les SPE dans les agrégats microbiens jouent un rôle important en maintenant les fonctions essentielles pour l'agrégation microbienne, la formation du biofilm, la floculation et l'adhésion, la stabilisation, l'adsorption de solutés, le stockage de nutriments, etc. (Tang *et al.*, 2018).

2.2.3.6.1 Compréhension des phénomènes

De nombreux NMM, comme les nano-TiO₂, nano-Ag, nano-ZnO, nano-SiO₂ et les fullerènes, issus des eaux usées sont répertoriés comme s'accumulant dans les biosolides lors des traitements biologiques des STEP (Part *et al.*, 2018).

Les principales transformations observées lors de l'interaction des boues activées avec les NMM sont : la stabilisation/la mobilité, l'agrégation, l'adsorption sur les composés organiques, l'adsorption sur les micro-organismes, la dissolution, la sulfuration, la complexation.

2.3.3.6.1.1 Interactions avec la population microbienne des BA et les macromolécules

Des transformations liées à la présence d'une population microbienne sont en jeu dans les boues activées. En effet, dans les STEP de nombreuses bactéries fonctionnelles sont présentes : les bactéries hétérotrophes, les bactéries nitrifiantes, les bactéries dénitrifiantes, les organismes accumulant le polyphosphate, sous forme de floccs ou libres. Les NMM vont être amené à entrer en contact avec ces micro-organismes (Wang et Chen, 2015). Les interactions des NMM avec des bio-macromolécules des cellules vivantes, comme les protéines, et des boues activées, comme les MON et les polysaccharides sont inévitables (Lowry *et al.*, 2012).

Aucun NMM n'a été référencé comme biodégradable et certains micro-organismes peuvent s'adapter au contact des NMM (Eduok *et al.*, 2013).

Les effets des NMM sur les micro-organismes dépendent de plusieurs facteurs comme la **composition physico-chimique des eaux usées, la quantité de NMM, le temps de contact, le type d'organismes, les conditions de culture des micro-organismes, de la composition du biofilm** (Eduok *et al.*, 2013).

Plusieurs interactions entre NMM et micro-organismes ont été observés :

- formation d'hétéro-agrégats

La plupart des NMM dans les boues des STEP sont hétéro-agrégés avec les bactéries (Doolette *et al.*, 2013). Cervantes-Avliés et Cuevas-Rodriguez (2017) recensent la formation d'agrégats, l'attachement aux membranes cellulaires et l'internalisation dans les cellules, des nano-ZnO.

- pénétration des NMM biodisponibles dans les cellules ;
- attachement aux membranes cellulaires.

L'attachement aux membranes cellulaires se fait par adsorption des NMM. Les mécanismes responsables de l'adsorption des NMM sur les surfaces des bactéries ne sont pas encore bien connus mais les interactions électrostatiques entre les cellules microbiennes et les NMM devraient jouer un rôle important (Gomez-Rivera *et al.*, 2012).

Un contact avec la surface cellulaire est nécessaire pour que les NMM aient un effet sur les microbes. Les cellules dans un biofilm sont incorporées dans un **revêtement de polysaccharides extracellulaires** (SPE) qui limitent le contact direct ou diminuent l'effet des NMM. Les NMM entrent en contact en premier lieu avec les SPE. Les SPE stabilisent les NMM grâce à l'association avec de nombreux ligands, ce qui réduit leur agrégation et floculation (Wang et Chen, 2015). D'autre part, les **protéines** provoquent la désagrégation des NMM et donc augmentent la biodisponibilité et le contact avec les micro-organismes (Eduok *et al.*, 2013).

En effet, l'état **d'agglomération et d'agrégation des NMM** peut influencer la sorption sur les cellules. Une forte agglomération provoque une réduction de la forme biodisponible des NMM, c'est-à-dire sous forme particulaire et/ou ionique (Chaúque *et al.*, 2016).

Lors du contact entre les NMM et les cellules, les principaux constituant à entrer en contact sont les SPE mais également les lipopolysaccharides (LPS) et l'acide lipotéichoïque (ALT), qui sont présents sur les parois des cellules Gram positives et Gram négatives respectivement. Ces deux polymères entrent en contact et adsorbent facilement les NMM (Wang et Chen, 2015). La Figure 42 illustre de contact entre les NMM et les membranes.

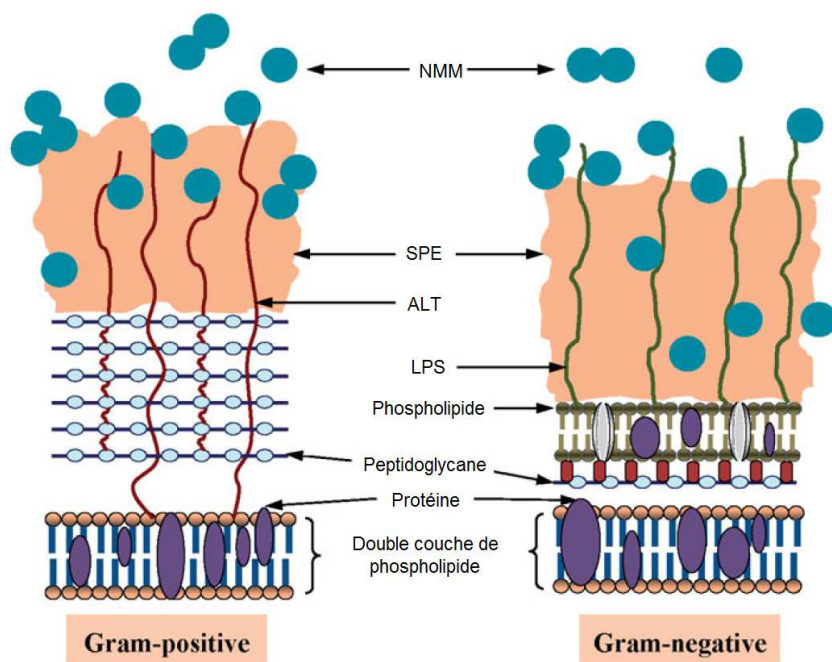


Figure 42. Schéma du contact des NMM avec la membrane cellulaire pour les bactéries Gram positives et Gram négatives (adapté de Wang et Chen, 2015).

Les nano- Al_2O_3 , de nano- SiO_2 , de nano- ZnO , nano-oxydes de graphène sont capables de s'attacher à la surface des bactéries (Wang et Chen, 2015 ; Cervantes-Avliés et Cuevas-Rodriguez, 2017 ; Ahmed et Rodrigues 2013).

Les transformations biologiques des NMM sont inévitables dans les tissus intracellulaires et extracellulaires. Les transformations d'oxydo-réduction sont essentielles à la croissance biologique. Elles ont lieu dans les cytoplasmes, les membranes cellulaires, et à l'extérieur de la cellule via des enzymes et des cytochromes (enzymes qui jouent un rôle dans la respiration cellulaire) ou via la production de DRO à l'intérieur des cellules comme des radicaux hydroxyl ou du H₂O₂ (Lowry *et al.*, 2012). Les NMM peuvent interagir avec ces réactions, ce qui peut provoquer des modifications des revêtements ou des NMM eux-mêmes. Par exemple, les NTC peuvent être oxydés et carboxylés par des radicaux OH produits par des enzymes. Cette oxydation provoque une augmentation de la charge en surface des NMM et donc modifie leur capacité d'agrégation et diminue leur hydrophobicité (Lowry *et al.*, 2012).

D'autres phénomènes, comme la production de dérivés réactifs de l'oxygène, la rupture de la cytomembrane des cellules, l'internalisation des NMM etc. qui peuvent affecter les micro-organismes sont développés dans le paragraphe 2.3.3.7.

2.3.3.6.1.2 Biosorption dans les boues activées

La sorption dépend des paramètres vus précédemment dans le paragraphe 2.2.3.5.1.1 Sorption des NMM sur la MO.

Le terme de biosorption se réfère à la sorption sur les boues activées via les micro-organismes et les composés organiques et inorganiques des boues activées.

La biosorption dépend des **caractéristiques des boues activées et des eaux usées** (présence de MON, de tensioactifs...).

Les NMM ont une grande affinité avec les matières organiques naturelles. Ces **MON contenues dans les boues activées sont un puit et une source de NMM contenus dans les déchets des eaux usées** (Kiser *et al.*, 2010 ; Chaúque *et al.*, 2014). La MON a un rôle très important dans l'assimilation des NMM : Wang *et al.* (2012) montrent qu'en absence de biomasse, les nano-Ag et nano-Fullerol sont stables et restent donc dans les effluents. Les MON, composés d'acides humiques, et présentant de large surface de contact adsorbent les NMM au sein des boues activées.

Une forte **force ionique** favorise l'adsorption des NMM sur la MO des boues activées. Les particules sorbées par la MO sont supposées rester attachées aux surfaces, mais le rejet de NMM de 8 nm dans des solutions à faible force ionique est observé par Eduok *et al.* (2013).

Les ions argent, issus de l'oxydation des nano-ag, peuvent s'associer avec des groupes thiols présents dans la biomasse des boues activées. Ce qui expliquerait que la présence d'ion argent dans les boues diminue avec le temps sur le long terme (Giao *et al.*, 2017).

La sorption des NMM sur les boues activées diffère de la sorption sur la matière organique dans les environnements naturels aqueux et les sols étant donnée la **présence de tensioactifs** dans les eaux usées (Eduok *et al.*, 2013).

La **configuration et le type de boues** impacte la capacité d'adsorption. Les boues floculantes ont une surface spécifique beaucoup plus importante que les boues granulaires avec plus de cellules bactériennes dans les SPE, ce qui favorise l'adsorption des nano-Ag par rapport à la boue granulaire. La présence de boues floculantes augmente aussi la force ionique dans la solution, ce qui peut rendre les nano-Ag plus à même de s'agréger. Les granulats de boues sont plus larges (environ 850 nm contre 80 nm des flocons des boues) et plus denses : ils ont donc une plus petite surface spécifique disponible et donc la capacité d'adsorption est limitée (Gu *et al.*, 2014).

La biosorption sur les boues activées varie significativement en fonction du **type de NMM et de sa fonctionnalisation** (Madelá *et al.*, 2016).

La capacité de sorption est propre aux NMM et diffère de celle des espèces ioniques. La sorption de NMM en mélange (nano-Ag⁰, nano-ZnO, nano-TiO₂) est deux fois plus importante que celle des sels métalliques (Eduok *et al.*, 2015).

La **fonctionnalisation** des NMM carbonés affecte la biosorption (Kiser *et al.*, 2010). Le revêtement peut modifier le comportement des nano-Ag : la quantité de nano-Ag adsorbé sur les boues activées varie en fonction du type de revêtement. Par modélisation, Hendren *et al.* (2013) montrent que la

sorption dans les boues activées est plus importante en l'absence de revêtement et est la moins importante en présence de gomme arabique.

2.3.3.6.1.3 Agrégation et agglomération

Comme lors des processus primaires, on observe des phénomènes d'agrégation et d'adsorption. Si les NMM sont stables, ils restent sous forme de nanoparticules dans l'eau et en cas d'instabilité, ils s'agrègent et ont tendance à se décanter dans les boues. De la même manière que lors de la décantation et/ou sédimentation, la stabilité des NMM dépend de leurs propriétés donc de la forme dans laquelle ils se trouvent en entrée des traitements secondaires, des conditions du réacteur (pH, force ionique des eaux usées, présence de MON, etc.) (Chaúque *et al.*, 2016).

La stabilité des nano-ZnO et des nano-Ag dépend de la variation du pH, qui modifie la valeur des charges en surface. En effet, les NMM ont tendance à s'agglomérer lors de l'augmentation de la force ionique et de la modification du pH (Mboyi *et al.*, 2017).

Lorsque les boues sont granulaires, la biosorption des nano-Ag dans les boues est beaucoup moins importante que dans les boues floculantes à cause d'une structure et une taille de particule de boue différentes. Les nano-Ag vont préférentiellement s'agréger et se décanter (Gu *et al.*, 2014)

L'exposition à la lumière visible provoque la dégradation du revêtement de gomme arabique des nano-Ag et favorise ainsi l'agrégation et la sédimentation dans les boues des NMM (Barton *et al.*, 2014).

2.3.3.6.1.4 Décantation

Les boues activées jouent un rôle très important dans l'élimination des NMM des eaux usées. Cependant, leur présence après biosorption peut provoquer des modifications de structures des boues activées. Les résultats concernant la modification de la capacité des boues activées à décanter en présence de nano-oxydes métalliques sont contradictoires.

Chaúque *et al.* (2014) Zheng *et al.* (2011) et Kiser *et al.* (2010) relatent une augmentation de la décantation des boues en présence de nano-ZnO. La biosorption des nano-ZnO par les boues activées provoquerait une augmentation de la densité des floccs et donc une compaction plus forte des boues.

Sheng *et al.* (2018) montrent que les nano-Ag sans revêtement augmentent la taille des floccs et la densité mène à une meilleure décantation, ce qui provoque une augmentation de la MO.

À contrario, les études ci-dessous reportent une diminution de la formation des floccs et de la capacité de décantation des boues dû à présence de NMM (nano-ZnO, nano-TiO₂, nano-CuO, nano-Ag avec PVP et citrate).

- Puay *et al.* (2015) ont trouvé que les boues activées se décantaient difficilement : la présence de nano-ZnO provoque une diminution de la présence de la biomasse dans les boues activées en réduisant la présence de SPE et en altérant les structures des floccs. Ainsi, la sédimentation est affectée, même en présence de faible concentration de nano-ZnO (1mg/l).
- Cervantes-Avliés et Cuevas-Rodríguez (2017) ont observé que la taille des floccs des boues activées exposées aux nano-ZnO diminue avec l'augmentation de la concentration (entre 450 et 2 000 mg/L) des nano-ZnO.
- Yang *et al.* (2013) ont montré que les nano-TiO₂ à 0,5-2 mg/L pendant une exposition à long terme affectent la stabilité des boues et réduisent leur capacité de formation de floccs. En effet, la présence de nano-TiO₂ dans de grande concentration augmentent les forces répulsives.
- La présence de nano-CuO à forte concentration (50 mg/l) dans les eaux usées synthétiques provoque une diminution de la floculation à cause d'une surproduction de substances polymériques extracellulaires (Hou *et al.*, 2015).
- Les NMM d'un mélange de TiO₂, de ZnO et de Ag agirait comme antibactérien sur les boues activées et donc réduiraient la synthèse de substances polymériques extracellulaires (SPE) et donc la formation de floccs (Eduok *et al.*, 2015).
- Lorsque les nano-ag ont un revêtement PVP, celui-ci lie physiquement les floccs des boues. Ainsi des précipités légers et cotonneux se forment et sont difficilement décantables (Sheng *et al.*,

2018). De plus, le revêtement PVP provoque la production plus importante de substances polymériques extracellulaires, plus précisément des protéines, ce qui provoque également une mauvaise décantation des boues car un excès de SPE fait gonfler les boues.

- Qiu *et al.* (2017b) observent, que la présence de nano-Ag provoque une diminution de la décantation des boues. Les nano-Ag adsorbés sur les boues provoquent une force répulsive entre floccs. En plus, les nano-Ag altèrent les SPE, ce qui impacte également la structures des floccs des boues activées.
- Zhang Z. *et al.* (2016) observent également une modification de l'aspect des floccs en présence de nano-Ag (avec citrate) dans les boues activées : les microbes sont dispersés en floccs libres dans la boue, ce qui provoque la formation de petits floccs qui se décantent difficilement.
- Dans un bioréacteur à membrane, Tan *et al.* (2015) et Zhang *et al.* (2017) ont observé une détérioration de la floculation en présence de 10 – 50 mg/l de nano-ZnO, ce qui provoque une diminution de la décantation et donc une augmentation de la turbidité.

À forte concentration de NMM, de nombreuses études reportent une diminution de la capacité de décantation des boues activées, par une diminution de la taille des floccs. Cela est notamment lié à une surproduction de SPE et de perturbation des forces ioniques au sein des BA.

2.3.3.6.1.5 Dissolution

Un autre phénomène observé dans les boues activées est la dissolution des NMM, et en fonction du type d'ion, s'en suit une complexation et/ou une sulfuration. Les NMM métalliques peuvent être dissouts en ions métalliques lors du passage dans les STEP (Wang *et al.*, 2012).

Plus la **taille** des NMM diminue plus la solubilité augmente (Ma *et al.*, 2012).

Plusieurs scientifiques ont détecté la présence d'ions à la suite de la dissolution des NMM : rejet de Zn^{2+} par les nano-ZnO, rejet de Ti^{4+} par les nano- TiO_2 et rejet d' Ag^+ par les nano-Ag (Giao *et al.*, 2017)

Le **type de boues** impacte le taux de dissolution. Dans les boues floculantes, le rejet d'ions est plus important. En effet, l'adsorption est importante dans les boues activées, ce qui réduit l'homogénéisation. Les agrégats que peuvent former les NMM sont plus petits, ce qui implique qu'une plus grande surface effective pour la dissolution de l'Ag est disponible (Gu *et al.*, 2014).

À noter que les phénomènes d'agrégation et d'adsorption peut impacter la dissolution des NMM dans les boues activées. Les NMM associés à des particules inorganiques (Kiser *et al.*, 2009) et aux MON ont un taux de dissolution plus faible car ils sont stabilisés (Chaúque *et al.*, 2016). De plus, les nano-ag agrégés ou adsorbés sur les boues activées forment de plus grands agrégats, moins susceptibles de relâcher des ions que les nanoparticules seules (Giao *et al.*, 2017). Les ligands, qu'ils soient organiques (carbone organique dissout) ou inorganiques (comme les ions sulfure ou chlorure) diminuent la quantité d'ions argent dans les effluents et boues de STEP (Sheng *et al.*, 2018).

2.3.3.6.1.6 Réactions d'oxydo-réduction, sulfuration et complexation

Les NMM de métaux de classe B (Ag, Zn, Cu) forment des oxydes métalliques partiellement solubles qui ont une grande affinité avec les composants inorganiques, ligands organiques sulfurés et les bi-macromolécules contenant du soufre (Lowry *et al.*, 2012).

- **Nano-Ag**

En fonction des conditions et des propriétés des nano-Ag (par exemple, si les particules ont un revêtement et en fonction du type, de la taille du revêtement) les particules d'argent sont transformées en différentes espèces comme l'ion Ag^+ , l' Ag_2O , l' Ag_2S .

La **dissolution oxydante** des nano-Ag de différentes tailles et avec différents revêtements et agents stabilisants a été attestée dans plusieurs publications (Kaegi *et al.*, 2013). Après la dissolution, les ions peuvent :

- réagir avec des ligands (comme les Cl^- , les S^{2-} , les PO_4^{3-} , etc.) des eaux usées pour former des complexes (Zhang Z. *et al.*, 2016). En effet, la **complexation des NMM** peut avoir lieu

dans les boues activées par l'action de microbienne et la présence de ligands (Eduok *et al.*, 2013).

- Être **sulfurés** (Liu *et al.*, 2011, Doolette *et al.*, 2013, Ma *et al.*, 2012) en présence de bisulfites.

La réaction d'oxydation a lieu en présence d'oxygène et la sulfuration est généralement favorisée en absence d'oxygène, quand le bioréacteur entre en phase anoxique par exemple. Les nano-Ag peuvent aussi subir une **conversion directe en Ag₂S** via une oxysulfidation, qui a lieu en cas de faible quantités de O₂ dissout, en phase anoxique (Doolette *et al.*, 2013). Une fois formé les Ag₂S sont très résistants à l'oxydation et la dissolution d'Ag.

La conversion de nano-Ag en argent sulfuré sous forme nanoparticulaire dans les boues activées est de 85 %, contre 92 % dans les digestats (en conditions anaérobies). Cependant, dans les boues aérobies, la forme macro des Ag₂S n'est pas observée (contre 13% pour les boues anaérobies), ce qui suppose que la conversion de Ag₂S sous forme nanoparticulaire à l'Ag₂S sous forme plus importante est possible seulement dans des conditions anaérobies (Kaegi *et al.*, 2011).

La cinétique de la réaction de sulfuration dans les boues activées dépend de la taille, la solubilité des nano-Ag, la structure (polycristalline). La sulfuration des nano-Ag de taille de 100 nm est bloquée à un certain point à cause de la diminution de la disponibilité des Ag⁰ dû à la diminution de la solubilité, et à la forme polycristalline des nano-Ag de 10 nm (Keagi *et al.*, 2013).

Les paramètres des eaux usées et des boues activées qui influencent la sulfuration sont :

- la présence d'acides humiques, qui augmentent le taux de sulfuration des nano-Ag (Thalman, 2015)
- et la présence de métaux soufrés (ZnS ou CuS) qui produisent des HS⁻ dans des conditions oxiques (présence d'oxygène). La présence de HS⁻ en quantité suffisante permettrait de réaliser la sulfuration totale des nano-Ag. Le taux de la réaction dépend de la taille des nano-Ag et de la concentration en métaux sulfurés.

La sulfuration et la corrosion des NMM fonctionnalisées avec du PVP et du citrate n'est pas entravée par le revêtement mais la formation d'une couche de revêtement passif a été observée pouvant ralentir la cinétique de corrosion (Kaegi *et al.*, 2013 ; Ma *et al.* 2014).

• nano-CeO₂

Certains NMM comme le nano-CeO₂ sont réduits dans les boues activées. En effet, une grande proportion des nano-CeO₂ vont s'associer à des solides dans les boues activées, puis sont réduits de Ce(IV) à Ce(III) au contact des bactéries (Barton, 2014). Par la suite, l'environnement oxydant des milieux anaérobies provoque la formation de Ce₂(SO₄)₃-8H₂O en présence de fort taux de sulfure. Puis, en conditions anaérobies (par exemple lors de la digestion des boues) le Ce₂S₃ va se former dans les biosolides (Barton, 2014). Une autre transformation possible dans les boues activées, observée dans les milieux naturels, est la formation de CePO₄ après réduction du nano-CeO₂ (Barton, 2014).

Barton *et al.* (2015) ont montré que la fonctionnalisation impacte le comportement des nano-CeO₂ au niveau de la cinétique de la réaction de réduction de Ce (IV) en Ce (III) : les NMM non fonctionnalisés réagissent plus rapidement. Le contact direct avec les membranes des bactéries est important lors des transformations physico-chimiques des NMM d'oxydes métalliques : la présence d'un revêtement limite les interactions. **La fonctionnalisation diminue la cinétique des réactions et peut diminuer l'efficacité du traitement des STEP** (Barton *et al.*, 2015).

• Nano-ZnO

Après dissolution du nano-ZnO, les cations vont former des complexes avec la MO naturellement présente dans les effluents comme les acides humiques ou les molécules qui possèdent un groupe fonctionnel carboxylique (-COO-) et phénolique (-ArO-). Ces groupes fonctionnels ont une grande capacité de complexation des ions métalliques (Chaúque *et al.*, 2016). Ainsi les acides humiques peuvent provoquer l'élimination du zinc issu des nano-ZnO par des processus de complexation et précipitation : par formation de Zn(OH)⁺ insoluble, et/ou sorption de nano-ZnO (Chaúque *et al.*, 2016). La MO empêche la spéciation chimique et physique des nano-ZnO en réalisant une complexation et donc limite la quantité de rejet sous forme ionique (Chaúque *et al.*, 2016). En effet, la MO agit comme

une couverture sur les NMM et minimise leur dissolution. Les MO altèrent la composition chimique de la surface des NMM (Lowry *et al.*, 2012).

Barton *et al.* (2015) reportent également la sulfuration de nano-ZnO en ZnS dans les STEP.

Un autre phénomène à prendre en compte lors des réactions d'oxydo-réduction est la présence de lumière (photo-oxydation et photo-réduction). La présence de lumière peut affecter les revêtements des NMM, leur état d'oxydation, provoquer la production d'espèces dérivées réactives de l'oxygène (DRO). Certains NMM peuvent être oxydés ou réduits en présence de lumière. Certains NMM comme le nano-TiO₂ et les NTC sont photo-actifs et vont produire des DRO (Lowry *et al.*, 2012).

Le Tableau 26 récapitule les phénomènes qui ont lieu lors du traitement secondaire des effluents.

2.3.3.6.2 Les NMM en sortie des traitements secondaires

Une grande partie des NMM en sortie de traitement secondaire est biosorbé dans les boues activées.

Après le passage dans le premier et le deuxième clarificateur, presque tous (96 %) les nano-CeO₂ sont associés à la phase solide (Barton *et al.*, 2015). Choi *et al.* (2017) ont trouvé que 80 % et 68 % des Ti et Zn issus des nano-TiO₂ et nano-ZnO respectivement se retrouvent dans les boues primaires et secondaires. La plupart des Ti, sous forme NMM et sous forme macro, sont associés à la biomasse et finissent dans les boues, et une autre faible partie reste dans les effluents liquides (Kiser *et al.*, 2009). Doolette *et al.* (2013) ont montré que la majorité des nano-ag injectés dans un réacteur discontinu séquentiel sont retenus dans les boues activées. Wang *et al.* reportent également une tendance à l'accumulation dans les biosolides des nano-NiO (2017a) et des CuO (2017b) dans un réacteur discontinu en laboratoire.

Lors de la sédimentation secondaire (avec des solides en suspension totaux de 1000-4000 mg/l) : 62 à 94 % des NMM d'oxydes de graphène sont éliminés dans les boues secondaires et le taux est de 73 à 91 % pour les nano-graphènes de quelques couches (Yang *et al.*, 2015).

Les nano-Ag, nano-ZnO et nano-CeO₂ vont être sous forme sulfurés dans les boues de STEP. Après décantation primaire, bassin d'aération, décantation secondaire, les nano-ZnO sont présents sous forme d'un mélange de ZnS, Zn-Fe oxy/hydroxyde, Zn₃(PO₄)₂ et les nano-Ag sont présents dans les boues sous forme de nano-Ag₂S (Ma *et al.*, 2014). Doolette *et al.* (2013) ont observé dans les boues activées des agrégats de nano-Ag de taille de 100 à 120 nm de diamètre, qui sont constitués de NM sphériques de 40-50 nm de diamètre. Ces agrégats sont potentiellement des Ag₂S de taille nanoparticulaire.

Les NMM restants dans les effluents ont tendance à s'agréger entre eux ou avec des constituants des eaux usées pour être stables. Zhang *et al.* (2017) ont mesuré une distribution de taille de particules entre 15 et 47 nm pour les nano-ZnO. Les auteurs concluent donc que l'utilisation d'une membrane de taille de pore de 40 nm pourrait éliminer totalement les nano-ZnO et compléterait l'élimination des nano-ZnO via l'agrégation et l'adsorption sur les boues activées.

2.3.3.6.3 Conclusion

Les NMM subissent dans les traitements secondaires donc de nombreuses transformations (dissolution, réactions d'oxydo/réduction, sulfuration, agrégation, adsorption, etc.), qui vont modifier leur transport, mobilité, réactivité.

Les caractéristiques des surfaces des NMM sont d'une grande importance pour expliquer et comprendre leur devenir dans les STEP et ne doivent pas être négligées dans les études. Chaque NMM doit être étudiée spécifiquement et il est difficile de réaliser une extrapolation d'un NMM sur un autre.

Les NMM ont une forte affinité avec la MO et avec les cellules des populations des boues activées et sont majoritairement présents dans les boues activées des bioréacteurs. Une grande partie des NMM est susceptible de se retrouver dans les boues primaires et secondaires associés aux solides. Une fraction non négligeable entre malgré tout dans les traitements tertiaires des STEP.

La Figure 43 ci-après représente les principales interactions qui peuvent avoir lieu dans les STEP et le tableau résume les paramètres d'influence des NMM sur les interactions dans les boues activées.

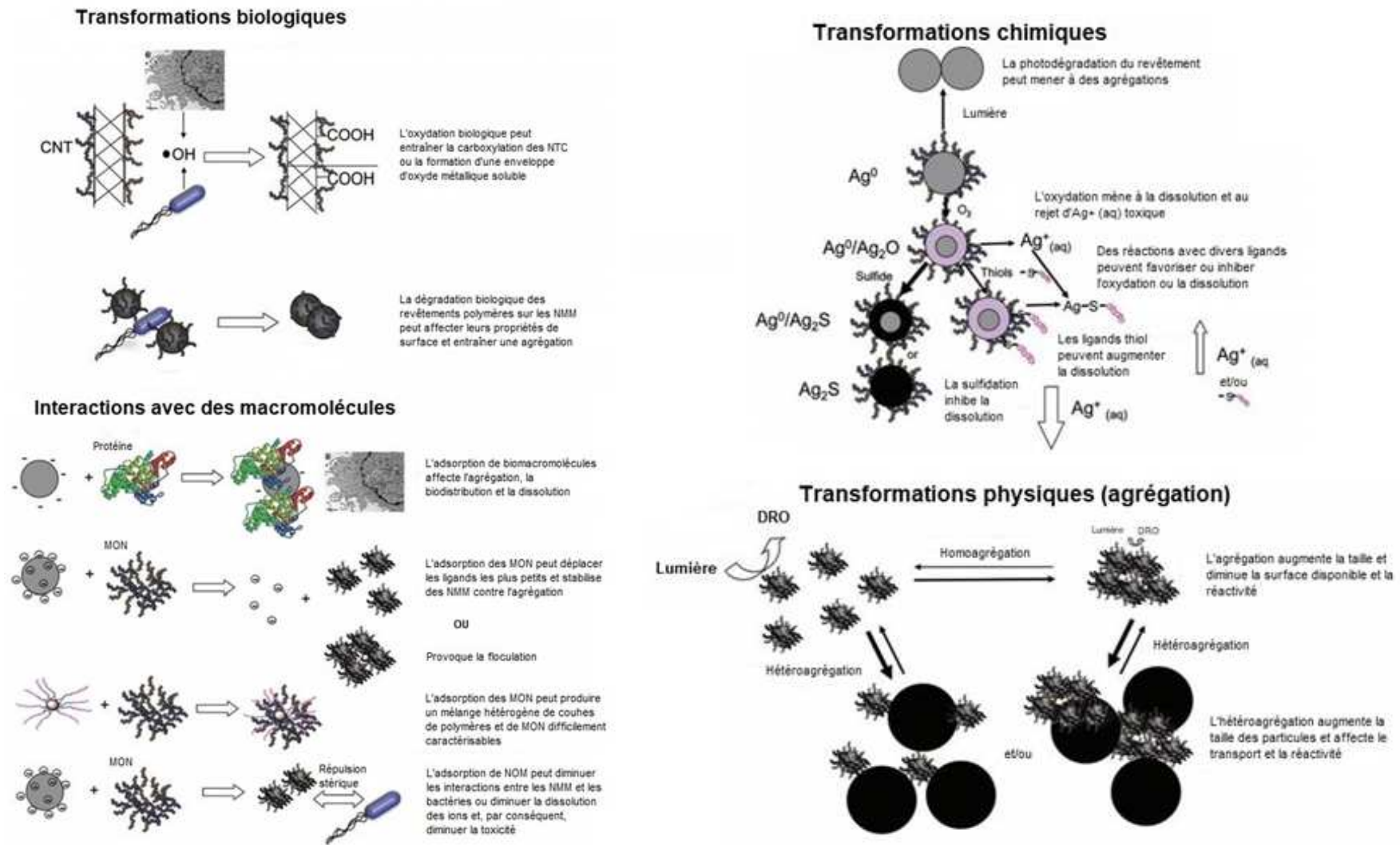


Figure 43. Récapitulatif des transformations que subissent les NMM dans les STEP (Lowry et al., 2012)

Tableau 27. Réactions des NMM lors des traitements secondaires et paramètres d'influence.

Type de réaction	Paramètres d'influence	NMM	Impact	Sources
Réactions d'oxydo-réduction puis sulfuration	Milieu riche en soufre et réduit (par exemple présence de métaux soufrés comme ZnS et CuS qui produisent des HS ⁻)	Ag, ZnO, CeO ₂	Formation de : Ag ₂ S (transformation du nano-Ag) ZnS (transformation du nano-ZnO) Ce ₂ (SO ₄) ₃ ·8H ₂ O (transformation du nano-CeO ₂) ou de Ce ₂ S ₃ dans des conditions anaérobies	Barton, 2014 Barton <i>et al.</i> , 2015 Kim <i>et al.</i> , 2010
oxysulfidation	Faibles quantités de O ₂ dissout, en phase anoxique	Ag	Conversion directe en Ag ₂ S	Doolette <i>et al.</i> , 2013
Complexation	Présence de composés inorganiques	ZnO, CeO ₂	- les nano-ZnO sont transformés et sous forme de mélange de : Zn-Fe oxy/hydroxyde, Zn ₃ (PO ₄) ₂ (les nano-ZnO ne sont plus détectés en fin du process) - formation possible de CePO ₄ après réduction du nano-CeO ₂	Ma <i>et al.</i> , 2014 Lowry <i>et al.</i> , 2012
Sulfuration	Présence d'acides humiques	Ag	Augmentation le taux de sulfuration	Basilius et Thalmann, 2015
Sulfuration	Présence d'un revêtement citrate ou PVP	Ag	La sulfuration a lieu mais la cinétique de la réaction est réduite.	Kaegi <i>et al.</i> , 2013 ; Ma <i>et al.</i> 2014
Réactions d'oxydo-réduction	Présence de lumière	TiO ₂ NTC	NMM photo-actifs : production de dérivés réactifs de l'oxygène	Lowry <i>et al.</i> , 2012
Agrégation	La présence de lumière visible	Ag	La lumière détériore le revêtement de gomme arabique des nano-Ag et favorise l'agrégation des nano-Ag et donc leur sédimentation	Lowry <i>et al.</i> , 2012
	Présence d'électrolyte	TiO ₂ , ZnO	ions monovalents et bivalents : augmentation de la stabilité des nano-TiO ₂ et nano-ZnO ions trivalents : diminution de la stabilité et donc augmentation de l'agrégation et de la décantation.	Zhou <i>et al.</i> , 2015
	Boues granulaires	Ag	Agrégation préférentiellement à la biosorption	Gu <i>et al.</i> , 2014
Adsorption	Avec la MO	NMM carbonés, métalliques et	Sorption augmentée en présence de MO	Wang <i>et al.</i> , 2012 ; Eduok <i>et al.</i> , 2013 ; Kiser <i>et al.</i> , 2010 ; Chaúque <i>et al.</i> , 2014
	Avec les micro-organismes des boues activées	d'oxydes métalliques	Adsorption à la surface des bactéries des boues activées. Rétention dans les boues.	Gu <i>et al.</i> , 2014 ; Ahmed et Rodrigues, 2013
	Fonctionnalisation	NMM carbonés et Ag	Diminution de la capacité de sorption par stabilisation	Hendren <i>et al.</i> , 2013 ; Kiser <i>et al.</i> , 2010
	Type et structure des boues activées	Ag	Adsorption plus grande dans les boues floculantes que dans les boues granulaires.	Gu <i>et al.</i> , 2014
Dissolution	Présence de ligands organiques et inorganiques	Ag	Diminution de la dissolution	Sheng <i>et al.</i> , 2018 ; Giao <i>et al.</i> , 2017 ; Chauque <i>et al.</i> , 2016
Dissolution	Type et structure des boues activées	Ag	Dans les boues floculantes, le rejet d'ions est plus important que dans les boues granulaires.	Gu <i>et al.</i> , 2014

Type de réaction	Paramètres d'influence	NMM	Impact	Sources
Dissolution	Taille du NMM	NMM	Plus la taille du NMM est faible, plus la solubilité augmente.	Ma <i>et al.</i> , 2014
Dissolution	pH	Ag, ZnO	A pH acide, le taux de dissolution est plus élevé qu'à pH neutre.	Mboyi <i>et al.</i> , 2017
Décantation	Présence de ligands organiques	Ag	Association avec des ligands organiques contenant des groupes thiols à la suite de l'oxydation des nano-Ag → modification de la capacité de décantation, de la réactivité du nano-Ag	Giao <i>et al.</i> , 2017
	Présence de NMM	nano-ZnO, nano-TiO ₂ , nano-CuO, nano-Ag avec PVP, citrate	Diminution de la capacité de décantation des boues.	Puay <i>et al.</i> , 2015 ; Cervantes-Avliés et Cuevas-Rodriguez, 2017 ; Yang <i>et al.</i> , 2013 ; Hou <i>et al.</i> , 2015 ; Eduok <i>et al.</i> , 2015 ; Sheng <i>et al.</i> , 2018
	Présence de NMM	nano-ZnO, nano-Ag sans revêtement	Augmentation de la capacité de décantation des boues	Chaúque <i>et al.</i> , 2014 ; Zheng <i>et al.</i> , 2011 ; Kiser <i>et al.</i> , 2010 ; Sheng <i>et al.</i> , 2018
Agrégation et floculation	Présence SPE et notamment de protéines	NMM métalliques	Désagrégation des NMM et donc augmente la biodisponibilité et le contact avec les micro-organismes. Les NMM se lient avec les ligands organiques des SPE	Eduok <i>et al.</i> , 2013
Agrégation	Enzymes des micro-organismes	NTC	Oxydation et carboxylation par des radicaux OH produits par des enzymes. Cette oxydation provoque une augmentation de la charge en surface des NMM et donc modifie leur capacité d'agrégation et diminue leur hydrophobicité	Lowry <i>et al.</i> , 2012

2.3.3.7 Devenir et transformation(s) des NMM lors des traitements tertiaires des effluents liquides

Peu d'études ont été publiées sur l'influence des NMM dans les traitements tertiaires.

On peut s'attendre à une élimination mécanique via les processus de filtration poussés (nanofiltration, ultrafiltration, osmose inverse), ou d'adsorption (sur un lit de charbon actif). Toutefois, aucune étude n'a été référencée sur cette thématique. Shi *et al.* (2016) montrent que la filtration provoque l'agglomération des NMM et donc améliore leur élimination dans les eaux.

Concernant les procédés de désinfection, (UV et Ozone), on répertorie une seule étude en lien avec l'ozonation. Thalmann *et al.* (2015) ont étudié les effets de l'ozonation dans les STEP sur les nano-Ag₂S, sur le court terme. Ils ont analysé les produits de l'oxydation des nano-Ag₂S par l'ozone et ont observé que cette réaction mène à la formation de chlorure d'argent dans les effluents. Ils ont testé la toxicité à court terme sur une algue verte *Chlamydomonas reinhardtii*, après l'ozonation des effluents contenant des nano-Ag₂S et ont montré que la toxicité augmente et devient équivalente à celle des Ag⁺. Ils en déduisent que le traitement à l'ozone dans les STEP provoque l'oxydation des nano-Ag₂S préalablement formés lors des traitement primaires et secondaires, et mène à une augmentation de la toxicité à cause de la production d'ion argent dans les effluents.

2.3.4 L'impact des nanomatériaux sur les traitements des eaux usées

Les NMM peuvent interférer dans les processus de traitement (Brar *et al.* 2010). Un des mécanismes les plus étudiés est l'impact des NMM sur les populations microbiennes des boues activées, provoquant potentiellement une diminution des efficacités d'élimination des charges organiques et d'autres polluants. Dans ce paragraphe l'impact des NMM sur la population microbienne et leurs mécanismes de défense est expliqué, ainsi que les conséquences induites sur les taux d'élimination de la DCO, de l'azote et du phosphore.

2.3.4.2 Mécanismes de toxicité des NMM vis-à-vis de la population bactérienne des boues activées

La littérature recense plusieurs mécanismes liés à la présence de NMM et provoquant une toxicité de la population bactérienne. Les mécanismes sont détaillés ci-dessous.

Certains NMM ont des mécanismes de toxicité propres à leur forme de NMM. Les NMM de cuivre dans les boues activées sont moins toxiques que les ions cuivre eux-mêmes (Ganesh *et al.*, 2010). Ceux-ci impactent les bactéries oxydantes de l'ammoniac et les coliformes. L'effet inhibiteur observé en présence des ions cuivre n'est pas observé pour les NMM à 10 mg/l.

Les NMM peuvent inhiber certaines espèces de bactéries dans les boues activées et donc réduire l'efficacité du traitement des effluents (Madelia *et al.*, 2016). Les boues activées dans les STEP sont composées de bactéries avec des fonctions variées et interdépendantes. Si un groupe de bactéries est affecté par les NMM, le fonctionnement habituel du réacteur pourrait être perturbé. Des recherches ont prouvé que les NMM métalliques (oxydes métalliques ou métaux de valence zéro, par exemple Ag, ZnO, SiO₂, TiO₂ et CuO) peuvent affecter les performances et la communauté microbienne des systèmes de traitement biologique des eaux usées (Chen H. *et al.*, 2014 ; Luna-delRisco *et al.*, 2011 ; Mu *et al.*, 2011 ; Puay *et al.*, 2015 ; Zheng *et al.*, 2012).

À noter toutefois que dans la plupart des études, les effets des NMM sur les communautés microbiennes sont testés pour des concentrations beaucoup plus élevées que les concentrations réellement présentes dans les effluents de STEP actuellement (Doolette *et al.*, 2013).

Les effets des NMM sur les populations microbiennes dépendent : du milieu dans lequel ils se trouvent (présence ou non d'oxygène, composition des boues, présence d'autres polluants, etc.), du type de NMM (taille, forme, revêtement, etc.) et de la composition de la population microbienne.

2.3.4.2.1 Rejet d'ions métalliques dans les boues activées

La dissolution des NMM peut impacter les micro-organismes, en formation des espèces ioniques toxiques pour les micro-organismes. C'est le cas notamment pour les NMM métalliques (Wang *et al.*, 2017a).

Le mécanisme principal de toxicité des nano-Ag sur les bactéries nitrifiantes serait le rejet d'ions argent (Giao *et al.*, 2017). Les ions argent s'attachent aux membranes cellulaires et provoquent des

changements morphologiques (diminution de la taille) en diminuant l'épaisseur de la couche externe des bactéries (Giao *et al.*, 2017). Des controverses existent toutefois sur le fait que le nano-ag soit toxique uniquement à cause du rejet d'ions ou à cause d'autres mécanismes liés à leur forme nanoparticulaire.

Les nano-CuO sont également toxiques via le rejet d'ions Cu. La présence de Cu²⁺ dans les cellules provoque le dysfonctionnement des fonctions mitochondriales (Wang *et al.*, 2017).

Une inhibition de l'activité des bactéries des boues activées est observée et est liée en partie à la présence des ions Zn²⁺ et Ti⁴⁺ (Zhou *et al.* (2015).

Cette dissolution dépend de différents facteurs :

- **du temps de contact et des concentrations** des NMM (Wang *et al.*, 2017a ; Eduok *et al.*, 2013) ;

La présence de nano-Ag à très forte concentration pousse les nano-Ag à s'agréger et à précipiter, ce qui réduirait la biodisponibilité des nano-Ag et le rejet d'ions argent et donc réduit la toxicité (Zhang C. *et al.*, 2015).

À faible concentration (<0,1 mg/l), les nano-Ag n'ont pas d'impact sur l'activité enzymatique et le taux métabolique des micro-organismes des boues. À plus forte concentration, les bactéries hétérotrophes ont une activité limitée ce qui provoque une réduction de l'élimination de la charge polluante (Zhang Z. *et al.*, 2016). Mboyi *et al.* (2017) reportent une concentration létale pour les cellules de 3 bactéries des STEP (*Bacillus licheniformis*, *Brevibacillus laterosporus* et *Pseudomonas putida*) de 0,65 g/l de nano-Ag. L'augmentation de la concentration de nano-ZnO provoque également une diminution drastique de ces bactéries.

L'augmentation de la concentration des nano-CuO provoque une augmentation de la présence des ions cuivre et augmente leur toxicité (Wang *et al.*, 2017a).

Au-dessus de 0,45 mg/L de Zn²⁺ les bactéries impliquées dans l'élimination biologique de l'azote et du phosphore sont impactées (Zhang *et al.*, 2017).

- **de l'alcalinité et de la dureté** du milieu et de la composition de la membrane cellulaire (Eduok *et al.*, 2013) pour le nano-Ag.

- **de la taille** des nano-Ag : Eduok *et al.* (2013) ont notamment réalisé une synthèse bibliographique des études à ce sujet, montrant que les concentrations minimales d'inhibition varient de moins de 1 µg/ml à plus de 100 µg/ml, pour des NMM dont le diamètre est compris entre 2 et 300 nm

- **de l'âge** des nano-Ag (Sheng *et al.*, 2018) : des nano-Ag vieillissent ont tendance à rejeter plus d'ions Ag.

- **du pH** (Mboyi *et al.*, 2017) : à pH acide le taux de dissolution des NMM est plus élevé ce qui provoque une présence plus importante d'ions susceptibles de rentrer en contact avec les micro-organismes et de les impacter.

- **des conditions oxydantes** (Zhang C. *et al.*, 2016) : le rejet d'ion issu d'une dissolution oxydative des nano-Ag est une réaction d'oxydo-réduction qui nécessite la présence d'oxygène dissout comme oxydant. Cette réaction produit aussi des espèces dérivées réactives de l'oxygène (DRO) comme le H₂O₂ qui contribuent également à la toxicité des nano-Ag. La production d'ion argent est aussi due à la désorption d'ions Ag de la surface des nano-Ag, or la formation de surface adsorbante des ions Ag avant désorption nécessite également la présence d'oxygène dissout.

- **du type de boues** : les ions argent sont plus facilement rejetés dans des boues floculantes. L'adsorption sur les boues diminue l'aggrégation. Les nano-Ag sont donc de taille inférieure et sont dispersés dans les boues. Ils présentent donc une surface disponible pour la dissolution plus importante ce qui provoque plus de rejet d'ions (Gu *et al.*, 2014).

2.3.4.2.2 Pénétration et/ou destruction de la cytomembrane des cellules microbiennes

Certains NMM peuvent détruire la membrane cellulaire et être internalisés par les micro-organismes.

Les composants principaux des parois cellulaires sont les protéines et les polysaccharides. L'augmentation de la présence de substances organiques lors de la présence de nano-ZnO peut

provoquer une réduction de la biomasse et une rupture de la cellule (Zhang *et al.*, 2017). Comme présenté dans la Figure 42, les NMM entrent d'abord en contact avec les substances polymériques extracellulaires (SPE), les acides lipotéichoïdes (ALT) et les lipopolysaccharides (LPS). Grâce à la petite taille des NMM, peuvent atteindre les membranes de phospholipides ou de protéines, qui entrent en jeu dans les activités physiologiques des cellules (Wang et Chen, 2015). Les impacts sur les fonctions des bactéries vont se déclencher si le contact entre NMM et les phospholipides et protéines a lieu. Par exemple, les enzymes de la nitrification et dénitrification sont des enzymes intégrées dans la membrane cellulaire ou présentes dans le cytoplasme. La perturbation des membranes cellulaires est un mécanisme important de l'activité antibactérienne des NMM (Wang et Chen, 2015). L'adsorption des NMM peut provoquer la rupture des membranes phospholipides.

Les scientifiques observent ce phénomène par mesure du rejet de l'enzyme lactico-déshydrogénase (LDH) en dehors de la cellule, ce qui indique que la membrane cellulaire est affectée par la présence des NMM. Ainsi, Li *et al.* (2017) observent que la membrane cellulaire est endommagée par la présence de nano-TiO₂ entre 2 et 60 mg/l. plus la concentration augmente plus l'enzyme est présente en dehors de la cellule. La destruction de la cytomembrane modifie la morphologie, les fonctions physiologiques des micro-organismes dans les boues activées.

Le processus d'internalisation des nano-ZnO peut être réalisé sans dommage mécanique de la cellule membranaire. Une fraction de nano-ZnO peut être soluble et passer à l'intérieur de la cellule membranaire par diffusion et former des complexes de zinc. Les effets produits par l'internalisation de nano-ZnO peuvent altérer la performance des micro-organismes aérobies. L'internalisation n'a pas été observée pour tous les micro-organismes. Les caractéristiques des micro-organismes comme l'épaisseur et la composition de la membrane, le métabolisme, les forces électrostatiques peuvent également être responsable de l'internalisation des nano-ZnO (Cervantes-Avliés et Cuevas-Rodriguez, 2017).

L'internalisation et la déposition de nanoparticules de palladium ont été observées dans l'espace périplasmique de *Shewanella oneidensis* (Eduok *et al.*, 2013). L'assimilation et l'internalisation de nano-ZnO et nano-TiO₂ ont été référencées pour *Salmonella typhimurium* et *Escherichia coli*. Les nano-CuO et les nano-NiO peuvent pénétrer la cytomembrane des cellules microbiennes à l'intérieur des boues activées. De fortes concentrations provoquent une destruction de l'intégrité de la cytomembrane des boues activées et impactent par conséquent la morphologie et les fonctions physiologiques des micro-organismes (Wang *et al.*, 2017a ; b). La présence de nano-Fe₃O₄ provoque le rejet de déshydrogénase lactate, ce qui indique la cytomembrane des cellules est affectées (Ma *et al.*, 2017).

Le mélange de NMM (0,01 mg/L de nano-Ag⁰, 0,08 mg/L de nano-TiO₂ et 0,12 mg/L de nano-ZnO) détruit l'intégrité des cellules des bactéries en formant des trous sur la membrane cellulaire (Eduok *et al.*, 2015).

Les nano-TiO₂ peuvent être assimilés par les cellules bactériennes et provoquent un stress oxydatif ce qui endommage l'ADN et entraîne la mort cellulaire (Qiu *et al.*, 2016b). L'effet inhibiteur des nano-TiO₂ a également été observé en absence de lumière (Qiu *et al.*, 2016b). Ceci pourrait suggérer que l'activité photocatalytique des nano-TiO₂ n'est pas la seule responsable de leur toxicité. Les auteurs suggèrent que la taille peut également contribuer à la toxicité des nano-TiO₂.

Zhang Z. *et al.* (2016) ont montré que les nano-Ag n'ont pas d'impact significatif sur la population microbienne à 0,1 mg/l, mais à partir de 1 mg/l et à 10 mg/l, des membranes cellulaires sont rompues (fuites cytoplasmiques détectées). À cause d'une grande affinité entre les nano-Ag et les organismes, les nano-ag s'accumulent à la surface et à l'intérieur des cellules. De plus, la toxicité des nano-ag empêche l'activité microbienne en limitant le transport des nutriments dans les boues activées.

2.3.4.2.3 Production de dérivés réactifs de l'oxygène (DRO)

Un des mécanismes toxiques des NMM est la production de d'espèces réactives dérivées de l'oxygène (DRO). La plupart des cellules ont la capacité de neutraliser une certaine quantité de DRO via des réactions enzymatiques, mais cette capacité est limitée (Wang et Chen, 2015).

Les NMM génèrent la formation d'espèces réactives dérivées de l'oxygène (DRO). Les DRO sont des espèces chimiques oxygénées comme les ions oxygénés et les peroxydes, des radicaux libres (OH⁻), de l'oxygène singulet (¹O₂), des superoxydes (O₂⁻) qui sont chimiquement très réactifs étant donnée la

présence d'électrons de valence non appariés. La formation de DRO due à la présence de ces NMM serait une autre explication à l'inhibition des boues activées. Quand les NMM sont attachés à la surface de la cellule, ils pénètrent la membrane, entrent à l'intérieur des cellules et produisent des DRO. Une production trop importante de DRO peut provoquer un stress oxydatif dans la membrane cellulaire, la peroxydation de constituants de l'organelle (Wang et Chen, 2015) et une perturbation et/ou une atrophie métabolique cellulaire, qui peut mener à la mort cellulaire (Tang *et al.*, 2018). Entre autres, les DRO provoquent la destruction de la membrane cellulaire, la détérioration de l'ADN et l'ARN, la peroxydation des lipides, un stress oxydatif, l'inhibition de l'exo-polysaccharide (Eduok *et al.*, 2013), bouleverser la capacité de défense des micro-organismes et provoquer l'inactivation de certaines enzymes (Wang *et al.*, 2017b).

Les nano-NiO, les nano-CuO (Wang *et al.*, 2017a ; 2017b), les nano-ZnO, les nano-TiO₂ (Xiao-Hang X. *et al.*, 2015), les nano-Fe₃O₄ (Ma *et al.*, 2017), les nano-oxydes de graphène (Ahmed et Rodrigues, 2015), les nano-Ag (Gu *et al.*, 2014) provoquent la formation d'espèces DRO. Par exemple, Wang *et al.* (2017b) reportent l'augmentation de la production de DRO de 5 %, 13 %, 28 % et 44 % à l'ajout de 2, 10, 30 et 60 mg/L de nano-CuO respectivement dans les boues activées. La présence de nano-TiO₂ provoque l'augmentation de DRO dans les boues activées de 14,57 % à 30 mg/L et 19,74 % à 60 mg/L (Li *et al.*, 2017).

La toxicité des nano-TiO₂ dépend de leur concentration et des conditions d'exposition à la lumière (Mathur *et al.*, 2017 ; Qiu *et al.*, 2016b). Plus la concentration des nano-TiO₂ est importante, plus la toxicité augmente. Les propriétés photocatalytiques des nano-TiO₂ ont un impact non négligeable : l'exposition à des radiations à faible longueur d'onde mène à plus de photo-activation et donc à la formation de plus de DRO.

La formation d'espèces réactives dérivées de l'oxygène dépend du pH : par exemple le nano-TiO₂ produit plus de DRO à pH basique.

2.3.4.2.4 Désactivation de l'activité enzymatique

Certains NMM peut provoquer une diminution de l'activité enzymatique. Des études montrent que l'exposition aux nano-TiO₂ peut provoquer l'inhibition de l'expression de plusieurs enzymes fonctionnelles, comme la déhydrogénase, la mono-oxygenase ammoniacal, et l'oxydoréductase nitrite (Zheng *et al.* 2011 ; Li *et al.* 2013). La présence de nano-Fe₃O₄ affecte les activités enzymatiques des boues activées (Ma *et al.*, 2017).

2.3.4.2.5 Diminution la respiration des boues activées

Les NMM peuvent perturber la respiration des boues activées. Le Tableau 28 présente des exemples d'impact des NMM sur la respiration des boues activées.

Les nano-TiO₂ et les nano-ZnO ont un impact sur la respiration des boues activées, nano-TiO₂ ayant un impact plus important (Zhang J. *et al.*, 2016). Le taux d'inhibition n'est pas proportionnel à la concentration de nano-TiO₂ contrairement au cas de nano-ZnO, où plus la concentration augmente, plus le taux de consommation de dioxygène diminue. De plus, Zhou *et al.* (2016) ont observé que l'inhibition est immédiate avec le nano-ZnO et retardée avec le nano-TiO₂.

Tableau 28. Impact des NMM sur la respiration des boues activées.

NMM	Concentration	Impact	Source
nano-TiO ₂	>10 mg/l	Inhibition la respiration et l'activité catabolique des bactéries hétérotrophes.	Li <i>et al.</i> (2017)
nano-ZnO	450 mg/l	Empêche l'assimilation d'oxygène par les micro-organismes.	Cervantes-Avliés et Cuevas-Rodriguez (2017)
nano-ZnO	100 mg/L	Diminution de la respiration des boues activées	Zhou <i>et al.</i> , 2015
NTC	>0,5 g/l	Inhibition de la respiration à partir de 0,5 g/l. 65 % d'inhibition à 3,2 g/l.	Hai <i>et al.</i> , 2014

A contrario, Eduok *et al.* (2015) ont montré que la respiration des boues activées augmente en présence de nano-métaux. Ceci serait dû à un stress physiologique des micro-organismes qui augmentent leur absorption d'oxygène.

2.3.4.2.6 Impacts indirects des NMM sur la population bactérienne

Certains NMM sont hydrolysés dans l'eau et forment des hydroxydes, ce qui augmente le pH. Or, la plupart de l'activité des enzymes des micro-organismes des boues activées a lieu à pH neutre. Si le pH change significativement, l'activité enzymatique pourrait diminuer, ce qui provoquerait une diminution des performances des boues activées (Wang et Chen, 2015).

Les NMM de graphènes ont un mécanisme de toxicité spécifique à leurs propriétés. Il consiste à enfermer des bactéries entre les couches des NMM de graphène, les empêchant de consommer les nutriments dont elles ont besoin (Suárez-Iglesias *et al.*, 2017).

2.3.4.3 Mécanismes de défense des micro-organismes

2.3.4.3.1 Production de substances polymériques extracellulaires

Les micro-organismes des boues activées vivent et se développent sous forme d'agrégats au sein des biofilms. Les micro-organismes se fixent sur une matrice de substances polymériques extracellulaires (SPE). Les SPE sont des biopolymères et sont composés principalement de polysaccharides et également de protéines, d'acides nucléiques, de phospholipides, etc. La composition chimique et physique des SPE dépend de la communauté microbienne (Tang *et al.*, 2018).

Le biofilm créé par les micro-organismes produit un bouclier (Mathur *et al.*, 2016). L'adhésion et l'agrégation par les substances polymériques extracellulaires dans les agrégats microbiens donnent lieu à une structure en couches multiples qui est un avantage quand les cellules agrégées ont besoin de protection contre l'exposition aux NMM (Tang *et al.*, 2018). Les **substances polymériques extracellulaires** (SPE) protègent les cellules microbiennes avec les forces de van der Waals et l'attraction électrostatique. La **présence de MO** dans les SPE peut diminuer le **potentiel zêta** et augmenter les repulsions électrostatiques, ce qui minimise le contact direct entre les NMM et les bactéries (Chen *et al.*, 2011).

L'agrégat microbien dans les biofilms augmente la capacité des micro-organismes à tolérer la toxicité induite par les NMM (Tang *et al.*, 2018). Les couches extérieures de l'agrégat microbien agissent comme une barrière pour retenir les NMM, ce qui aide la communauté entière à maintenir ses fonctions malgré l'exposition aux NMM (Tang *et al.*, 2018).

La protection par les SPE est possible en fonction de la taille des NMM et de leur charge de surface.

La taille des pores du biofilm est de l'ordre de 10 à 50 nm, ce qui bloque facilement les NMM sauf les plus petites nanoparticules. Par exemple, dans un biofilm bactérien de *Pseudomonas fluorescens* et *Mycobacterium smegmatis* exposés au nano-CeO₂, l'adsorption des NMM a lieu dans les couches extérieures du biofilm et les cellules bactériennes à l'intérieure ne sont pas affectées. Lorsque la couche extérieure devient saturée de NMM, ils se détachent, relarguant des NMM dans les eaux usées et permettant de protéger le biofilm de l'exposition aux NMM (Tang *et al.*, 2018). Mathur *et al.*, (2016) ont montré que plus la concentration des nano-TiO₂ augmente, plus l'épaisseur du biofilm et sa densité augmentent, à cause de l'adhérence des NMM sur le biofilm (Mathur *et al.*, 2016).

Les SPE des boues activées des STEP sont riches en protéines qui ont des groupes amines et carboxylate qui complexent avec une grande quantité de NMM (Tang *et al.*, 2018). Les NMM sont adsorbées par les SPE ce qui permet de protéger les cellules agrégées. La sorption des NMM est réalisée par la liaison entre les surfaces chargées des NMM et les fonctions ioniques des groupes de SPE, comme les groupes hydroxyl, carboxyl, phosphates et les groupes amines. Par exemple, les groupes carboxyl ont une charge négative à pH neutre qui peut complexer avec des NMM chargés positivement comme les nano-Ag ou les nano-Fe₃O₄.

Le mécanisme de protection par les SPE dépend également de caractéristiques physico-chimiques des boues activées (le pH et la présence de MO).

La production de SPE varie en fonction du pH et du type de micro-organismes mais la production maximum de SPE est produite lorsque le pH ne varie pas beaucoup. Certains micro-organismes produisent plus de SPE à pH acide et d'autres dans des conditions alcalines (Tan *et al.*, 2015). Le pH peut altérer la capacité des bactéries à produire des substances polymériques extracellulaires et donc

peut potentiellement augmenter la possibilité d'interaction entre les NMM et les bactéries (Chen *et al.*, 2011).

La présence de NMM provoque des modifications du type de SPE produites par les bactéries :

- Zhang *et al.* (2017) ont montré que les substances produites en absence de bactéries étaient principalement des substances de type acide aminé, protéines tryptophan, dérivés polyaromatiques, et polycarboxylate substances, alors qu'avec des nano-ZnO la production de substances de type acide aminé, protéine tryptophan, et d'acide fulvique est stimulée (Zhang *et al.*, 2017).
- L'exposition aux nano-CeO₂ augmente la quantité de groupes amine et carboxyl dans les biofilms.
- La production de polysaccharide augmente immédiatement après ajout de nano-Ag à 1 mg/l, dans des boues activées (Qiu *et al.*, 2016b).

L'augmentation de SPE lors de l'exposition aux NMM a été répertorié lors de la présence de nano-TiO₂ dans un digesteur pilote (Mathur *et al.*, 2016) ; en présence de nano-Ag dans les boues activées (Qiu *et al.*, 2016b) ; en présence de nano-Ag dans les effluents d'un réacteur membranaire (Zhang *et al.*, 2014).

2.3.4.3.2 Mécanismes d'adaptation aux NMM

Trois facteurs importants peuvent affecter l'impact des NMM sur la population bactérienne : l'adaptabilité microbienne, la redondance fonctionnelle des bactéries et la susceptibilité spécifiques aux espèces.

En effet, la détérioration des performances provoquée par certains NMM peut être minimale car plusieurs micro-organismes réalisent les mêmes fonctions et tous les groupes microbiens ne sont pas affectés de la même manière et en même temps. La redondance fonctionnelle permet de maintenir une stabilité des performances des STEP. L'adaptabilité micro-organismes leur permet de s'adapter à la présence de composés toxiques et de réduire la toxicité.

Eduok *et al.* (2015) ont montré que certaines espèces de bactéries sont sensibles à la présence de NMM et d'autres y sont tolérantes. Par exemple, ils montrent que le mélange de NMM a influencé les activités métaboliques de certaines bactéries et que d'autres bactéries comme les bactéries oxydantes de l'ammonium et du nitrite (comme Nitrosomonas, Nitrobacter, Nitrospira) sont très sensibles et ne se rétablissent pas. Ils notent tout de même que l'ammonium et le nitrite sont oxydés, ce qui leur laisse suggérer que d'autres espèces « nano-tolérantes » entrent en jeu dans la réaction. Les NMM peuvent donc réaliser une inhibition sélective de certains micro-organismes des boues activées (Eduok *et al.*, 2015).

La présence de nano-Ag provoque la disparition d'espèces peu résistantes. Celles hautement résistantes deviennent dominantes. Certaines bactéries peuvent même être stimulées par la présence de nano-Ag à faible concentration (1 mg/l) mais à plus grande concentration disparaissent (5 mg/l). Les bactéries n'ont pas toutes les mêmes capacités d'adaptation et de résistance aux changements de l'environnement et à la présence de NMM (Qiu *et al.*, 2016b). Cependant, Qiu *et al.* (2016b) montrent que la diversité de la communauté bactérienne provoque une efficacité d'élimination des polluants comme les nano-Ag dans les boues activées.

Les bioréacteurs dont la population bactérienne est attachée, sous forme de biofilms, ont tendance à avoir une meilleure résistance aux nano-Ag que les bioréacteurs dont la communauté bactérienne est libre, comme pour les boues activées (Zhang C. *et al.*, 2016). Par exemple, Sheng et Liu (2011) ont étudié les cellules hétérotrophes d'un biofilm d'un réacteur biologique rotatif à échelle réelle exposés à 200 mg/l de nano-ag. Ils observent que la diversité du biofilm est affectée mais que la fonction de la communauté reste la même. Les liens des Substances Polymériques Extracellulaires (SPE) permettent de maintenir une grande résistance du biofilm des eaux usées.

La résistance des micro-organismes individuels est permise par des stratégies génétiques qui permettent par exemple de modifier la structure de la cellule pour empêcher l'absorption des composés toxiques. Des gènes de résistance sont générés par l'exposition aux NMM (Tang *et al.*, 2018).

Un autre mécanisme fait intervenir des mécanismes d'adaptation de composants seuls et également de la résilience de la communauté (Tang *et al.*, 2018). Par exemple, La bactérie *Pseudomonas* s'adapte à une exposition de nano-Ag surtout en présence d'électrolytes inorganiques oligotrophiques et devient moins sensible au rejet d'ion argent (Eduok *et al.*, 2015).

La résilience permet à la communauté microbienne de revenir à l'état d'origine après avoir été endommagée par un stress environnemental. Les communautés microbiennes gagnent de la résilience en étant exposées à des concentrations non-léthales de composés toxiques. Ce phénomène est appelé l'hormésis. L'hormésis a été observée par exposition à des NTC, des boîtes quantiques des nano-Ag, des nano-TiO₂. La croissance des cellules microbiennes est tout d'abord inhibée, puis elles s'adaptent. La production de plus de SPE et une augmentation de la diversité microbienne a pu être observée (Tang *et al.*, 2018).

La redondance fonctionnelle permet à la communauté bactérienne de maintenir les fonctions comme l'élimination de certains polluants. Dans le cas où une bactérie ayant une fonction spécifique vient à disparaître en présence de NMM, un autre moins sensible peut assurer une fonction similaire.

La Figure 44 ci-après reprend les mécanismes de défense de la population bactérienne face à la présence de NMM dans les boues activées.

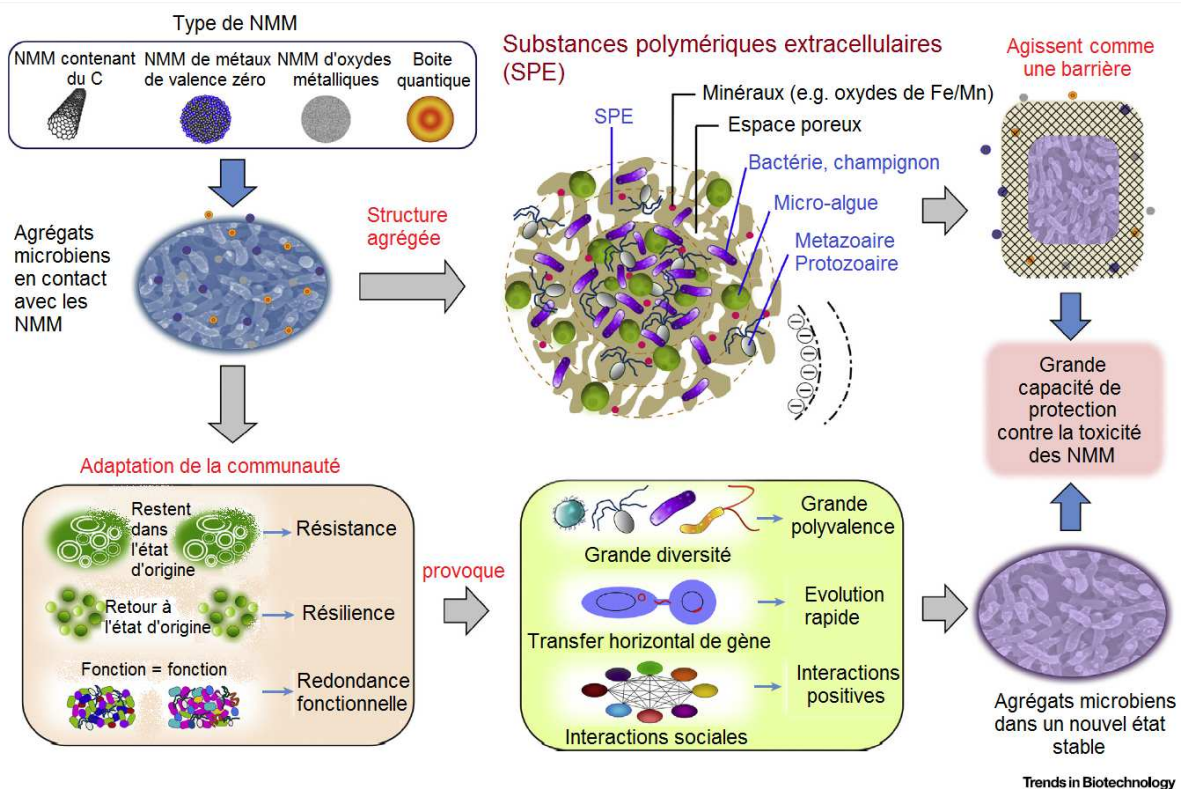


Figure 44. Mécanismes de protection et d'adaptation de la communauté bactérienne à la présence des NMM (Tang *et al.*, 2018).

2.3.4.3 Impacts de la présence des NMM sur les performances des STEP

2.3.4.3.1 Impact de la présence des NMM sur l'élimination de la DCO et de la DBO

Une des fonctions importantes des STEP est d'éliminer les matières organiques. De nombreux chercheurs ont donc étudié l'impact des NMM sur la DBO et la DCO. Les résultats sont résumés dans le Tableau 29 de synthèse.

La seule publication étudiant les effets d'un mélange de NMM (0,01 mg/L de nano-Ag, 0,08 mg/L de nano-TiO₂ et 0,12 mg/L de nano-ZnO) montre que l'efficacité l'élimination de la DCO n'est pas affectée (Eduok *et al.*, 2015)

Le **nano-Ag** ne provoque pas d'altération significative de l'élimination de la DCO entre 0,1 et 1 mg/l (Hou *et al.*, 2012 ; Sheng *et al.*, 2018 ; Zhang *et al.*, 2016 ; Eduok *et al.*, 2015 ; Wang *et al.*, 2012). En considérant la charge actuelle de nano-Ag entrant dans les effluents des STEP (environ 2 à 18 µg/l), l'efficacité d'élimination de la charge organique ne serait pas impactée (Eduok *et al.*, 2015). L'augmentation de la concentration de nano-Ag provoquerait une diminution de la capacité d'élimination de la DCO par certaines bactéries (Mboyi *et al.*, 2017). Le type de boues a une influence sur l'impact du nano-Ag : le taux d'assimilation de l'oxygène des boues floculantes est inhibée à partir de 1 mg/l alors que les boues granulaires ne sont affectées qu'à partir de 50 et 100 mg/l de nano-Ag (Gu *et al.*, 2014).

Le **nano-ZnO** n'a pas d'impact significatif sur la DCO lors d'une exposition sur le court terme (1jour) entre 1 et 100 mg/l (Zhang Y. *et al.*, 2016) ; à plus long terme (21 jours) pour 10 mg/l (Zhang Y. *et al.*, 2016) ; à 20 mg/l (Chaúque *et al.* 2016). Une exposition à long terme à forte concentration affecte la capacité d'élimination de la DCO. Plusieurs chercheurs ont observé l'inhibition de l'absorption d'oxygène pour des concentrations supérieures à 100 mg/L de nano-ZnO (Liu *et al.*, 2011 ; Zhou *et al.*, 2015), et au-delà de 450 mg/l (Cervantes-Avliés et Cuevas-Rodriguez, 2017). Ces effets négatifs pourraient être dus à l'instabilité des nano-ZnO dans le bioréacteur. La stabilité des NMM dépend de la composition et des caractéristiques des eaux usées. L'augmentation de la concentration de nano-ZnO provoque l'incapacité de certaines bactéries (*Bacillus*, *Pseudomonas* et *Brevibacillus*) à éliminer la DCO, à cause d'une surproduction de MO, entouré de SPE, par les bactéries comme mécanisme de défense. Cela provoque une augmentation de la DCO (Mboyi *et al.*, 2017).

Aucun d'effet sur l'efficacité d'élimination de la DCO est mesuré en présence de **nano-TiO₂** jusqu'à 100 mg/l sur le court terme et jusqu'à 10 mg/l sur le long terme (Qiu *et al.*, 2016b ; Wang *et al.*, 2012 ; Gartiser *et al.*, 2014 ; Li *et al.*, 2017 ; Zhang Y. *et al.*, 2016 ; Zhang Y. *et al.*, 2016 ; Zheng *et al.*, 2011a ; Wang *et al.*, 2012). Les impacts sur l'efficacité d'élimination de la DCO sont attestés à partir de 60 mg/l de nano-TiO₂ : une concentration élevée peut produire une légère inhibition (de 91,6 à 88,3 %) de l'élimination de la DCO (Li *et al.*, 2017). La diversité bactérienne composant les boues activées permet de garantir une résistance aux nano-TiO₂ et de maintenir une forte élimination de la DCO (Qui *et al.*, 2016b).

Une diminution de l'élimination de la DCO est observée en présence : de **nano-Fe₃O₄** entre 5 et 60 mg/L (Ma *et al.*, 2017), de **nano-NiO** entre 5 et 60 mg/l, pendant une courte durée (Wang *et al.*, 2017a) ; de **nano-CuO** à 30 mg/L et 60 mg/L, pendant une courte durée (Wang *et al.*, 2017b). La DBO des boues activées n'est inhibée en présence de nano-CuO et **nano-MgO** qu'à partir de fortes concentrations : respectivement 240 et 30 mg/l (Liu et Wang, 2012). Ces NMM facilitent l'augmentation de la présence des espèces réactives oxygène en perturbant l'équilibre entre les processus d'oxydation et les processus anti-oxydation. La variation en déshydrogénase lactate montre que les nano-NiO peuvent détruire la cytomembrane et provoquer des modifications de la morphologie et des fonctions physiologiques des bactéries (Wang *et al.*, 2017b).

Concernant les **NMM carbonés**, les études à court terme indiquent que les **NTC** peuvent absorber la DCO soluble grâce à leur grand ratio volume / surface. Une diminution de la DCO dans les effluents est observée grâce à l'absorption par les NTC à 270 mg/l (Yin *et al.*, 2008 ; 2009). De plus, les boues sont décantées et déshydratées plus facilement. À long terme cependant, Hai *et al.* (2014) montrent un effet inhibitoire de l'élimination de la DCO pour une exposition à 20 mg/l.

La DBO diminue de près de 50 % en présence de NMM **d'oxyde de graphène** quel que soit la concentration (Ahmed et Rodriguez, 2013).

Le **nano-fullerènes** (0,5-2,5 mg/l) et **nano-fullérol** (2,5 mg/l) n'ont pas d'impact sur l'élimination de la DCO. L'addition de fullérol au début de l'expérience provoque une diminution de l'élimination de la DCO, mais cette baisse disparaît après 6 h d'opération, ce qui suggère que la population bactérienne s'est adaptée à la présence de fullérol.

Globalement les bactéries hétérotrophes responsables de l'élimination de la DCO semblent résistantes à la présence de NMM métalliques et carbonés dans des concentrations de l'ordre de la dizaine de mg/l et moins. Les effets négatifs sont répertoriés uniquement à forte concentration.

L'addition de NMM provoque parfois une perturbation initiale traduite par une réduction de l'élimination de la DCO, mais que la population s'adapte à leur présence après quelques heures et les performances redeviennent équivalentes à celles sans NMM (Wang *et al.*, 2012).

Le Tableau 29 détaille les résultats des études sur l'impact des NMM sur la DCO.

2.3.4.3.2 Impact de la présence des NMM sur l'élimination de l'azote et du phosphore

De nombreuses études ont analysé l'impact des NMM vis-à-vis de la capacité de transformation et d'élimination de l'azote et du phosphore. Les résultats sont parfois divergents et vont d'aucune inhibition à une forte inhibition, en fonction des conditions opératoires prises en compte, des étapes de traitement des effluents (durée et ordre des phases anoxique, aérobie, etc.) et des caractéristiques des NMM (fonctionnalisation, taille, etc.). Les études montrent que les bactéries qui entrent en jeu dans l'élimination de l'azote sont généralement plus sensibles à la présence de NMM (pour une même concentration) que les organismes accumulant le polyphosphate. Certains NMM ont un effet sur la nitrification, d'autres ont un effet plus important sur la dénitrification.

Les différents groupes de bactéries réagissent différemment à la présence de NMM dans les STEP.

Rappel sur le processus d'élimination de l'azote et du phosphore dans une STEP par les boues activées

Plusieurs phases se succèdent (dans plusieurs réacteurs en série ou les phases sont successives) :

- Aérobie (présence d'oxygène) : dépollution carbonée et nitrification ;
- Anoxie (absence d'oxygène) : dénitrification.

L'azote des eaux usées urbaines est présent sous forme organique et ammoniacal (NH_4^+). L'élimination de l'azote est réalisée par oxydation en trois phases.

- La première est l'ammonification qui permet de transformer l'azote organique en azote ammoniacal.
- La deuxième étape consiste à la nitrification (nitritation + nitratisation) de l'azote ammoniacal en nitrites (NO_2^-), eux-mêmes oxydés en nitrates (NO_3^-). La nitrification par les bactéries (*nitrosomas*, *nitrobacter*) des ions ammonium (NH_4^+) est issue de la décomposition des protéines en présence d'oxygène. Lors de la nitrification les bactéries en jeu et actives sont les *Nitrobacter* et les *nitrosomonas*.
- La troisième étape consiste en la réduction des nitrates (dénitrification) en diazote (N_2), et se fait généralement en présence de peu d'oxygène (pendant la phase anoxique) : $2\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{N}_2 + 5/2 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Les bactéries actives sont les *Pseudomonas*, *Achromobacter* et *Micrococcus*.

De plus, on observe l'assimilation de l'azote grâce à une synthèse des bactéries hétérotrophes en présence d'oxygène. Elles séquestrent ainsi l'azote organique ($\text{MO} + \text{Bactéries} + \text{O}_2 \rightarrow \Delta \text{bactéries} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) (Calner, 2017).

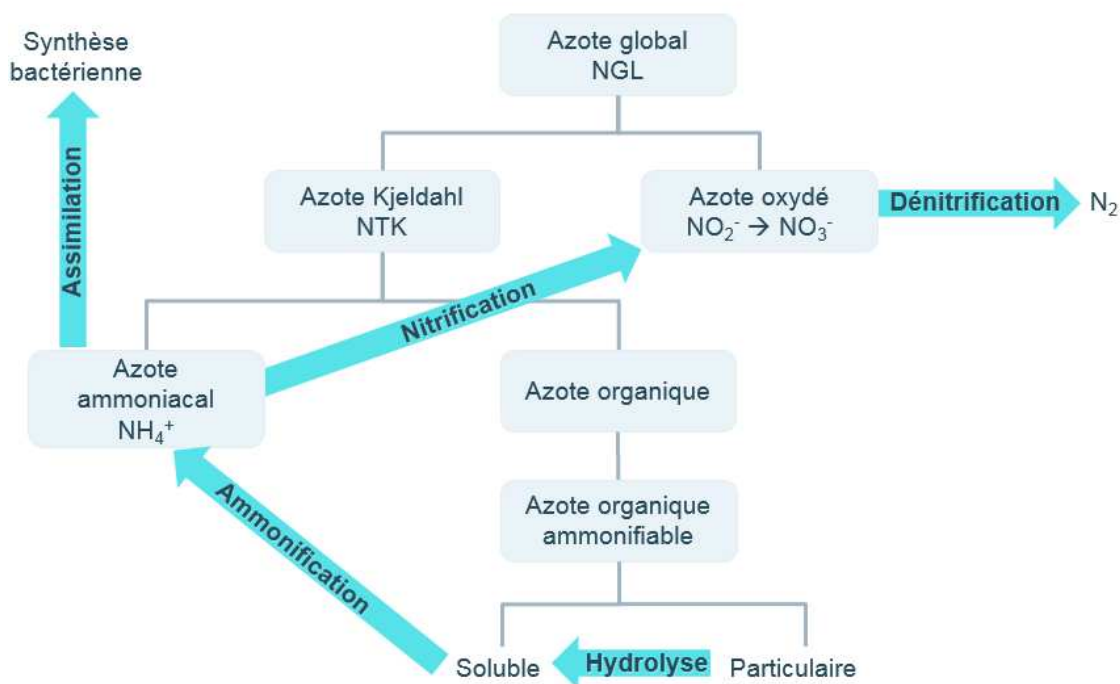


Figure 45. Transformation de l'azote dans les boues activées (adapté de Calner, 2017, p.51).

Certaines bactéries et champignons produisent des enzymes qui catalysent les différentes réactions :

- La nitrate réductase (NR) est une enzyme qui catalyse la réduction des ions nitrates NO_3^- en nitrites NO_2^- ou en diazote N_2 ;
- La nitrite réductase (NIR) est une enzyme qui catalyse la réduction des ions nitrites NO_2^- en diazote N_2 ;
- La nitrite oxydoreductase (NOR) ;
- L'ammoniac monooxygénase ;
- La N_2O réductase.

Rappel sur le processus d'élimination du phosphore dans une STEP par les boues activées

Le phosphore est présent dans les eaux usées sous forme : de phosphore insoluble (contenu dans les membranes cellulaires), d'orthophosphates organiques dissociés, de phosphates inorganiques condensés ou de polyphosphates (détergents...).

Les mécanismes d'élimination du phosphore sont le piégeage lors de la décantation primaire, son assimilation par les bactéries, et la déphosphatation biologique et physico-chimique.

Les enzymes en jeu dans les réactions sont la polyphosphate kinase (PPK), et l'exopolyphosphatase (PPX).

Nano-Ag

La littérature relative à l'impact du nano-Ag sur la population microbienne présente des résultats divergents, allant de aucune inhibition à plusieurs degrés d'inhibition. Globalement, les études semblent indiquer que **les bactéries nitrifiantes** (notamment oxydantes de l'ammoniac) **sont plus susceptibles à l'inhibition par les nano-Ag que les bactéries dénitrifiantes** (oxydantes des nitrites) ou hétérotrophes (Gu *et al.*, 2014 ; Wang et Chen, 2015 ; Arnaout et Gunsch, 2012 ; Yang *et al.*, 2014). Les nano-Ag provoquent une inhibition de l'activité enzymatique de la nitrate réductase, plus importante que sur celle de la nitrite réductase. Cette inhibition provoque l'accumulation

d'ammonium dans les boues activées, ce qui peut avoir un effet négatif sur les groupes de bactéries entrant en jeu (Eduok *et al.*, 2015).

Les conséquences sur les bactéries nitrifiantes sont relevées **dès de faibles concentrations** de nano-Ag : à 0,25 (Giao *et al.*, 2012), à 0,3 mg/L (Radniecki *et al.*, 2011). L'influence des nano-Ag est notamment visible **sur le long terme**. La dénitrification peut être impactée sur le long terme (Zhang Z. *et al.*, 2016). La présence de nano-Ag peut inhiber l'adsorption de phosphore et ces effets sont amplifiés avec l'augmentation de la concentration et/ou sur le long terme (Zhang Z. *et al.*, 2016).

Certains auteurs n'observent pas impact significatif de la présence des nano-Ag à court terme et/ou en relativement faible concentration, pour un bioréacteur à membrane (Zhang *et al.*, 2014 ; Yang *et al.*, 2015), ou des RBS (Qui *et al.*, 2017b).

Des divergences dans les résultats des études sont dus à la quantité de matières en suspension dans les boues activées (Qiu *et al.*, 2017b). Une plus grande concentration de matière en suspension dans les boues activées provoque une meilleure résistance aux nano-Ag. Les nano-Ag s'attachent aux MO des BA, qui les rend moins disponible pour les micro-organismes. La toxicité des nano-Ag est diminuée à cause de la présence de MO (Doolette *et al.*, 2013).

L'impact sur la nitrification est plus important dans les boues floculantes que dans les boues granulaires (Gu *et al.*, 2014). La configuration des boues, qui dépend du type de bioréacteur utilisé dans les STEP (à lit fixe, à boues libre, à support mobiles, à tambour rotatif etc.), pourrait également modifier l'impact sur les micro-organismes des boues.

De plus, la toxicité observée serait également amplifiée par le mode opératoire pratiqué au cours des expériences. L'ajout de NMM direct dans le réacteur provoque un effet plus important mais ne traduit pas l'effet dans les réacteurs des STEP réelles où les NMM ont subi des transformations.

Des scientifiques reportent un retour aux efficacités initiales d'élimination à la suite d'un impact provoqué par les nano-Ag, sur le court terme (Alito and Gunsch, 2014), ou dans des concentrations de l'ordre de 0,5 mg/l (Hou *et al.*, 2012). La population microbienne se stabilise et récupère (Hou *et al.*, 2012).

Nano-Fe₃O₄

Sur le long terme, entre 0 et 60 mg/L, les nano-Fe₃O₄ n'ont pas d'impact significatif sur la transformation de l'azote ammoniacal (NH₄⁺), dans un SRB (Ma *et al.*, 2017). La population microbienne des boues activées pourrait s'adapter à la présence des nano-Fe₃O₄ et mettent en place d'un mécanisme d'« auto-réparation ». L'élimination du phosphore est impactée à faible concentration de nano-Fe₃O₄ alors qu'à plus forte concentration et sur le long terme, les performances d'élimination sont améliorées. Cela est attribué aux **effets magnétiques des nano-Fe₃O₄, favorisant la croissance microbienne** au sein des BA. De plus, les **ions fer, issus de la dissolution du nano-Fe₃O₄, peuvent précipiter PO₄³⁻ et ainsi favorisent son élimination** (Ma *et al.*, 2017).

Nano-ZnO

Dans des concentrations de l'ordre de 1 mg/l, les nano-ZnO ne modifient pas significativement l'efficacité d'élimination de l'azote total mais inhibent l'activité des bactéries oxydantes de l'ammoniac (Puay *et al.*, 2015 ; Hou *et al.*, 2013). Sur le long terme les bactéries nitrifiantes peuvent s'adapter à la présence de nano-ZnO (Puay *et al.*, 2015). Une exposition à court terme et à long terme dans de fortes concentration (10 - 50 mg/l) provoque **une réduction significative de l'élimination de l'azote total** (Zhang *et al.*, 2017 ; Zheng *et al.*, 2011a). D'après certains auteurs, la première étape de la nitrification, l'oxydation de l'ammonium, est plus sensible au nano-ZnO (Liu *et al.*, 2011). Cependant d'autres études font un constat opposé et montrent que la dénitrification est plus rapidement inhibée que la nitrification (Wang et Chen, 2015). L'impact de nano-ZnO sur les enzymes du cycle de transformation de l'azote dépend de chaque enzyme et des concentrations du nano-ZnO. Les nano-ZnO réduisent l'activité des nitrates réductases à 10 et 50 mg/l alors qu'ils n'ont pas d'impact spécifiquement sur les ammonia monoxygénases et nitrites oxydoreductases et nitrites réductases (Zheng *et al.*, 2011). Cervantes-Avliés et Cuevas-Rodriguez (2017) présumant que les nano-ZnO peuvent adsorber l'ammoniac présent dans les eaux usées. Lin D. *et al.* (2012) et Limbach *et al.* (2008) ont également reporté l'adsorption de composés azotés par les nano-TiO₂ et CeO₂ respectivement.

Les nano-ZnO ont une **influence sur la capacité d'élimination du phosphore dans de fortes concentrations** (Zheng *et al.*, 2011a ; Hu *et al.*, 2017). L'inhibition de l'efficacité d'élimination serait due au rejet d'ions zinc par dissolution des nano-ZnO et serait également due à une augmentation de la production d'espèces réactives à l'oxygène. Ces espèces provoquent un effet inhibitoire sur les organismes capables d'accumuler du polyphosphate et réduisent les activités des enzymes (exopolyphosphatase (PPX) et polyphosphate kinase (PPK)), quel que soit le temps d'exposition (Wang et Chen, 2015).

Contrairement aux données de Zheng *et al.* (2011a) et Hu *et al.* (2017), Cervantes-Avliés et Cuevas-Rodriguez (2017) et Tan *et al.* (2015) ont découvert que **l'élimination de l'ortho-phosphate est améliorée** lors de l'augmentation de la concentration de nano-ZnO et sur le long terme. L'augmentation de l'élimination des composés phosphorés en présence de nano-ZnO dépend de leur concentration et des caractéristiques des eaux usées. La réduction de l'ortho-phosphate est provoquée par une cristallisation et une précipitation des composés phosphatés par les nano-ZnO. En effet, les nano-ZnO dans une solution aqueuse, par hydroxylation en surface, relarguent des Zn^{2+} . Après rejet de ces ions, le PO_4-P remplace les OH^- et le phosphate de zinc amorphe se cristallise. Des $Zn_3(PO_4)_2$ stables peuvent se former dans les boues activées (Ma *et al.*, 2014).

Un des mécanismes impactant l'élimination de l'azote et du phosphore est la diminution de la capacité de décantation des boues activées à cause des nano-ZnO (Puay *et al.*, 2015). Même si les bactéries produisent des substances extracellulaires polymériques pour les protéger des NMM (Puay *et al.*, 2015), la présence de matières en suspension permettrait de protéger contre les effets négatifs des nano-ZnO sur les processus de nitrification. L'utilisation d'eau usées synthétiques ou d'eaux usées réelles lors des expériences pourrait expliquer cette divergence dans les résultats dans l'impact du nano-ZnO.

Nano-TiO₂

Entre 1 et 100 mg/l, le nano-TiO₂ n'a pas d'impact sur la nitrification, (Gartiser *et al.*, 2014 ; Zhang J. *et al.*, 2016 ; Qui *et al.*, 2016) et jusqu'à 200 mg/l sur le court terme. La perturbation de la nitrification par les nano-TiO₂ (à 50 à 200 mg/l), sur le court terme et sur le long terme, est tout de même reporté (Zheng *et al.*, 2011b). L'impact se mesure en termes de réduction la diversité de l'activité microbienne dans les boues activée, diminution de l'abondance des bactéries nitrifiantes, d'inhibition de l'activité des enzymes comme l'ammoniac monooxygénase et la nitrite oxydoréductase (Zheng *et al.*, 2011b ; Li *et al.*, 2017).

Que la nitrification soit affectée ou non, des modifications de la conversion du NO_2^- en NO_3^- ont été observées. L'oxydation des nitrites est fortement augmentée (jusqu'à non-détection des nitrites) grâce à l'activité photo catalytique des nano-TiO₂, avec la production d'espèce dérivée de l'oxygène réactives (Qui *et al.*, 2016 ; Zheng *et al.*, 2011b). Les nano-TiO₂ peuvent favoriser la dénitrification à forte concentration (Li *et al.*, 2017). En effet, l'adsorption des nano-TiO₂ sur la surface des boues activées provoque une diminution du transfert de masse de l'oxygène à l'intérieur des boues et donc met en place un environnement anaérobie, favorable aux processus de dénitrification (Li *et al.*, 2017).

La réduction de l'azote total est impactée par les nano-TiO₂ (Qiu *et al.*, 2016b ; Zheng *et al.*, 2011b ; Li D. *et al.*, 2013). Les nano-TiO₂ ont un impact inhibiteur plus important sur les bactéries oxydantes des nitrites (dénitrification) que sur les bactéries oxydantes de l'ammonium (nitrification) dans le SRB (Li *et al.*, 2017).

Les impacts du nano-TiO₂ sur l'élimination du phosphore sont multiples. Selon certains auteurs, l'élimination du phosphore n'est pas significativement affectée par les nano-TiO₂. Le nano-TiO₂ n'a pas d'impact significatif l'activité enzymatique lié à la transformation du phosphore (l'exopolyphosphatase et la polyphosphate kinase) (Zheng *et al.*, 2011b). Cependant Li *et al.* (2017) montrent que la présence de nano-TiO₂ affecte le rejet de phosphate et l'assimilation du phosphate par les micro-organismes du réacteur discontinu séquentiel : le nano-TiO₂ serait à la fois inhibiteur (à concentration entre 0-5 mg/l) et stimulateur des réactions de transformation de l'orthophosphate (à 60 mg/l).

Nano-Cu

Les activités des enzymes de dénitrification sont affectées à 0,1-10 mg/l de nano-Cu. Spécifiquement ce sont les nitrites réductase et les N₂O réductases. Cette influence sur les enzymes provoque

l'augmentation de l'élimination de l'azote et une réduction de la production de N₂O. En effet, la nitrite réductase contient du cuivre et catalyse la réaction chimique des NO²⁻ en NO et la N₂O réductase a un site catalytique appelé CuZ dans sa structure cristalline comprenant 4 ions de cuivre. De ce fait, les ions cuivre issus de la dissolution des nano-Cu activeraient les nitrites réductases et les N₂O réductases contenant du Cu, ce qui finalement provoquerait une **amélioration de l'élimination de l'azote** (Wang et Chen, 2015).

Nano-CuO

Les performances d'un réacteur séquentiel biologique sont relativement stables en présence de nano-CuO (entre 0 et 10 mg/l). Au-delà de 30 mg/l, l'efficacité d'oxydation de l'azote ammoniacal et l'efficacité d'élimination de l'ortho-phosphate soluble des boues activées sont affectées. Certains nano-CuO sont absorbés sur les surfaces des boues activées et pénètrent la cytomembrane dans la cellule intérieure microbienne des boues activées. Ils détruisent l'intégrité des cytomembranes. La diversité, la composition et la richesse des boues activées sont affectées par les concentrations élevées de nano-CuO (Wang *et al.*, 2017b). La présence de nano-CuO provoque la sécrétion de substances polymériques extracellulaires des boues activées qui permettent de protéger les micro-organismes de la toxicité des nano-CuO (Hou *et al.*, 2015 ; Wang *et al.*, 2017b). Ces substances empêchent également l'oxygène de pénétrer à l'intérieur des boues activées et provoque donc la mise en place d'un environnement anoxique, ce qui promeut le processus de dénitrification dans le SBR. Les nano-CuO peuvent modifier l'adhésion du phosphore et provoque son rejet des boues activées.

Nano-SiO₂ et nano-Al₂O₃

À 1 mg/l de nano-SiO₂ et le nano-Al₂O₃ ne provoquent pas d'effet sur l'élimination de l'azote et du phosphore (Zheng *et al.*, 2012). Les impacts sont observés sur la dénitrification (activité enzymatique des nitrate réductase et nitrite réductase affectée et diminution de l'abondance des bactéries dénitrifiantes) à partir de 50 mg/l et 70 jours, provoquant une diminution de l'élimination de l'azote total (Wang et Chen, 2015 ; Chen *et al.*, 2012 ; Zheng *et al.*, 2012). L'élimination du phosphore n'est pas affectée.

NMM carbonés

L'exposition de 1 et 20 mg/l de NTC (multicouche) n'a pas d'impact sur le court terme (1 jour) sur l'élimination des nutriments (Hai *et al.*, 2014). Sur le long terme (180 jours), l'efficacité d'élimination de l'azote total n'est pas affectée à 1 mg/l. Les auteurs observent cependant une perturbation de la nitrification (perte d'abondance bactérienne et d'activité enzymatique). En dessous de 20 mg/l, le réacteur retrouve les performances avant l'ajout de NTC, au-delà, le réacteur reste affecté.

L'élimination du phosphore est influencée par la présence des NTC. L'abondance des organismes assimilant l'orthophosphate est diminuée par l'exposition sur le long terme aux NTC. Les activités des enzymes exopolyphosphatase et polyphosphate kinase sont inhibées par la présence de NTC. L'efficacité d'élimination du phosphore diminue sur le long terme (Hai *et al.*, 2014).

En présence d'oxyde de graphène, la dénitrification est améliorée mais la nitrification et l'élimination de l'orthophosphate diminue (Ahmed et Rodriguez, 2013).

Des publications ont référencé un impact positif ou négatif des NMM sur les performances d'élimination de la DCO/DBO, de l'azote et du phosphore, provoquée par une modification de la population des micro-organismes des boues activées. Cependant, les résultats sont souvent contradictoires, en fonction du mode opératoire choisi et des caractéristiques des NMM.

Les études répertorient des effets des NMM à des concentrations fortes (de l'ordre du mg/l), généralement beaucoup plus importantes que les concentrations réellement présentes actuellement dans les STEP.

Les impacts sont étudiés en injectant directement les NMM dans le bioréacteur. Or, comme vu précédemment, les NMM sont susceptibles d'avoir subi des transformations. Leur comportement peut donc s'avérer significativement différent de ce qui a été présenté précédemment. Il faut également prendre en compte le fait que les NMM sont en mélange dans les eaux usées, alors que les recherches se focalisent sur un seul type de NMM : leur interaction peut entraîner à des mécanismes

encore méconnus. La seule étude qui étudie l'impact d'un mélange de NMM (0,01 mg/L de nano-Ag°, de 0,08 mg/L de nano-TiO₂ et 0,12 mg/L de nano-ZnO) ne met pas en avant de modification de l'élimination de la charge organique (Eduok *et al.*, 2015). De nombreuses études sont également basées sur la réponse d'une culture bactérienne précise alors que les boues activées présentent une diversité de micro-organismes beaucoup plus large.

2.3.4.4 Interaction des NMM avec d'autres polluants

Brar *et al.* (2010) reportent que la présence de nanoparticules des C₆₀ peut affecter la disponibilité de certaines substances chimiques toxiques à certains organismes. Par exemple, à faible concentration, la toxicité du phénanthrène sur les algues est augmentée alors que la toxicité pour les crustacés est diminuée (étude de Baun *et al.*, 2007). Les NMM influenceraient également le taux et la quantité de polluants dans les organismes.

L'interaction des NMM avec les autres polluants des eaux usées (matière organique, métaux, etc.) est un facteur très important à prendre en compte et peut modifier les caractéristiques et la réactivité des NMM et des polluants. Ce domaine est encore peu étudié dans la littérature.

Les NMM de graphène (à peu de couches) sont capables d'adsorber les métaux lourds et les polluants organiques, et donc de faciliter leur transport. Cependant, il se peut que ces substances soient séquestrées au sein de deux couches du NMM, ce qui réduit donc sa biodisponibilité (Suarez-Iglesias *et al.*, 2017).

Tableau 29. Impact des NMM sur la DCO, la DBO, l'azote et le phosphore.

NMM	Concentration de NMM en mg/l	Impact sur l'efficacité d'élimination de la DCO / DBO	Impact sur l'efficacité d'élimination de l'azote	Impact sur l'efficacité d'élimination du phosphore	Source
ZnO	20	Pas d'effet significatif			Chauque <i>et al.</i> , 2016
ZnO	1 ; 100	Pas d'effet significatif pour une exposition à court terme (1 jour) Pas d'effet significatif à long terme (21j) pour 10 mg/l	Exposition à court terme (1 jour) de 1 à 100 mg/l et une exposition à plus long terme (21 jours) de 10 mg/l de nano-ZnO n'ont pas d'impact sur l'élimination du NH ₄ ⁺		Zhang J. <i>et al.</i> , 2016
ZnO	450 ; 2000	Au-delà de 450 mg/L inhibition de l'absorption d'oxygène Le plus haut taux d'inhibition (35 %) est observé à 1 500 mg/L 13 et 15 % de diminution de l'élimination de la DCO à 450 et 900 mg/l			Cervantes-Avliés et Cuevas-Rodriguez, 2017
ZnO	100	Diminution de l'efficacité d'élimination de la DCO de 80 (sans nano-ZnO) à 71 %			Musee <i>et al.</i> , 2014
ZnO	100	Inhibition de l'absorption d'oxygène			Liu <i>et al.</i> , 2011
ZnO	10 ; 50		Élimination réduite de 5,9 à 10,7 % pour une exposition sur le court terme (1 jours)	Élimination du phosphore de 100 %. L'activité des PPX et PPK diminue lors de l'augmentation de la concentration des nano-ZnO	Zheng <i>et al.</i> , 2011a
ZnO	15 ; 4000	L'augmentation de la concentration de nano-ZnO provoque l'incapacité de trois bactéries étudiées (Bacillus, Pseudomonas et Brevibacillus) à éliminer la DCO et une augmentation du rejet de DCO, à cause d'une surproduction de MO, entouré de SPE, par les bactéries			Mboyi <i>et al.</i> , 2017

MMM	Concentration de MMM en mg/l	Impact sur l'efficacité d'élimination de la DCO / DBO	Impact sur l'efficacité d'élimination de l'azote	Impact sur l'efficacité d'élimination du phosphore	Source
ZnO	1		À 1 mg/l pas de modification de l'efficacité d'élimination de l'azote total mais inhibition de l'activité des bactéries oxydantes de l'ammoniac, qui sur le long terme s'adaptent à la présence de nano-ZnO. A 10 jours pour l'azote : diminution de l'efficacité d'élimination de l'azote	A 35 jours diminution de l'élimination du phosphore	Puay <i>et al.</i> , 2015
ZnO	100	Inhibition de l'absorption d'oxygène			Zhou <i>et al.</i> , 2015
ZnO	2 ; 6			Diminution de la population bactérienne qui assimile et rejette du phosphore, diminution de l'efficacité d'élimination	Hu <i>et al.</i> 2017
ZnO	5	Élimination de la DCO non affectée	Diminution de la respiration des bactéries nitrifiantes de 24 % lors d'une exposition à 11 jours		Hou <i>et al.</i> , 2013
ZnO	10 ; 50	Élimination de la DCO non affectée à 1 mg/L efficacité d'élimination de 93,1± 0,6 %. Cependant à 10 et 50 mg/L les nano-ZnO diminuent l'efficacité d'élimination à 90,1± 0,8 % et 86,3± 2,3 % respectivement.	L'élimination du NH ₄ ⁺ dans le bioréacteur à membrane sans nano-ZnO est de 86,1± 3,6 %. Avec 1 mg/l, les performances sont comparables (85,0± 2,5%). A 10 et 50 mg/l, l'efficacité d'élimination diminue à 78,2± 5,8% et 65,2± 5,7 % respectivement.	L'élimination du PO ₄ -P est légèrement diminuée entre l'absence de nano-ZnO et en présence de 1 et 10 mg/l (46,8± 5,1% ; 41,7± 2,5% et 45,3± 4,3% respectivement). A 50 mg/l, l'efficacité d'élimination est augmentée jusqu'à 58,5 ± 6,2 %.	Zhang <i>et al.</i> , 2017
ZnO	1	Élimination de la DCO non affectée	Élimination du NH ₄ ⁺ non affectée		Tan <i>et al.</i> , 2015
ZnO	10	Diminution de l'élimination de 98,5 à 96,3 % en présence de 10 mg/l	Diminution de 99,3 à 97,2 % en présence de 10 mg/l		Tan <i>et al.</i> , 2015
NiO	5 ; 60	Réduction de 92,7 % à 86,9 % avec l'augmentation des concentrations (de 5 à 60 mg/L)	Diminution de la dénitrification	Diminution de l'élimination du phosphore	Wang <i>et al.</i> 2017a
CuO	30 ; 60	Réduction de 98,3 % à 96,9 % avec l'augmentation des concentrations (de 30 à 60 mg/L)	Diminution de la dénitrification : La présence de nano-CuO inhibe donc l'oxydation de l'azote ammoniacal et l'oxydation des nitrites.	Diminution de l'élimination du phosphore	Wang <i>et al.</i> 2017b

MMM	Concentration de MMM en mg/l	Impact sur l'efficacité d'élimination de la DCO / DBO	Impact sur l'efficacité d'élimination de l'azote	Impact sur l'efficacité d'élimination du phosphore	Source
Cu	0,1 ; 10			Modifications de l'activité des enzymes en jeu dans l'élimination du phosphore (les exopolyphosphatase et polyphosphate kinase)	Wang et Chen, 2011
Cu	0,1 ; 10		L'efficacité d'élimination de l'azote est augmentée de 3,5 à 12,2 % la production de N ₂ O (gaz) est diminuée de 8,4 à 60,5 %		Chen <i>et al.</i> , 2012b
Ag	1	L'élimination de la DCO n'est pas affectée			Seng <i>et al.</i> , 2018
Ag	0,5 ; 5			Modifications de l'activité des enzymes en jeu dans l'élimination du phosphore (les exopolyphosphatase et polyphosphate kinase)	Wang et Chen, 2011
Ag	5 ; 50	taux d'assimilation de l'oxygène des boues floculantes est inhibée à des concentrations de 1 mg/l alors que les boues granulaires ne sont affectées qu'à partir de concentrations de 50 et 100 mg/l	Pas d'effet sur le taux d'oxydation de l'ammoniac, l'efficacité de la dénitrification pour les boues granulaires Pour les boues floculantes : diminution du taux d'oxydation de l'ammoniac de 15 et 23 % à 5 et 50 mg/l diminution de l'efficacité de dénitrification de 59 % à 5 mg/l et 65 % à 50 mg/l		Gu <i>et al.</i> , 2014
Ag	0,1 ; 1 ; 10 ; 20		Nitrification non affectée pendant 42 jours. La population de bactéries oxydante des nitrites est stable. Diminution de la diversité bactérienne de 65 % à la fin de l'expérience		Ma <i>et al.</i> , 2015
Ag	1		Efficacité de la nitrification réduite à 41,4 %.		Liang <i>et al.</i> , 2010
Ag	0,25 ; 10		Une exposition rapide (1,5 heures) diminue l'activité de l'oxydation de l'ammonium de 4 à 50 %. L'activité des organismes oxydants de l'ammonium est diminuée.		Giao <i>et al.</i> , 2012

MMM	Concentration de MMM en mg/l	Impact sur l'efficacité d'élimination de la DCO / DBO	Impact sur l'efficacité d'élimination de l'azote	Impact sur l'efficacité d'élimination du phosphore	Source
Ag	0 ; 5			Pas d'impact significatif	Chen <i>et al.</i> , 2012a
Ag	1 ; 10 ; 100		Respectivement 50,5 - 63,3 et 76,8 % d'inhibition de l'activité d'oxydation de l'ammonium.		Giao <i>et al.</i> , 2017
Ag	0 ; 60	0-10 mg/l : pas d'impact sur la DCO 10-60 mg/L diminution de 91,6 à 88,3 % d'efficacité d'élimination	Entre 0 et 60 mg/l, pas d'impact sur l'élimination de l'azote ammoniacal Variations des concentrations de nitrites et des nitrates, les auteurs concluent qu'une forte concentration de nano-TiO ₂ favorise le processus de dénitrification.	Diminution de 88 à 68 % de l'efficacité d'élimination de l'orthophosphate soluble entre 0 et 5 mg/l de nano-TiO ₂ puis une augmentation jusqu'à 96 % d'efficacité d'élimination à 60 mg/L de nano-TiO ₂	Li <i>et al.</i> , 2017
Ag revêtement citrate	0,5	Pas d'impact significatif	Pas d'impact sur l'efficacité d'élimination du NH ₄ ⁺ . Légère diminution de la respiration des bactéries nitrifiantes en début d'expérience puis la population récupère et l'élimination est égale à un réacteur sans nano-Ag pendant 15 jours d'exposition		Hou <i>et al.</i> 2012
Ag revêtement PVP	2,5		Pas d'impact sur la nitrification Toxicité diminuée par la présence de Matière Organique.		Doolette <i>et al.</i> 2013
Ag	0,5		Les bactéries oxydantes de l'ammonium sont significativement moins présentes les bactéries oxydantes du nitrite ne sont pas affectées		Jeong <i>et al.</i> , 2012
Ag	0,5	L'élimination de la fraction organique diminue et est de 30 %. L'efficacité d'élimination diminue à partir du 20 ^{ème} jour après addition de nano-Ag	Après 50 jours d'exposition la nitrification est diminuée et est de 70 %. Grande diminution au départ de l'expérience. La population bactérienne ne récupère pas		Jeong <i>et al.</i> , 2014
Ag	1	Faible diminution de 97,3 % (sans nano-Ag) à 96,7 % à 1 mg/l de nano-Ag (pendant 27 jours)	Pas d'impact significatif		Qiu <i>et al.</i> , 2017b

MMM	Concentration de MMM en mg/l	Impact sur l'efficacité d'élimination de la DCO / DBO	Impact sur l'efficacité d'élimination de l'azote	Impact sur l'efficacité d'élimination du phosphore	Source
Ag	5	Faible diminution de 97,3 % (sans nano-Ag) à 95,1 % à 5 mg/l de nano-Ag	Pas d'impact significatif L'efficacité d'élimination de l'azote total est autour de 98 % à 5 mg/l de nano-Ag.		Qiu <i>et al.</i> 2017b
Ag	0,75	Pas d'effet inhibitoire			Eduok <i>et al.</i> , 2013
Ag	0,3		Impact sur la nitrification		Radniecki <i>et al.</i> , 2011
Ag	0,1		La nitrification n'est pas affectée après exposition pendant 60 jours (bioréacteur à membrane)		Zhang <i>et al.</i> , 2014
Ag	0,1	Pas d'impact significatif	Pas d'impact significatif		Zhang Z. <i>et al.</i> , 2016
Ag	1 ; 10	Diminution de la DCO de 95,4 % (sans nano-ag) à 85,2 % (à 1 mg/l de nano-ag) à 68,3 % (à 10 mg/l),	À forte concentration, le nano-ag peut inhiber l'activité de l'enzyme nitrite réductase et donc provoquer l'accumulation de NO ₂ ⁻ -N dans le réacteur. À 10 mg/l de nano-Ag, les bactéries nitrifiantes <i>Nitrosococcus</i> et <i>Nitrospira</i> ont disparu des boues activées, la quantité de <i>Nitrosomonas</i> , <i>Nitratireductor</i> et <i>Nitrosomonadaceae</i> a été réduite de 68, 50 et 32 % respectivement.	Réduction de l'efficacité d'élimination de l'orthophosphate de 50 % à 1 mg/l et de 45 % à 10 mg/l et 50 jours d'exposition.	Zhang Z. <i>et al.</i> , 2016
Ag	5 ; 50	Pas d'impact significatif	Taux d'élimination de l'ammonium non affecté. Taux d'oxydation de l'ammonium diminue entre le jour 56 et 59. Le RBS retrouve ses performances en 1 semaine. Inhibition de la dénitrification à 5 mg/l plus forte qu'à 50 mg/l. Avec 5 mg/L, le RBS retrouve ses performances avec le temps.		Quan <i>et al.</i> , 2015
Ag	0,3	Pas d'impact significatif	Pas d'impact significatif	Pas d'impact significatif sur l'élimination de l'orthophosphate	Devlin <i>et al.</i> , 2015
Ag revêtement citrate et gomme arabique	0,2 ; 2	Diminution de l'élimination de la DCO récupération des performances au bout d'une semaine	Légère diminution de l'efficacité d'élimination de l'ammoniac de près de 30 % (moins affecté que la DCO) récupération des performances après 24 heures pour revenir à une efficacité de 95 %		Alito et Gunsch, 2014

MMM	Concentration de MMM en mg/l	Impact sur l'efficacité d'élimination de la DCO / DBO	Impact sur l'efficacité d'élimination de l'azote	Impact sur l'efficacité d'élimination du phosphore	Source
Ag	0,1 ; 1 ; 5		Pas d'impact significatif	L'efficacité d'élimination du phosphore diminue de 56 à 8 % à 0,1 mg/l, puis les performances augmentent un peu pour chuter à nouveau à l'addition de 1 puis 5 mg/l.	Yang <i>et al.</i> , 2015
Ag	35		Le gène fonctionnel pour la bactérie oxydante de l'ammonium est affecté		Yang <i>et al.</i> , 2014
Ag	1 ; 3 ; 5			Pas d'impact sur l'élimination du phosphore	Chen <i>et al.</i> , 2013
Ag	0,1 ; 1 ; 5	Diminution de l'efficacité de l'élimination de 91 à 81 % avec ajout de 5 mg/l. Le réacteur n'a pas récupéré la capacité d'élimination			Yuan <i>et al.</i> , 2015
Ag	0,5 ; 1,5	Pas d'impact significatif			Wang <i>et al.</i> , 2012
TiO ₂	1 ; 50	Diminution de l'efficacité d'élimination de la DCO sur le long terme (70 jours)	Diminution de l'efficacité d'élimination de l'azote total de réduction de 80,3 % à 24,4 % au bout de 70 jours. La nitrification de l'ammoniac est affectée : les nano-TiO ₂ inhibent l'activité des enzymes comme l'ammoniac monooxygénase et la nitrite oxydoréductase	Pas d'impact sur l'élimination du phosphore. Pas d'impact significatif sur l'exopolyphosphatase et la polyphosphate kinase	Zheng <i>et al.</i> , 2011b
TiO ₂	> 50		Réduction de 80,3 % à 24,4 % de l'efficacité d'élimination de l'azote	Pas d'impact sur l'élimination du phosphore	Zheng <i>et al.</i> , 2011b
TiO ₂	1	Pas d'impact significatif	Pas d'impact significatif		Qiu <i>et al.</i> , 2016b
TiO ₂	200		Impact sur la dénitrification : augmentation de la concentration de nitrate et diminution de la concentration de nitrite Provoque une diminution de l'efficacité d'élimination de l'azote total de 95 % à 90 %		Qiu <i>et al.</i> , 2016b
TiO ₂	0 ; 10	Entre 0 et 10 mg/l de nano-TiO ₂ , l'efficacité d'élimination de la DCO demeure stable	Augmentation des nitrites (NO ₂ ⁻)	Entre 0 et 5 mg/l de nano-TiO ₂ diminution de 88 à 68 % de l'efficacité d'élimination	Li <i>et al.</i> , 2017

MMM	Concentration de MMM en mg/l	Impact sur l'efficacité d'élimination de la DCO / DBO	Impact sur l'efficacité d'élimination de l'azote	Impact sur l'efficacité d'élimination du phosphore	Source
TiO ₂	10 ; 60	Diminution de 91,6 à 88,3 % de l'élimination de la DCO entre 10 et 60 mg/l.	A partir de 30 mg/l et jusque 60 mg/l, la concentration de nitrite n'est plus détectable → les nano-TiO ₂ à forte concentration favoriserait le processus de dénitrification	Augmentation jusqu'à 96 % d'efficacité d'élimination à 60 mg/L de nano-TiO ₂	Li <i>et al.</i> , 2017
TiO ₂	1 ; 10 ; 100	Entre 1 et 100 mg/l, pendant 1 jour et à 10 mg/l pendant 21 jours pas d'impact significatif sur l'élimination de la DCO	Exposition à court terme (1 jour) de 1 à 100 mg/l et une exposition à plus long terme (21 jours) de 10 mg/l de nano-TiO ₂ n'ont pas d'impact sur l'élimination du NH ₄ ⁺		Zhang J. <i>et al.</i> , 2016
TiO ₂	1 ; 50			Modifications de l'activité des enzymes en jeu dans l'élimination du phosphore (exopolyphosphatase et polyphosphate kinase)	Wang et Chen, 2015
TiO ₂	0 ; 10 ; 60	Entre 0 et 10 mg/l de nano-TiO ₂ , l'efficacité d'élimination de la DCO demeure stable mais diminue de 91,6 à 88,3 % entre 10 et 60 mg/l			Li <i>et al.</i> , 2017
TiO ₂	100 ; 200		Inhibition de la dénitrification : taux de dénitrification diminué de 60 % lors d'une exposition à 200 mg/L. Concernant l'azote total : 2-50 mg/l de nano-TiO ₂ n'impacte pas significativement l'élimination de l'azote total d'un SRB, mais à partir de 100 mg/l, une diminution de 36,5 % est observée et à 200 mg/l, une diminution de 20,3 %		Li D. <i>et al.</i> , 2013
TiO ₂	5	Pas d'impact significatif	Pas d'impact significatif sur la nitrification		Gartiser <i>et al.</i> , 2014
TiO ₂	0,5 ; 2,0	Pas d'impact significatif			Wang <i>et al.</i> , 2012
Fe ₃ O ₄	0 ; 10	Diminution de l'élimination de la DCO	Pas d'impact sur la nitrification. Diminution de l'efficacité d'élimination de l'azote.	Diminution de l'efficacité d'élimination du phosphore à faible concentration et à court terme.	Ma <i>et al.</i> 2017
Fe ₃ O ₄	10 ; 60	Diminution de l'élimination de la DCO	Pas d'impact sur la nitrification. Augmentation de la dénitrification.	Augmentation de l'assimilation du phosphore.	Ma <i>et al.</i> 2017

NMM	Concentration de NMM en mg/l	Impact sur l'efficacité d'élimination de la DCO / DBO	Impact sur l'efficacité d'élimination de l'azote	Impact sur l'efficacité d'élimination du phosphore	Source
SiO ₂	1 ; 50			Modifications de l'activité des enzymes en jeu dans l'élimination du phosphore (les exopolyphosphatase et polyphosphate kinase)	Wang et Chen, 2015
SiO ₂	1 ; 50		Pas d'impact sur le court terme	Pas d'impact	Zheng <i>et al.</i> , 2012
SiO ₂	50		Diminution de l'efficacité d'élimination de l'azote jusqu'à 28 % au bout de 70 jours	Pas d'impact	Zheng <i>et al.</i> , 2012
Al ₂ O ₃	1 ; 50		Pas d'impact significatif	Pas d'impact	Chen <i>et al.</i> , 2012a
Al ₂ O ₃	50		au bout de 70 jours l'efficacité d'élimination de l'azote est diminuée jusqu'à 17,9 %	Pas d'impact	Chen <i>et al.</i> , 2012a
Fullerol	2,5	Diminution initiale mais récupération rapide des populations bactériennes. Pas d'impact significatif			Wang <i>et al.</i> , 2012
Fullerène	0,5 ; 2,5	Pas d'impact significatif			Wang <i>et al.</i> , 2012
Oxyde de graphène	0 ; 10 ; 20 ; 50 ; 100 ; 200 ; 300	La DBO a diminué de près de 50% par rapport à l'absence de NMM quel que soit la concentration.	L'élimination de l'ammoniac est affectée : NH ₄ ⁺ (augmentation de la quantité), NO ₃ ⁻ (diminution de la quantité) à partir de 50 et jusque 300 mg/l.	Diminution de l'élimination du phosphore à partir de 200 mg/l	Ahmed et Rodriguez, 2013
Oxyde de graphène	0 ; 50 ; 100 ; 150		Diminution de présence de NH ₄ ⁺ et NO ₂ ⁻ . Augmentation de la présence de NO ₃ ⁻ .		Wang D. <i>et al.</i> , 2013
Oxyde de graphène	100		Élimination de l'azote total plus élevée en présence des nano-oxydes de graphène.		Wang D. <i>et al.</i> , 2014
Oxyde de graphène	0 ; 50 ; 100 ; 150 ; 200		Pour une concentration donnée, plus le temps de rétention augmente, plus les NH ₄ ⁺ , NO ₂ ⁻ , et N total diminue. Pour un temps de réaction fixe, les NH ₄ ⁺ , NO ₂ ⁻ , et N total sont les plus bas à 100 mg/l.		Yin <i>et al.</i> , 2015

NMM	Concentration de NMM en mg/l	Impact sur l'efficacité d'élimination de la DCO / DBO	Impact sur l'efficacité d'élimination de l'azote	Impact sur l'efficacité d'élimination du phosphore	Source
Oxyde de graphène réduit	100		Taux d'élimination de l'azote est plus élevé dans les boues contenant l'oxyde de graphène réduit entre les jours 70 à 229. l'activité enzymatique et la croissance des bactéries anammox est augmentée.		Yin <i>et al.</i> , 2015
Oxyde de graphène	0 ; 50 ; 100 ; 150		Lors de l'augmentation de la concentration de 0 à 100 mg/l, l'efficacité d'élimination du nitrate diminue de 99,52 à 94,81 %. Entre 100 et 150 mg/L, l'efficacité d'élimination du NO ₃ -N diminue fortement jusqu'à 74,95 %.		Chen <i>et al.</i> , 2016
NTC	270	Amélioration de l'élimination de la DCO pour une exposition soudaine			Yin <i>et al.</i> , 2009
NTC	1 ; <20	Une exposition prolongée provoquerait un effet inhibitoire sur la réduction de la DCO	1-20 mg/l : pas d'impact sur le court terme. 1 mg/l : sur le long terme (180j) diminution de l'oxydation de l'ammoniac mais pas d'impact sur l'azote total.		Hai <i>et al.</i> , 2014
NTC	20	Une exposition prolongée provoquerait un effet inhibitoire sur la réduction de la DCO	20 mg/l : diminution de l'efficacité d'élimination de l'azote total de 84 à 72 % (diminution de l'oxydation du NH ₄ ⁺). Pas de retour aux performances des conditions initiales --> la population bactérienne ne se remet pas. Les activités des enzymes monoxygénase ammoniac et nitrite oxydoreductase ont été inhibées à 20 mg/l. de plus l'abondance des bactéries nitrifiantes est réduite, notamment pour les bactéries oxydantes de l'ammoniac.		Hai <i>et al.</i> , 2014
NTC	640 ; 3240	Pas d'impact sur la DCO			Luongo et Zhang, 2010
Mélange de nano-Ag, nano-TiO ₂ , nano-ZnO	0,01 (nano-Ag) ; 0,12 (nano-ZnO) ; 0,08 (nano-TiO ₂)	Pas d'impact sur la DCO	Pas d'impact sur l'azote total		Eduok <i>et al.</i> , 2015

2.3.5 Processus d'élimination des NMM des effluents liquides par les STEP

2.3.5.1 Efficacité d'élimination des NMM des effluents liquides par les STEP

Le mécanisme principal d'élimination des NMM est la sorption sur les boues activées. Cette biosorption permet d'éliminer différents NMM des effluents liquides.

La biosorption est responsable en majorité de l'élimination des fullerènes aqueux, nano-argent fonctionnalisés, nano-TiO₂, et NMM de fullérol (fullerène hydroxylé) (Kiser *et al.*, 2010), des fullerènes (C₆₀) aqueux (Wang *et al.*, 2012), des nano-ZnO. Les nano-Ag et les nano-Cu sont éliminés principalement par agrégation et sédimentation (Kiser *et al.*, 2010 ; Ganesh *et al.*, 2010).

Les nanoparticules les plus petites, négativement chargées (cas de l'argent avec revêtement) comme les agrégats les plus larges (agrégats de TiO₂ par exemple) sont fixés dans les biosolides sous l'effet d'interaction avec la biomasse et les matières organiques (Wang *et al.*, 2012). Les mécanismes d'interactions entre NMM et bactéries font intervenir les attractions électrostatiques et dépendent de la taille du NMM (Wang *et al.*, 2012).

Généralement pour la plupart des NMM, plus la concentration de biomasse augmente, plus l'efficacité d'élimination des NMM augmente (Madelá *et al.* 2016). La présence de la biomasse a donc un rôle important dans l'élimination des NMM des effluents liquides.

D'autres mécanismes (traitement mécaniques primaires, ou la floculation) peuvent également jouer un rôle important dans l'élimination des NMM des effluents (Polesel *et al.*, 2018 ; Barton *et al.*, 2015).

Le type de boues et la configuration des STEP font varier le degré d'efficacité d'élimination des NMM.

Des traitements tertiaires peuvent être associées (une sédimentation et/ou une filtration) pour à assurer une efficacité d'élimination encore plus élevée des NMM des effluents liquides (Wang *et al.*, 2012 ; Zhang *et al.*, 2017 ; Shi *et al.*, 2016). En effet, de nombreuses recherches ont trouvé que les NMM dans les effluents épurés sont associés aux colloïdes.

D'après la synthèse de l'OCDE (2015), 80 % des NMM finiraient dans les boues en sortie de STEP.

Les degrés d'élimination des eaux usées varient entre études mais l'ordre de grandeur reste similaire. Les résultats concernant l'efficacité d'élimination dans les effluents épurés par les STEP indiquent globalement de relativement faibles concentrations de NMM au sein des effluents épurés (de l'ordre de ng/l) et des concentrations plus importantes dans les boues (de l'ordre de mg/l). Malgré une grande élimination par les boues activées, des concentrations non négligeables de nano-TiO₂ (Shi *et al.*, 2016) ou de nano-Ag (Qiu *et al.*, 2016b) restent associées avec les colloïdes des eaux épurées.

L'impact du revêtement sur l'élimination des NMM est controversée. Certains chercheurs ont montré que la fonctionnalisation du nano-Ag diminue son élimination par les boues activées (Kiser *et al.*, 2010). D'autres chercheurs ont trouvé que les boues activées permettaient l'élimination presque totale des NMM, peu importe le type (or ou argent), la taille (10 ou 100 nm) ou du revêtement (citrate ou PVP) (Kaegi *et al.*, 2013). Ils en déduisent que le revêtement ne peut pas stabiliser les NMM contre l'hétéro-agrégation dans les boues activées, où d'importantes surfaces de contact sont disponibles, à cause de la grande force ionique de surface, qui attire les NMM.

La plupart des études relatives à l'élimination des NMM dans les STEP ont été réalisées sur le court terme et dans des conditions de laboratoire. Elles doivent en conséquent être prises avec précaution car cela peut ne pas représenter précisément les conditions que rencontrent les NMM dans les STEP à grande échelle (Gomez-Rivera *et al.* 2012).

Le Tableau 30 synthétise les publications sur l'élimination des NMM dans les STEP. Il présente les pourcentages de NMM dans les effluents et dans les boues en sortie de STEP. La somme n'est pas tout le temps de 100 % : une partie des NMM peut rester dans les STEP lorsque les boues sont recirculées. Certaines études sont réalisées par mesures directes dans les STEP. D'autres études se basent sur une expérience en laboratoire. La modélisation permet également d'estimer et de calculer l'efficacité d'élimination des effluents.

Tableau 30. Mécanismes d'élimination potentiels des NMM lors du traitement des eaux usées (adapté de Madela et al. 2016).

NMM	Caractéristiques des NMM	Conditions de réalisation de l'étude	Commentaires	% dans des boues	% dans les effluents	Références
nano-Ag	20 - 40 nm	Modélisation	Transfert de 90% des nano-Ag aux boues.	90,0%	~10%	Tiede <i>et al.</i> 2010
nano-Ag	Diamètre inférieur à 15 nm - stabilisé par des acides gras de polyoxyéthylène ester	RBS en laboratoire	La plupart des nano-Ag ont été transformés en Ag ₂ S lors du traitement des eaux usées. 5 % des nano-Ag restent dans les effluents en sortie de STEP et sont majoritairement attachés ou incorporés à des floccs de tailles microscopiques. 5% des nano-Ag restant est encore dans le process.	85,0%	5,0%	Kaegi <i>et al.</i> 2011
nano-Ag	23 (±10) nm Fonctionnalisés citrate	RBS en laboratoire	Les nano-Ag sont accumulés totalement dans les biosolides sous forme nanoparticulaire ou sous forme complexe. La majorité des nano-argent fonctionnalisées avec du citrate est éliminée des effluents via les traitements secondaires.	~100%	~0%	Hou <i>et al.</i> 2012
nano-Ag	Issus des effluents urbains	Mesures sur STEP réelles (9 STEP en Allemagne)	72 % des NP d'Ag dans les eaux usées restant après pré-traitement est réduit par le traitement biologique. Au total la réduction des NP est de 95 %, ce qui correspond à une concentration basse dans les effluents épurés inférieure à 12 ng/L (concentrations dans les eaux usées de 0,32 à 3,05 µg/l).	95,0%	5,0%	Lin <i>et al.</i> 2013
nano-Ag		Modélisation	Les biosolides des boues activées devraient retenir 99,9 % des nano-Ag des eaux usées.	99,9%	~0%	Benn et Westerhoff, 2008
nano-Ag	Revêtement organique et < 100 nm + nano-Ag avec revêtement citrate	RBS en laboratoire	99 % des nano-Ag passés dans un premier clarificateur, un réacteur de boues activées et des bassins de décantation et second clarificateur sont éliminés via les boues	99,0%	1,0%	Impellitteri <i>et al.</i> 2013
nano-Ag	Sans revêtement	Sur le court terme et dans des conditions de laboratoire. La biomasse est égale à 400 m/l de solides totaux en suspension	97 % des NP d'argent sont éliminées des effluents par agrégation et sédimentation majoritairement.	97,0%	3,0%	Kiser <i>et al.</i> , 2010
nano-Ag	Ag avec revêtement polymère		Réduction de l'élimination des effluents liquides à cause du revêtement. La biosorption ne permet d'éliminer que 39 % des NMM	39,0%		Kiser <i>et al.</i> , 2010
nano-Ag	Revêtement PVP 40 nm	RBS + digestion anaérobie en laboratoire	Tous les nano-ag sont éliminés dans les boues et présents majoritairement sous forme sulfurés de taille nanoparticulaire.	~100%	~0%	Doolette <i>et al.</i> , 2013

NMM	Caractéristiques des NMM	Conditions de réalisation de l'étude	Commentaires	% dans des boues	% dans les effluents	Références
nano-Ag	118,5 nm	RBS en laboratoire	Principales voies d'élimination : sorption, agrégation, sédimentation sur les boues. Une fraction non négligeable reste tout de même dans les effluents. Au cours de l'expérience ils observent une diminution des capacités d'adsorption par les boues à cause d'une saturation des BA. L'agrégation et la sédimentation augmentent avec l'augmentation de la concentration.	84%	16,0%	Qiu <i>et al.</i> 2016b
nano-Ag	Revêtement polymère dont les chaînes se terminent par une fonction carboxylique	RBS en laboratoire - 150 jours - la charge organique équivalente à celle des STEP municipales	Les nano-Ag dans les effluents épurés sont associées avec des colloïdes. La sédimentation ou la filtration permettrait d'augmenter l'efficacité de l'élimination des NP dans les effluents. Les particules les plus petites, négativement chargées sont fixés dans les biosolides sous l'effet d'interaction avec la biomasse et les matières organiques.	88,0%	12,0%	Wang <i>et al.</i> 2012
nano-Ag		RBS Laboratoire	L'augmentation de la concentration augmente le taux d'élimination des nano-Ag à cause de l'augmentation de l'agrégation et de la sédimentation des nano-Ag. Variation de l'efficacité d'élimination tout au long de l'étude : diminution due à une saturation de la sorption par les boues activées et une diminution de la production de SPE dans le temps Une concentration non négligeable reste encore présente dans les effluents épurés (0,2 et 0,6 mg/l).	84,0%	16,0%	Qui <i>et al.</i> (2016a)
nano-Ag	50 nm	Boues floculantes	L'augmentation de la concentration augmente l'efficacité d'élimination. Élimination via homo-agrégation, sédimentation et biosorption. Les boues floculantes contribuent à 30-58 % de l'élimination. Leur grande surface et leur structure en réseau favorise l'adsorption. La force ionique dans les boues floculantes est importante, ce qui incite les nano-Ag à l'agrégation. À plus forte concentration (12 mg/l), c'est l'homo-agrégation qui est le mécanisme dominant d'élimination.	30-58%	44,2-27,1%	Gu <i>et al.</i> , 2014
nano-Ag	50 nm	Boues granulaires	Élimination des nano-Ag dans des concentrations de 1 et 8 mg/l par les boues granulaires est de 2,5 et 9,4 %. Les boues granulaires sont moins efficaces pour éliminer les nano-Ag que les boues floculantes. Une autre partie (14.1-28.3%) est éliminée par homo-agrégation et sédimentation.	2,5-9,4%	~70-75%	Gu <i>et al.</i> , 2014
nano-Ag	80 nm - revêtement PVP	STEP en laboratoire	Transformation chimique des nano-Ag en Ag ₂ S et biosorption.	~100,0%	~0,0%	Ma <i>et al.</i> 2014

NMM	Caractéristiques des NMM	Conditions de réalisation de l'étude	Commentaires	% dans des boues	% dans les effluents	Références
nano-Ag	Apport dans les eaux usées	Mesures sur 2 STEP réelles	Les traitements primaires permettent une élimination de plus de 70 % des nano et micro-particules de Ti et Ag.	78-69%	22-31%	Polesel <i>et al.</i> , 2018
nano-Ag	10 - 100 nm - revêtement citrate et PVP	RBS en laboratoire	L'efficacité d'élimination presque totale quel que soit le NMM (Ag/Au), la présence et le type de revêtement et la taille des NMM. Le revêtement ne peut pas stabiliser les NMM contre l'hétéro-agrégation dans les BA.	99,0%	1,0%	Kaegi <i>et al.</i> 2013
nano-or						
nano-ZnO	30 nm	STEP réelle	Transformation chimique dans les boues activées des nano-ZnO en Zn, ZnS, Zn ₃ (PO ₄) ₂ ; Biosorption.	100,0%	0,0%	Ma <i>et al.</i> 2014
nano-ZnO	65,7 nm	Bioréacteur à membrane en laboratoire	La biosorption et la décantation jouent un rôle important dans l'élimination.	96,0%	4,0%	Tan <i>et al.</i> 2015
Nano-ZnO		Bioréacteur à membrane en laboratoire	L'élimination par bio-adsorption est aux alentours de 71,4 % à 1 mg/l de nano-ZnO et 62,3 % à 10 mg/l de nano-ZnO alors que l'efficacité d'élimination totale du Zn est de 93 %.	71,4 - 62,3%	28,6 – 37,7 %	Zhang <i>et al.</i> , 2017
Nano-ZnO	10-130 nm	Bassin d'aération et clarificateur en laboratoire	Un pourcentage important des NMM a sédimenté dans les boues. La plupart des NMM agrégés sont fixés à la biomasse et sont éliminés des effluents par adsorption.	96,0%	< 3%	Chaúque <i>et al.</i> 2016
Nano-ZnO	66-67 nm	RBS en laboratoire	91 % d'élimination du nano-ZnO Réduction de la capacité de sédimentation	91	9,0%	Puay <i>et al.</i> 2015
Nano-TiO ₂	40 nm	RBS en laboratoire	12 % du Ti traverse le SBR et se retrouve dans les effluents épurés, 88 % est associé aux biosolides. Ils valident que les bactéries adsorbent les NMM dans les boues activées.	88,0%	12,0%	Kiser <i>et al.</i> 2009
Nano-TiO ₂	100 à 3000 µg Ti/L dans les eaux usées et la fraction > 0,7 µm représente la majorité des Ti.	Mesure sur plusieurs STEP réelles aux USA	79 +/- 23 % des Ti totaux finissent dans les boues. Dans les effluents épurés et dans les biosolides, des particules principalement plus petites que 0,7 µm et des particules de moins de 0,1 µm ont été détectées, probablement des nano-TiO ₂ de taille entre 50 nm et qqes centaines de nm.	79,0%		Kiser <i>et al.</i> 2009
Nano-TiO ₂	Mesure des Ti totaux et filtration	STEP accueillant des effluents urbains	Élimination de 96 % des Ti et les effluents ont des concentrations de Ti de moins de 25 µg/L. NP d'oxydes de Ti observés dans les eaux épurées.	96,0%	4,0%	Westerhoff <i>et al.</i> 2011
Nano-TiO ₂	21 nm - stabilisé	RSB en laboratoire	Plus de 95 % des nano-TiO ₂ est adsorbé dans les boues. Entre 3-4 % est émis dans les effluents épurés	95,0%	3-4%	Gartiser <i>et al.</i> , 2014

NMM	Caractéristiques des NMM	Conditions de réalisation de l'étude	Commentaires	% dans des boues	% dans les effluents	Références
Nano-TiO ₂	5–10, 60 and 100 nm de diamètre	2 STEP (Chine)	La plupart des nano-TiO ₂ (74–85 %) des effluents a été éliminé par les boues activées mais les concentrations (27–43 µg/L Ti) sont restés dans les effluents traités associés avec des colloïdes. 1 des STEP est plus efficace pour éliminer les NMM car elle est équipée d'un système de filtration.	74-85%	15-26%	Shi <i>et al.</i> 2016
Nano-TiO ₂	64 - 113 nm	Bioréacteur de laboratoire.	Les nano-TiO ₂ s'accumulent dans les boues. Au bout de 4 semaines, saturation des nano-TiO ₂ dans les boues et changement de composition des SPE. Le contenu des effluents en sortie est de 14,6 mg de nano-TiO ₂ , soit 18,9 % de la masse d'entrée.	65,5%	18,9%	Qui <i>et al.</i> (2016b)
Nano-TiO ₂	Apport dans les eaux usées	Mesures sur 2 STEP réelles en Norvège	Les traitements primaires éliminent plus de 70 % des nano et micro-particules de Ti. 84 % (1 ^{er} STEP) et 37 % (2 ^{ème} STEP) des Ti sont présents dans les boues activées. Cette différence est due à l'utilisation d'un flocculant inorganique (ClFeO ₄ S) qui floccule le Ti. En considérant la quantité flocculée, l'élimination est équivalente pour les 2 STEP.	37-84%	~16%	Polesel <i>et al.</i> , 2018
Nano-TiO ₂		RBS en laboratoire - 150 jours - la charge organique équivalente à celle des STEP	En présence de biomasse. Lorsque l'expérience est réalisée sans biomasse, moins de NMM sont retenus dans les boues (65 %), ce qui montre l'importance de la biomasse. Les agrégats de TiO ₂ par exemple sont fixés dans les biosolides sous l'effet d'interaction avec la biomasse et les matières organiques.	97,0%	3,0%	Wang <i>et al.</i> 2012
Nano-TiO ₂	21 nm	RBS de laboratoire pendant 13 j	La majorité des NMM est éliminé du RBS dans les boues. une petite partie reste dans le réacteur	97,0%	~3%	Zhang J <i>et al.</i> , 2016
Nano-CeO ₂	50 nm	Laboratoire Bassin de décantation et d'aération	L'élimination intervient principalement par l'agrégation et la sédimentation des particules de CeO ₂ , favorisées par des valeurs de pH neutres et par des interactions de nanoparticules avec des constituants d'eaux usées organiques et / ou inorganiques.	99%	<1%	Gómez-Rivera <i>et al.</i> 2012
Nano-CeO ₂	Fonctionnalisé avec du citrate et non fonctionnalisé	Modelisation + laboratoire : bioréacteur à boues activées	< 10 % des nano-CeO ₂ finissent dans les effluents épurés. L'élimination des nano-CeO ₂ non fonctionnalisées et fonctionnalisées dans les boues I sont de 52 et 48 % et dans les boues II de 92 et 90 %. Le nano-CeO ₂ est associés aux biosolides sous forme de Ce (III), ou sous forme de Ce ₂ S ₃ .	90-92%	<10%	Barton <i>et al.</i> 2015

NMM	Caractéristiques des NMM	Conditions de réalisation de l'étude	Commentaires	% dans des boues	% dans les effluents	Références
Nano-CeO ₂		Modélisation	Une partie non négligeable se trouve dans les effluents.	94,0%	6,0%	Limbach <i>et al.</i> , 2008
fullerol		Sur le court terme en laboratoire.	13 % des fullerols sont éliminés des effluents par biosorption	13,0%		Kiser <i>et al.</i> , 2010
C ₆₀ (fullerènes)	Aqueux		Élimination réalisée principalement via la biosorption. Le C ₆₀ aqueux est éliminé des eaux de manière plus ou moins importante en fonction de la présence de MON ou quand les SPE sont extraits de la biomasse. Ce NMM carboné montre que la biosorption dépend des fonctionnalités surfaciques.	88,0%	12,0%	Kiser <i>et al.</i> , 2010
fullerol		RBS en laboratoire - 150 jours - la charge organique équivalente à celle des STEP	La majorité des fullerols sont éliminés par biosorption	90,0%	10,0%	Wang <i>et al.</i> 2012
C ₆₀ (fullerènes)	Aqueux		Réalisation des expériences sur 4 mois avec de l'ajout de fullerènes (nC ₆₀) quotidiennement. L'élimination des nC ₆₀ dépend de la charge organique / concentration de biomasse.	95,0%	5,0%	Wang <i>et al.</i> 2012
Siloxanes	5 siloxanes cycliques et 12 linéaires	STEP réelle en Grèce	Les composés dans les eaux sont principalement les siloxanes linéaires L11 (24 %) L10 (16 %) et les siloxanes cycliques D5 (13 %) alors que dans les boues on retrouve 20 % des D5 et 15 % des L10 par rapport à la concentration totale	20% (D5) 15% (L10)	24% (L11) 16% (L10) 13% (D5)	Bletsou <i>et al.</i> , 2013
Cu		RBS en laboratoire	93 % des nano-Cu sont éliminés lors du premier cycle du RBS, et pour la plupart incorporés aux boues activées.	93,0%	7,0%	Chen H. <i>et al.</i> , 2014
Cu		Laboratoire	Élimination plus importante quand le Cu est sous forme de NMM que sous forme ionique. L'élimination des NMM de cuivre est plutôt réalisée par agrégation et décantation que par biosorption.	95,0%	5,0%	Ganesh <i>et al.</i> , 2010

2.3.5.2 Quantification des NMM dans les effluents liquides épurés

La présence des NMM dans les effluents épurés est faible, mais non négligeable. La majorité des NMM finissent dans la fraction solide, associés aux boues. Le Tableau 31 présente les concentrations dans les effluents épurés en sortie de STEP, avant le relargage dans le milieu naturel, référencés dans la littérature. La plupart des études sont identiques à celles pour les concentrations des eaux usées et ont été présentées dans le paragraphe correspondant (cf. 2.3.2.4 Quantification des flux de NMM dans les effluents des STEP).

2.2.5.2.1 Concentrations mesurées

La majorité des nano-Ag sont capturés dans les biosolides. La concentration résiduelle dans les effluents est par conséquent très faible (de l'ordre du ng/l) par rapport aux concentrations dans les boues, qui sont beaucoup plus importantes (Doolette *et al.*, 2013). En effet, Li *et al.* (2013) ont analysé les rejets de neuf STEP en Allemagne. Au total la réduction des nano-Ag entre l'entrée en STEP et la sortie est de 95 %, ce qui correspond à une concentration basse dans les effluents épurés inférieure à 12 ng/L, pour des concentrations dans les eaux usées de 0,32 à 3,05 µg/l (Li *et al.*, 2013).

Les effluents épurés en sortie de 10 STEP aux USA, ont des concentrations de Ti de moins de 25 µg/L (Westerhoff *et al.*, 2011). Cependant, au sein de cette fraction de Ti, des nanoparticules (cristallines et amorphes) sphériques d'oxyde de titane de taille comprise entre 4 et 30 nm de diamètre ont été détectées. Les nano-TiO₂ ont été détectés mais leur concentration n'est pas mesurée. Ce travail montre que les NMM peuvent passer à travers les STEP et être relarguées dans l'environnement (Westerhoff *et al.*, 2011).

2.2.5.2.2 Concentrations prédites

Hendren *et al.* (2013) ont modélisé le devenir des nano-Ag (sans et avec différents types de revêtements : PVP, gomme arabique et citrate), lors du passage dans une STEP et le modèle suggère que 95 % des concentrations de nano-Ag dans les effluents épurés sont inférieures à 0,24 µg/L et 95 % des concentrations de nano-Ag dans les boues sont inférieures à 13 µg/kg. La concentration prédite de nano-Ag dans les effluents épurés varie en fonction de la présence et du type de revêtement. La plus faible concentration moyenne dans les effluents épurés est celle du nano-Ag avec PVP (0,019 µg/l), suivi du nano-Ag sans revêtement (0,020 µg/l), puis du nano-Ag avec citrate (0,053 µg/l), et enfin du nano-Ag avec gomme arabique (0,089 µg/l).

Giese *et al.* (2018) ont récemment prédit les concentrations des nano-CeO₂, des nano-Ag et des nano-SiO₂ dans les effluents épurés en sortie de STEP en considérant une période étendue (1950-2050) de consommation, utilisation d'objets contenant des NMM et leur rejet en Allemagne. Les concentrations massiques sont données pour l'année 2017.

Sun *et al.* (2017) ont calculé les concentrations de 5 NMM (nano-TiO₂, nano-ZnO, nano-Ag, NTC et fullerènes) en utilisant une modélisation probabiliste des flux. Ils ont utilisé les données sur la production de ces NMM, leur application, leur rejet et devenir en fin de vie. Ils ont trouvé que, majoritairement, les flux de nano-TiO₂ (sauf le TiO₂ utilisé comme pigment, étudié séparément dans cette étude) et nano-ZnO finissent dans les STEP en UE et en Suisse (contrairement aux autres NMM qui finissent majoritairement dans d'autres filières de traitement). Ces 2 NMM finissent dans les STEP car ils sont principalement utilisés dans les cosmétiques et finissent par être rejetés dans les effluents urbains. En comparant leurs résultats avec d'autres études de modélisation pour l'estimation des concentrations de NMM et notamment ceux de Gottschalk *et al.* (2009), ils observent une augmentation de la concentration dans les effluents. Cela serait dû à une augmentation de la production des NMM. Pour le nano-TiO₂, les concentrations dans les effluents sont environ 5 fois plus importantes (de 3,5 mg/L en 2009 à 16 mg/L en 2017).

Les estimations des concentrations dépendent de nombreux paramètres régionaux. En fonction des pays, le mode de traitement des effluents diffère. Cela se traduit par des variations dans les concentrations dans les effluents comme le montrent notamment Gottschalk *et al.* (2009 ; 2015) et Sun *et al.* (2016).

2.2.5.2.2 Comparaison entre les concentrations prédites et les concentrations mesurées

Gottschalk *et al.* (2013) ont comparé les mesures aux concentrations prédites pour ces 5 NMM dans les eaux usées des STEP. Leur travail se base sur 22 publications, existantes au moment de l'étude (entre 2008 et 2012). 11 études sont relatives aux concentrations des NMM dans les eaux usées des STEP. Les études prennent en compte une ou plusieurs sources de produits contenant des NMM, et leur cycle de vie, y appliquent des proportions de rejets estimés via la littérature, et estiment leurs devenir dans les STEP, pour évaluer la proportion de rejet dans les différentes matrices (air, eau, sol) en fonction de l'échelle de l'étude (locale, régionale, européenne).

Les données pour les concentrations de NMM dans les STEP semblent globalement concorder : dans la plupart des cas, les données modélisées sont conformes aux données mesurées. Les études sur le **nano-TiO₂ qui sont nombreuses, indiquent une concentration moyenne d'environ 5 µg/L** (Gottschalk *et al.*, 2013). De même, celles sur le nano-Ag semblent concorder entre les différentes études, même si l'amplitude des résultats est parfois très importante. **La valeur moyenne des concentrations de nano-Ag est aux alentours de 100 ng/l.** Au moment de la compilation des données (étude publiée en 2013) seulement une étude estimant la concentration dans les effluents en entrée de STEP était disponible pour le nano-ZnO, pour les NTC et pour le nano-CeO₂. Aucune comparaison n'est donc possible (Gottschalk *et al.*, 2013).

Le Tableau 31 ci-dessous présente les concentrations mesurées (MEC) et prédites (PEC) dans la littérature. Les concentrations prédites sont généralement données en mode et non en moyenne. Les concentrations mesurées présentent parfois leurs résultats sous forme d'intervalle et non de concentration moyenne. Les amplitudes sont également indiquées. Les amplitudes des concentrations prédites représentent les 1^{er} et 3^{ème} quartiles pour : Gottschalk *et al.* (2009 ; 2015), Sun *et al.* (2014 ; 2016) et l'intervalle dans lequel se trouve 5 à 95 % des concentrations pour Hendren *et al.* (2013). Les autres amplitudes représentent le maximum et le minimum.

Tableau 31. Concentrations prédites et mesurées de NMM dans les effluents épurés.

NMM	Mesuré Prédit	Commentaires	Concentration en µg/L		Amplitude min en µg/L	Amplitude max en µg/L	Source
			moyenne	Mode			
nano-TiO ₂	MEC	USA Ti < 0,7 µm			5	15	Kiser <i>et al.</i> , 2009
nano-TiO ₂	PEC	Europe		3,47	2,5	10,8	Gottschalk <i>et al.</i> , 2009
nano-TiO ₂	PEC	USA		1,75	1,37	6,7	
nano-TiO ₂	PEC	Suisse		4,28	3,5	16,3	
nano-TiO ₂	MEC	10 STEP USA Ti Total			2	25	Westerhoff <i>et al.</i> , 2011
nano-TiO ₂	MEC	GB <0,45 µm			3,2	47	Johnson <i>et al.</i> , 2011a
nano-TiO ₂	PEC	23 % d'élimination	126				Teide <i>et al.</i> , 2012
nano-TiO ₂	PEC	Europe		16	13	110	Sun <i>et al.</i> , 2014
nano-TiO ₂	PEC	Suisse		32	26	220	Sun <i>et al.</i> , 2014
nano-TiO ₂ photo-catalytique	PEC	Danemark		1,6	0,4	14	Gottschalk <i>et al.</i> , 2015
nano-TiO ₂ Photo-stable	PEC	Danemark		13	3,4	92	Gottschalk <i>et al.</i> , 2015
nano-TiO ₂	PEC	UE (2014)	13,7	44,4	2,77	76,1	Sun <i>et al.</i> , 2016
nano-TiO ₂	MEC	Canada	1				Khosravi <i>et al.</i> , 2012
nano-TiO ₂	MEC	Chine (mesure du Ti)	35		26,9	43,1	Shi <i>et al.</i> , 2016
nano-Ag	MEC	STEP Chine - argent dissout et nano-Ag < 5 nm	2,89				Liu <i>et al.</i> , 2009

NMM	Mesuré Prédit	Commentaires	Concentration en µg/L		Amplitude min en	Amplitude max en	Source
nano-Ag	PEC	Europe		0,0425	0,0329	0,111	Gottschalk <i>et al.</i> , 2009
nano-Ag	PEC	USA		0,021	0,0164	0,0747	
nano-Ag	PEC	Suisse		0,0387	0,0298	0,127	
nano-Ag	PEC	39 % d'élimination	65,4				Teide <i>et al.</i> , 2012
nano-Ag	MEC	STEP de Qinghe, Beijing Chine en 2009	non détecté				Chao <i>et al.</i> , 2011
nano-Ag	MEC	9 STEP en GB argent total	0,084		0,013	0,414	Johnson <i>et al.</i> , 2011a
nano-Ag	MEC	STEP Black Hawk, Colorado USA	non détecté				Mitrano <i>et al.</i> , 2012
nano-Ag	MEC	STEP Boulder, Colorado USA 0,06 pour l'argent dissout	0,1				Mitrano <i>et al.</i> , 2012
nano-Ag	MEC	méthode avec la résine d'échange ionique 9 STEP en Allemagne	< 0,0094		0,0022	0,0094	Li <i>et al.</i> , 2013
nano-Ag	MEC	méthode Cloud extraction point 9 STEP en Allemagne	< 0,012		0,001	0,012	Li <i>et al.</i> , 2013
nano-Ag	MEC	1 STEP en Allemagne	0,0118				Hartmann & Schuster, 2013
nano-Ag	PEC	Danemark		0,0005	0,000012	0,059	Gottschalk <i>et al.</i> , 2015
nano-Ag	MEC		0,05				Kim <i>et al.</i> , 2014
nano-Ag	PEC	Analyse Monte Carlo	0,02		0,0011	0,061	Hendren <i>et al.</i> , 2013
nano-Ag revêtement PVP	PEC	Analyse Monte Carlo	0,019		0,0011	0,059	Hendren <i>et al.</i> , 2013
nano-Ag revêtement citrate	PEC	Analyse Monte Carlo	0,053		0,0032	0,15	
nano-Ag revêtement gomme arabique	PEC	Analyse Monte Carlo	0,089		0,0065	0,24	
nano-Ag	PEC	Londres, UK			0,003	0,11	Lazaverra et Keller, 2014
nano-Ag	PEC	Shanghai, Chine			0,008	0,13	
nano-Ag	PEC	NY, USA			0,004	0,26	
nano-Ag	PEC	Europe		0,00017	0,00006	0,016	Sun <i>et al.</i> , 2014
nano-Ag	PEC	Suisse		0,00032	0,00008	0,023	Sun <i>et al.</i> , 2014
nano-Ag	MEC	9 STEP en GB argent colloidal (2 nm à 450 nm)	0,0062		0,0005	0,00127	Johnson <i>et al.</i> , 2014
nano-Ag	MEC	STEP en Chine			200	600	Qui <i>et al.</i> , 2016b
nano-Ag	MEC				12	161	Zhang Z. <i>et al.</i> , 2016

NMM	Mesuré Prédit	Commentaires	Concentration en µg/L		Amplitude min en	Amplitude max en	Source
nano-Ag	PEC	UE (2014) production 1990-2020	2,65	0,71	0,16	4,57	Sun <i>et al.</i> , 2016
nano-Ag	PEC		2,60	0,59	0,18	4,52	Sun <i>et al.</i> , 2016
nano-Ag	PEC	Allemagne		0,01889	0,00124	0,10379	Giese <i>et al.</i> , 2018
nano-ZnO	PEC	Europe		0,432	0,34	1,42	Gottschalk <i>et al.</i> , 2009
nano-ZnO	PEC	USA		0,3	0,22	0,74	Gottschalk <i>et al.</i> , 2009
nano-ZnO	PEC	Suisse		0,441	0,343	1,32	Gottschalk <i>et al.</i> , 2009
nano-ZnO	PEC	Europe		2,3	1,7	21	Sun <i>et al.</i> , 2014
nano-ZnO	PEC	Suisse		5,3	3,7	45	Sun <i>et al.</i> , 2014
nano-ZnO	PEC	UE (2014)	0	0	0	0	Sun <i>et al.</i> , 2016
NTC	PEC	Europe		0,0148	0,0114	0,0315	Gottschalk <i>et al.</i> , 2009
NTC	PEC	USA		0,0086	0,0066	0,0184	Gottschalk <i>et al.</i> , 2009
NTC	PEC	Suisse		0,0118	0,0076	0,0191	Gottschalk <i>et al.</i> , 2009
NTC	PEC	Europe	0,004		0,0036	0,012	Sun <i>et al.</i> , 2014
NTC	PEC	Suisse	0,0055		0,0049	0,016	Sun <i>et al.</i> , 2014
NTC	PEC	Danemark		0,0003	0,0001	0,0035	Gottschalk <i>et al.</i> , 2015
NTC	PEC	EU (2014)	8,58	6,5	0,92	15,6	Sun <i>et al.</i> , 2016
Noir de carbone	PEC	Danemark		1200	290	3900	Gottschalk <i>et al.</i> , 2015
Fullerènes	PEC	Europe		0,0052	0,00423	0,0264	Gottschalk <i>et al.</i> , 2009
Fullerènes	PEC	USA		0,0046	0,00449	0,03266	Gottschalk <i>et al.</i> , 2009
Fullerènes	PEC	Suisse		0,00382	0,00369	0,0251	Gottschalk <i>et al.</i> , 2009
Fullerènes	PEC	79 % d'élimination	0,121				Tiede <i>et al.</i> , 2012
Fullerènes	PEC	Europe		0,0017	0,0013	0,007	Sun <i>et al.</i> , 2014
Fullerènes	PEC	Suisse		0,0034	0,0023	0,013	Sun <i>et al.</i> , 2014
Fullerènes (C ₆₀)	MEC	20 STEP en Espagne			0	19	Farré <i>et al.</i> , 2010
Fullerènes (C ₇₀)	MEC	20 STEP en Espagne			0	1,6	Farré <i>et al.</i> , 2010
SiO ₂	PEC	Allemagne		44,37	9,04	821,53	Giese <i>et al.</i> , 2018
CuCO ₃	PEC	Danemark		9,1	5,2	17	Gottschalk <i>et al.</i> , 2015
CeO ₂	PEC	Danemark		0,0093	0,0011	0,06	Gottschalk <i>et al.</i> , 2015
CeO ₂	PEC	95 % d'élimination	0,0000233				Tiede <i>et al.</i> , 2012
CeO ₂	PEC	Allemagne		0,19992	0,0203	0,88875	Giese <i>et al.</i> , 2018
Boîtes quantiques	PEC	Danemark		0,00000003	0,00000005	0,000001	Gottschalk <i>et al.</i> , 2015

Les nano-Ag et les nano-TiO₂ sont les NMM les plus étudiés. Les concentrations les plus élevées dans les eaux épurées sont de l'ordre du µg/L et sont les concentrations de nano-TiO₂. Les nano-Ag sont présents

À part les nano-Ag et nano-TiO₂, peu de NMM ont pas fait l'objet de mesure dans les effluents épurés (boîtes quantiques, NTC, noir de carbone, nano-CuCO₃, nano SiO₂, ...). Les valeurs prédites ne peuvent pas être complétées, validées, ajustées pour ces NMM.

2.2.6 Bilan sur les axes de recherche actuels et futurs

Une partie des NMM des articles de la vie quotidienne (articles d'hygiène et de soin, aliments, vêtements, etc.) est relarguée dans les eaux urbaines. Les industries (dont les usines de traitement de déchets) sont susceptibles d'émettre des NMM dans leurs eaux usées. Certains NMM des peintures, des routes, des revêtements, des bâtiments sont lessivés dans les eaux de ruissellement. Ces eaux usées acheminent les NMM aux STEP. Les sources de NMM au sein des STEP sont donc multiples, avec des NMM d'une grande diversité (type, taille, revêtement, etc.).

Pour comprendre leur cheminement et leur devenir, il est indispensable d'avoir des outils fiables pour détecter et quantifier les NMM dans les matrices complexes des eaux usées. De nombreuses recherches ont été menées pour développer des méthodes de détection, de séparation des particules naturellement présentes dans les eaux usées, et de détermination de leur concentration. Certains NMM n'ont pas encore été l'objet d'étude de détection dans les STEP. Il est essentiel de continuer les recherches pour le développement de méthodes précises et fiables pour la mesure des NMM, dans les eaux usées. Ces mesures sont à réaliser en parallèle des études sur la prédiction des concentrations, car les connaissances permettent d'affiner les modèles.

Lors de l'acheminement dans le réseau d'évacuation, les NMM peuvent subir des transformations (attachement au biofilm des tuyaux d'évacuation, sulfuration, etc.). Peu d'études ont été menées sur le comportement des NMM lors du transport par les eaux usées dans les réseaux d'évacuation. À notre connaissance, seuls le nano-Ag et le nano-ZnO ont fait l'objet de ce type de recherche. L'accroissement de la compréhension du comportement des NMM dans les réseaux d'évacuation permettrait de déterminer l'état dans lequel se trouve les NMM lors de leur entrée dans les STEP.

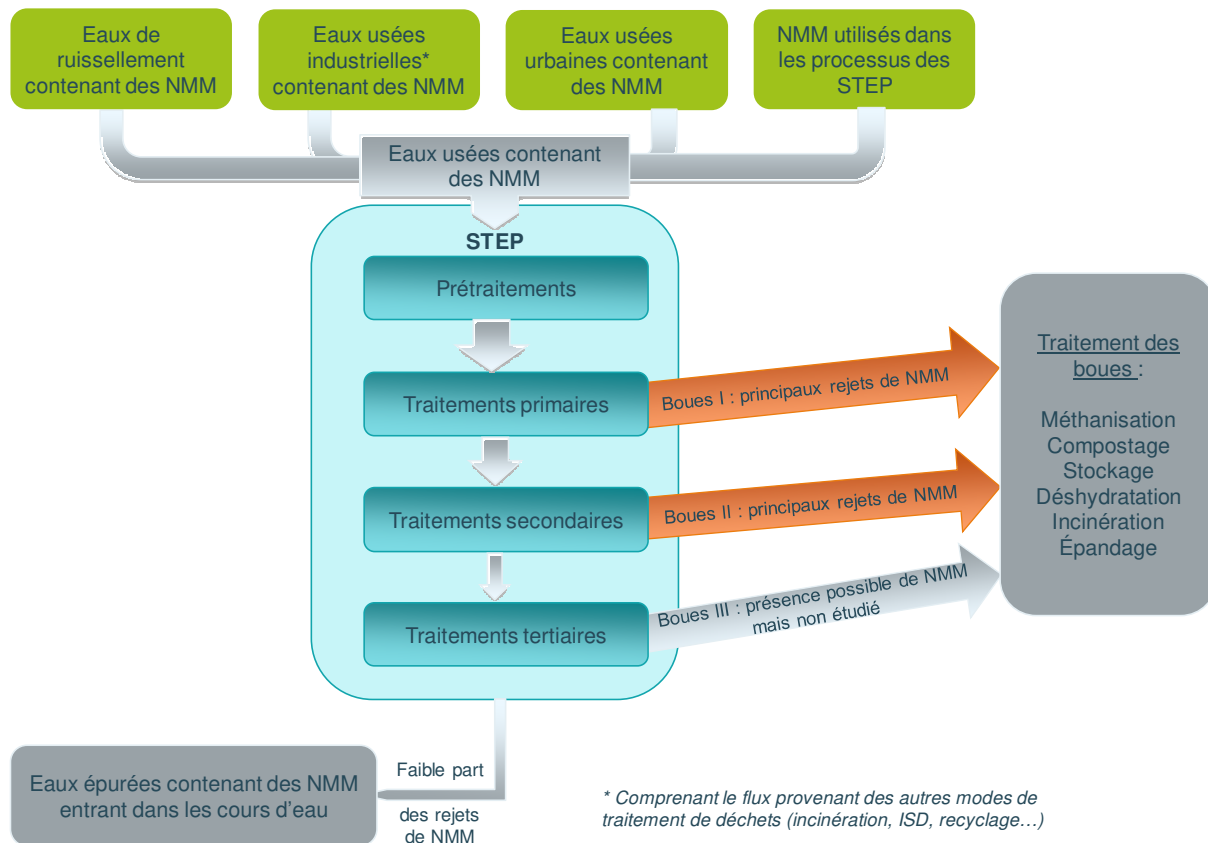
Le passage en STEP déclenche une suite de transformations chimiques, physiques, biologiques des NMM au sein des traitements primaires, secondaires voire tertiaires des eaux usées. Les NMM subissent donc des transformations variées et complexes (dissolution, réactions d'oxydo/réduction, sulfuration, agrégation, adsorption, etc.), qui modifient leur transport, leur mobilité, leur comportement, leur réactivité, et leur toxicité.

L'adsorption et l'agrégation sont les principaux phénomènes qui impactent les NMM lors des processus primaires dans les STEP. Les NMM agrégés entre eux et/ou adsorbés avec des particules et des colloïdes organiques et inorganiques, sont alors sédimentés dans les boues primaires des décanteurs. L'agrégation est influencée par le pH, la présence dans les eaux usées de Matière Organique Naturelle (MON) dissoute, de tensioactifs, d'électrolytes et d'ions métalliques, et par la force ionique.

Les NMM restants dans les effluents après ces premières transformations arrivent dans les traitements secondaires. Les interactions avec les micro-organismes dans les boues activées viennent s'ajouter aux transformations physiques et chimiques. Les NMM interagissent également avec les macromolécules des substances polymériques extracellulaires produites par les micro-organismes (comme les protéines) et avec les matières organiques naturelles des bioréacteurs.

Certains mécanismes (production de dérivés réactifs de l'oxygène, rupture de la membrane des cellules, l'internalisation des NMM, production d'ions toxiques...) affectent les populations de micro-organismes des STEP. Les performances sont donc perturbées : l'élimination des charges organiques peut diminuer, l'assimilation et les transformations de l'azote et du phosphore sont affectés, etc.

Les NMM ont une forte affinité avec la matière organique et avec les cellules des populations des boues activées. Une grande partie des NMM est susceptible de finir dans les boues primaires et secondaires associés aux solides. Les concentrations en sortie de STEP dans les effluents sont donc beaucoup moins importantes que dans les boues résiduelles.



Des chercheurs ont montré par ailleurs que les NMM peuvent provoquer des perturbations des performances d'élimination des autres polluants, généralement à forte concentration et lorsque les NMM n'ont pas subi de transformations préalables, ce qui est rarement le cas dans la réalité.

Cette synthèse bibliographique met en avant les limites des recherches menées concernant le devenir et le comportement des NMM dans les STEP.

Tout d'abord, une **grande diversité de procédés et de configuration de STEP existe** : tous les types de traitement n'ont pas été étudiés. Par exemple, les traitements tertiaires (filtration, ozonation, désinfection aux UV, etc.) et le réseau d'évacuation n'ont été étudiés que très rarement.

Les expériences d'étude du comportement des NMM sont souvent réalisées en laboratoire à échelle réduite : cela peut amener un biais par rapport aux conditions réelles d'exploitation à grande échelle.

Ensuite, les études sont généralement focalisées sur **un seul type de NMM**, alors qu'ils sont en mélange dans les STEP et que leur interaction peut modifier leur comportement (Wang et Chen, 2015). Les concentrations utilisées dans les laboratoires sont généralement plus importantes que les concentrations réelles actuelles dans les STEP.

De plus, l'analyse du comportement des NMM se fait généralement **en injectant directement dans le réacteur les NMM, alors que les NMM en entrée de STEP ont déjà subi des transformations**, qui peuvent avoir lieu dans le système de collecte des effluents, lors des pré-traitements, lors des traitements primaires et avant d'arriver dans le bassin d'aération.

L'interaction avec d'autres polluants des STEP est également très peu étudiée.

De plus, de **nombreuses études en laboratoire ont été réalisées sur les cultures pures** alors que peu sont réalisées dans des matrices complexes que représentent les boues activées. L'extrapolation du comportement de monocultures à une population mixte et variée lors de la présence de NMM peut se révéler biaisée à cause des activités et de la synergie existante entre micro-organismes, qui influencent le résultat (Eduok *et al.*, 2015).

Les expériences utilisent en grande partie des eaux usées de synthèse. Or, l'utilisation d'eaux usées de synthèse ne reproduit pas correctement la composition complexe chimique des eaux usées

réelles (Gomez-Rivera *et al.* 2012). Le comportement des NMM dans les STEP dépend beaucoup de leur stabilité, phénomène lié aux caractéristiques des eaux usées (matière organique, les composés azotés, les matières solides en suspension etc.) dans lesquelles ils se trouvent. La stabilité dans des eaux usées synthétiques et dans des eaux usées réelles est donc différente et ne traduit pas de manière réaliste le comportement qu'auraient les NMM. Le comportement des NMM dans les eaux usées est différent de celui dans les eaux naturelles, les résultats ne peuvent pas être extrapolés (Zhou *et al.*, 2015).

Plus de recherches restent nécessaires pour améliorer la compréhension du comportement des NMM dans les STEP, notamment pour certains types de NMM peu étudiés (ex : boîtes quantiques, nano-CuCO₃, etc.).

Références bibliographiques

Les références bibliographiques du chapitre 2.3 se trouvent à la fin du chapitre suivant (cf. 2.4).

2.4 Valorisation organique des boues de STEP contenant des NMM

2.4.1 Présence des NMM dans les boues de STEP

Comme vu au chapitre sur le traitement des effluents liquides (cf. 2.3), les boues sont l'exutoire majoritaire des NMM.

2.4.1.1 Concentrations mesurées

Les techniques d'analyse, de détection et de mesure des NMM dans les matrices solides des boues de STEP sont variées et représentent un défi. Des recherches sont en cours actuellement. Les travaux sur la mesure des NMM dans les boues de STEP concernent essentiellement les nano-Ag et les nano-TiO₂.

Nano-Ag

En sortie de STEP, la majorité des nano-Ag se retrouvent dans les boues, où les concentrations de nano-Ag sont plus importantes que dans les eaux usées : entre 1 et 6 mg (Ag)/kg de boues. En 2008, une étude financée par l'agence de protection de l'environnement des USA montre que les boues de STEP urbaines comportent des concentrations importantes d'Argent et de Titane. Kim *et al.* (2010) ont détecté la présence de NM de sulfure d'argent. Ces NMM sont issus de la dégradation des nano-Ag en ion argent puis leur sulfuration pendant le passage dans les STEP. Des nanocristaux de nano-Ag sulfurés, de la taille de 5 à 20 nm avec une forme ellipsoïdale, parfois agrégés ont été observés par ces auteurs dans les boues en sortie de STEP.

Les particules sulfurées des nano-Ag resteraient principalement sous forme de nanomatériaux : Schlich *et al.* (2018) observent après passage dans une STEP pilote un degré de sulfuration de 85 à 97 % des atomes d'argent sous forme de nanomatériaux. Ils observent que la sulfuration est totale à la surface.

TiO₂

Kiser *et al.* (2009) observent le rejet de particules de Ti de taille nanométrique au sein des boues de STEP. Les auteurs ont mesuré les concentrations des Ti filtré (inférieur à 700 nm) dans les effluents de STEP entre <5 et 15 mg/l. Les Ti sont accumulés dans les solides. Les concentrations sont comprises entre **1 et 6 mg de Ti/g de solides**. Les solides contenant des Ti ont été analysés et des particules de 50 nm à quelques centaines de nm, dont des sphères de diamètres inférieurs à 50 nm avec du Ti et de l'oxygène ont été observées. La méthode **n'est pas spécifique aux nano-TiO₂ et inclut toutes les particules de Ti inférieures à 700 nm**.

Dans les boues, les bio-solides et les effluents, des nanoparticules seules et des agrégats plus grands (50 nm à quelques centaines de nanomètre) composés de particules de Ti et d'oxygène (les auteurs supposent du nano-TiO₂) ont été observés dans tous les échantillons réalisés sur des STEP aux USA (Arizona). D'autres particules de silicates contenant une mixture de Ti et d'autres atomes de métal ont aussi été observées dans les échantillons, suggérant la formation d'autres espèces plus complexes et plus grandes que l'échelle nanométrique. La fraction de Ti inférieure à 700 nm est mesurée entre 1 000 et 6 000 mg/kg (Kiser *et al.*, 2009).

Johnson *et al.* (2011b) ont mesuré une concentration moyenne de 538 mg/kg de Ti inférieur à 450 nm dans les boues de STEP en Grande Bretagne.

Khosravi *et al.* (2012) ont mesuré une concentration moyenne de TiO₂ dans les boues de STEP Saskatoon de Perterborough de 317 mg/kg. Ils ont également déterminé la concentration de Ti⁴⁺ via deux méthodes différentes. Ils estiment que ces ions peuvent être issus du rejet des nano-TiO₂.

Gartiser *et al.* (2014) ont analysé la présence de nano-TiO₂ dans les boues en sortie de Réacteur Biologique Séquentiel et ont trouvé qu'ils sont présents sous formes d'agglomérats allant de < 200 nm à > 1 µm.

Shi *et al.* (2016) ont réalisé des mesures sur les boues de 2 STEP en Chine pour obtenir les concentrations de nano-TiO₂ dans les boues en sortie de STEP. Ils trouvent que la concentration

moyenne de Ti total (dont la fraction sous forme de NMM) est de 1367 mg/kg et comprise entre 971 et 1650 mg/kg.

Polesel *et al.* (2018) ont analysé les boues de 2 STEP de Norvège et observent que les particules de Ti associées aux biosolides sont pour la plupart associées avec du Fe. Comme pour les mesures réalisées précédemment sur les boues (Kiser *et al.*, 2009), les filtrations permettent de déterminer la quantité de Ti et d'Ag présents sous différentes formes : particulaires pour la fraction entre 2,7 et 0,7 μm , colloïdale et dissoute pour la fraction en dessous de la 0,7 μm et la fraction dissoute après ultrafiltration (fraction environ inférieure à 0,5 nm).

CeO₂

Les nano-CeO₂ comme d'autres NMM métalliques ou d'oxydes métalliques ont un potentiel de forte accumulation dans les biosolides. Barton (2014) indique donc que les nano-CeO₂ qui entrent dans les STEP vont donc ressortir dans les boues et vont finir dans les sols par épandage ou être incinérés ou enfouis

Dans les boues secondaires, après traitement biologique, les nano-CeO₂ peuvent être présents sous forme de Ce₂(SO₄)₃-8H₂O (oxydation et sulfuration dans les conditions anaérobies). La digestion des boues provoque la formation de Ce₂S₃ stable dans les biosolides (Barton, 2014).

Autres NMM

Tou *et al.* (2017) ont mesuré les concentrations de métaux contenant des NMM dans les boues d'une STEP de Shanghai en Chine (méthode SP-ICP-MS) et trouvent que la plupart des boues ont des concentrations en Cr, Cu, Cd, Ni, Zn et Pb qui sont au-delà des valeurs seuil permises pour les sols acides en Chine. Les NMM de ces boues contribuent en partie au volume et à la masse faiblement mais représentent malgré tout près de la moitié du nombre de particules total. Des NMM contenant du Ti, du Fe, du Zn, du Sn et du Pb ont été détectés. Ces NMM ne sont pas pris en compte dans les méthodes d'évaluation des risques classiques pour les métaux dans les boues en Chine, même s'ils sont présents à des concentrations de près de 10⁷ –10¹¹ particules/g (Tou *et al.*, 2017).

2.4.1.2 Concentrations prédites

Aux vues des contraintes relatives à la mesure des NMM variés dans des matrices solides complexes comme les boues de STEP, certains scientifiques ont réalisé des estimations des concentrations de NMM arrivant dans les STEP.

Les premières recherches sur la modélisation des concentrations des NMM dans les boues sont réalisées par Gottschalk *et al.* (2009), suivies par les publications de Sun *et al.* (2014), Keller et Lazareva (2014). Ces concentrations sont basées sur des estimations simplifiées qui leur ont permis d'estimer les quantités de NMM dans les différentes matrices lors du passage dans les STEP (Part et Huber-Humer, 2017).

Gottschalk *et al.* (2009) ont modélisé les concentrations de nano-TiO₂, nano-ZnO, nano-Ag, NTC, fullerène, aux USA, en France et en Suisse dans les boues de STEP. Teide *et al.* (2009) ont également estimé les concentrations de nano-TiO₂ dans les boues de STEP en Grande Bretagne, en se basant sur ceux provenant des crèmes solaires spécifiquement.

Gottschalk *et al.* (2015) ont ensuite publié une autre estimation des concentrations de plusieurs NMM dans les boues des STEP au Danemark : nano-TiO₂ photostable et le nano-TiO₂ photocatalytique, nano-CeO₂, NTC, nano-Ag, nano-ZnO, et pour la première fois les concentrations des nano-CuCO₃, boîtes quantiques et noir de carbone. Leur modèle se base sur la probabilité de distribution de production, d'utilisation, de rejet environnementaux et de transfert, sur l'analyse du cycle de vie de chaque NMM. Les résultats sont dans le tableau de l'**Annexe 1**. Ils montrent que certains NMM sont peu susceptibles de finir dans les boues de STEP comme les NTC, les nano-CuCO₃ et les nano-Ag. A l'inverse, d'autres finissent en majorité dans les boues de STEP, comme le nano-TiO₂.

Barton *et al.* (2015) ont estimé les concentrations massiques des **nano-CeO₂** non fonctionnalisés et avec un revêtement de citrate. Ils ont calculé des concentrations de ces NMM dans les biosolides de l'ordre de **2,5 mg/kg de solides**. Leurs résultats sont similaires à ceux de Keller et Lazareva (2014) et

Gottschalk *et al.* (2013) qui ont estimé la concentration des nano-CeO₂ dans les biosolides de l'ordre de **1-10 mg/kg**.

Lazareva et Keller (2014) ont estimé la quantité de plusieurs NMM dans les boues de STEP à plusieurs endroits du monde, en fonction des différents modes de traitement des boues et du type de STEP existante (existence et type de traitement primaire, secondaire et éventuellement tertiaire).

En 2017, Sun *et al.* ont calculé les concentrations des NMM dans les boues des STEP, en actualisant les données vis-à-vis des données de la modélisation précédente réalisée par Gottschalk *et al.* (2009). Ils ont montré que grâce aux avancées réalisées dans la compréhension des phénomènes de transformations des NMM (notamment des nano-Ag et nano-ZnO) dans les STEP, les rejets estimés dans les eaux traitées et dans les boues des STEP étaient inférieurs à ceux de 2009, malgré une augmentation de la production de nano-ZnO. L'augmentation des concentrations dans les boues est de 0,01 mg/kg/an contrairement à 3 mg/kg/an en 2009. Ils montrent que les prédictions réalisées précédemment pourraient avoir été surestimées pour ces 2 NMM car les réactions menant à une élimination n'étaient pas connues à l'époque. A contrario, certaines concentrations estimées étaient moins importantes à cause d'une moins grande production de NMM : les valeurs calculées des concentrations de NTC dans les boues des STEP sont 2 fois plus importantes en 2017 (Sun *et al.*, 2017) qu'en 2009 (Gottschalk *et al.*, 2009).

Suzuki *et al.* (2018) considèrent, au Japon, que de nombreux NMM finissent dans les boues des STEP, par exemple, 180 tonnes de nano-SiO₂ sont traités avec les boues résiduelles annuellement (épandage ou enfouissement).

2.4.1.3 Comparaison entre les concentrations prédites et les concentrations mesurées

La figure ci-dessous présente une synthèse des travaux de modélisation et de mesures des concentrations de NMM dans les boues jusqu'en 2013 (Gottschalk *et al.*, 2013). Les boîtes vertes présentent l'amplitude (avec une moyenne arithmétique à échelle logarithmique) des résultats modélisés, les boîtes jaunes les équivalents mesurés et les boîtes orange combinent la modélisation et les prises de mesures.

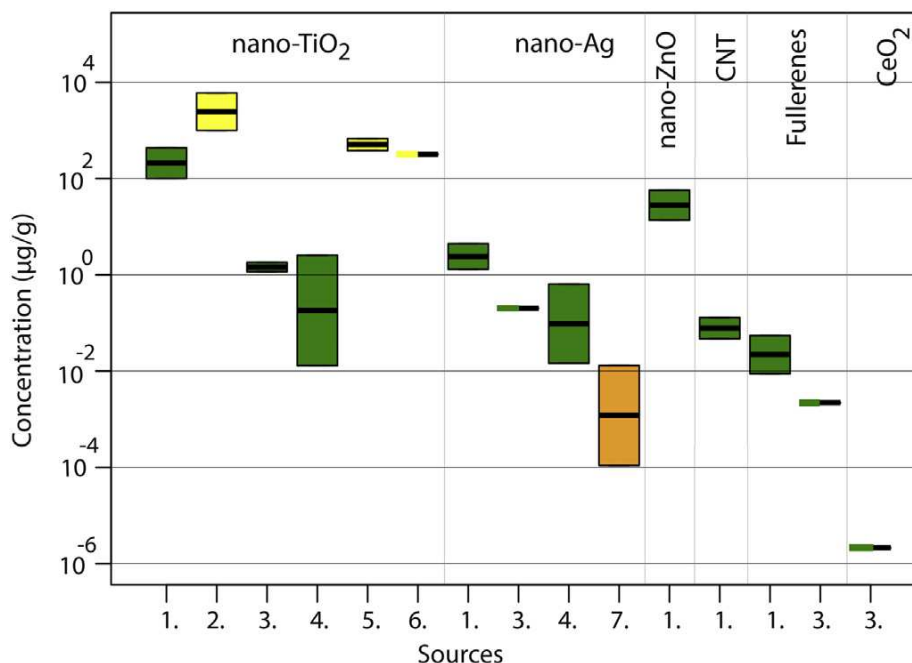


Figure 46. Comparaison des concentrations prédites et mesurées issu de Gottschalk *et al.* (2013)

- 1 PEC au niveau régional (Europe) montrant les émissions de NMM diffus pour un spectre compréhensible des applications des NMM (Gottschalk *et al.*, 2009) ;
- 2 MEC (Ti filtré < 0,7 µm) pour les STEP sélectionnées aux USA (Kiser *et al.*, 2009) ;

- 3 PEC au niveau de la GB pour des scénarios d'application compréhensible (tous les produits) et l'application des nano-TiO₂ dans les crèmes solaires (Tiede *et al.*, 2010) ;
- 4 Amplitude des PEC locaux (Johannesburg Metropolitan City, Afrique du Sud) pour un scénario de rejet maximum et minimum dans les produits cosmétiques (Musee *et al.*, 2010a) ;
- 5 MEC pour les crèmes solaires Ti (< 0,45 µm) en GB (Johnson *et al.*, 2010b) ;
- 6 MEC (valeur moyenne) pour les NP de TiO₂ de la STEP Saskatoon, Saskatchewan (Canada) (Khosravi *et al.*, 2012) ;
- 7 PEC au niveau régional (USA) (Hendren *et al.*, 2013a)

Les données sont très hétérogènes pour les concentrations du nano-TiO₂. Cela peut être expliqué par les hypothèses prises dans les modèles ou les modes opératoires différents entre mesures. Il faut également prendre en compte que certaines publications Musee *et al.* (2010a) et Tiede *et al.* (2010) se focalisent sur une source de nano-TiO₂ en particulier : les cosmétiques.

Concernant les concentrations de nano-Ag dans les biosolides, malgré les valeurs extrêmes, les concentrations moyennes modélisées semblent être aux alentours de 1 mg/g, sauf pour Hendren *et al.* (2013a) qui indiquent une concentration moyenne modélisée 450 fois moins importante. Ces différences proviennent des hypothèses prises concernant la quantité de nano-Ag déchargé dans les eaux usées et de la quantité attachée aux biosolides des STEP. Cela met en avant le manque et le besoin de mesures réelles pour valider les modèles utilisés (Hendren *et al.*, 2013a).

Les seuls résultats référencés pour les nano-ZnO suggèrent des concentrations présentes de l'ordre du mg/g. La concentration des fullerènes a été estimée à l'ordre du ng/g. La seule étude disponible pour le CeO₂ indique que les concentrations n'excèdent pas le ng/g (Gottschalk *et al.*, 2013).

Dans les graphiques ci-dessous, les concentrations des NMM dans les boues sont présentés pour les publications évoquées ci-dessus. Le premier graphique de la Figure 47 représente les concentrations prédites et mesurées de nano-TiO₂ dans les boues de STEP, la Figure 48 les concentrations prédites de nano-Ag dans les boues de STEP.

Les points bleus indiquent les concentrations prédites, les points orange les concentrations mesurées. Les traits gris présentent les intervalles dans lesquelles les valeurs se trouvent. Les publications de Gottshalk *et al.* (2009 ; 2015) et Sun *et al.* (2014) représentent le 1^{er} quartile et le 3^{ème} quartile. Dans la publication de Hendren *et al.* (2014) l'intervalle représente les valeurs présentes entre 5 et 95 %.

On remarque que les valeurs sont globalement inférieures à 1000 mg/kg et que les concentrations prédites et celles mesurées semblent du même ordre de grandeur.

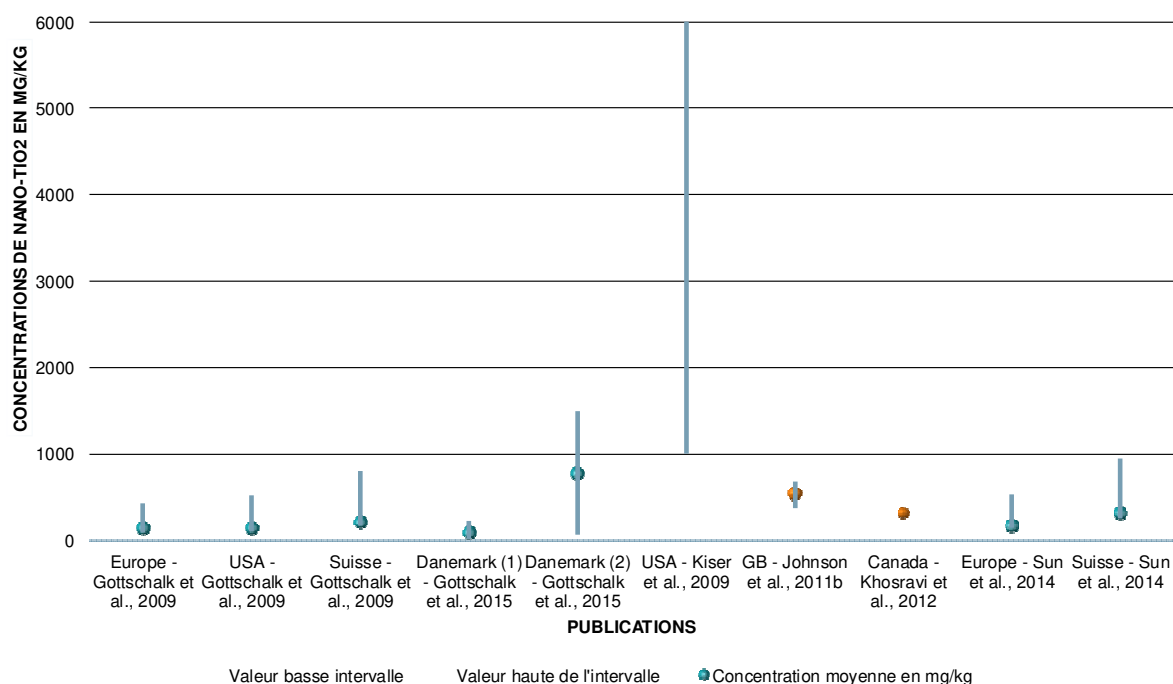


Figure 47. Concentrations de nano-TiO₂ mesurées (points orange) et prédites (points bleus) dans les boues de STEP dans la littérature – pour la publication de Gottschalk et al. (2015) le nombre (1) représente la concentration de nano-TiO₂ photocatalytique et la valeur (2) de cette même publication représente la concentration de nano-TiO₂ photostable.

La figure suivante présente les concentrations de nano-Ag dans les boues de STEP et ne présente que des concentrations prédites. La publication de Hendren *et al.* (2013) se base sur des nano-Ag ayant des revêtements différents. Les concentrations sont beaucoup moins importantes que les concentrations estimées et mesurées pour les nano-TiO₂.

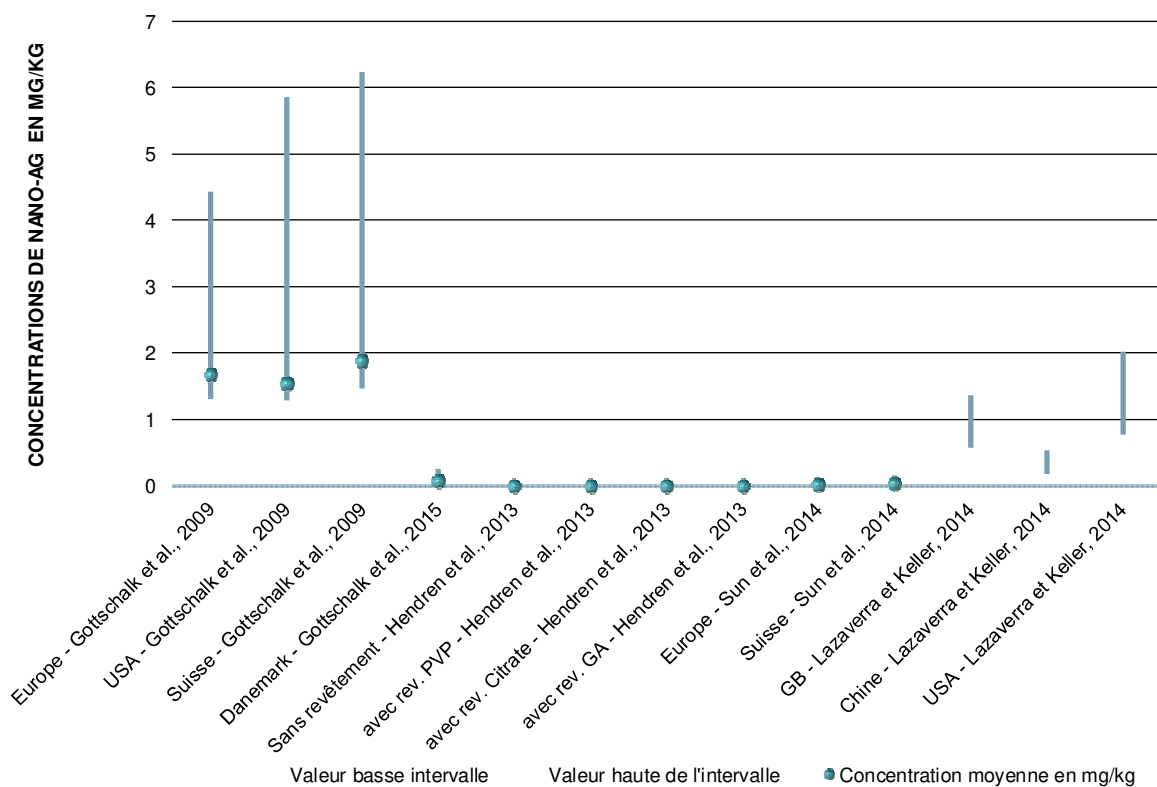


Figure 48. Concentrations prédites de nano-Ag dans les boues de STEP.

La figure ci-après présente les concentrations prédites de nano-ZnO dans les boues de STEP.

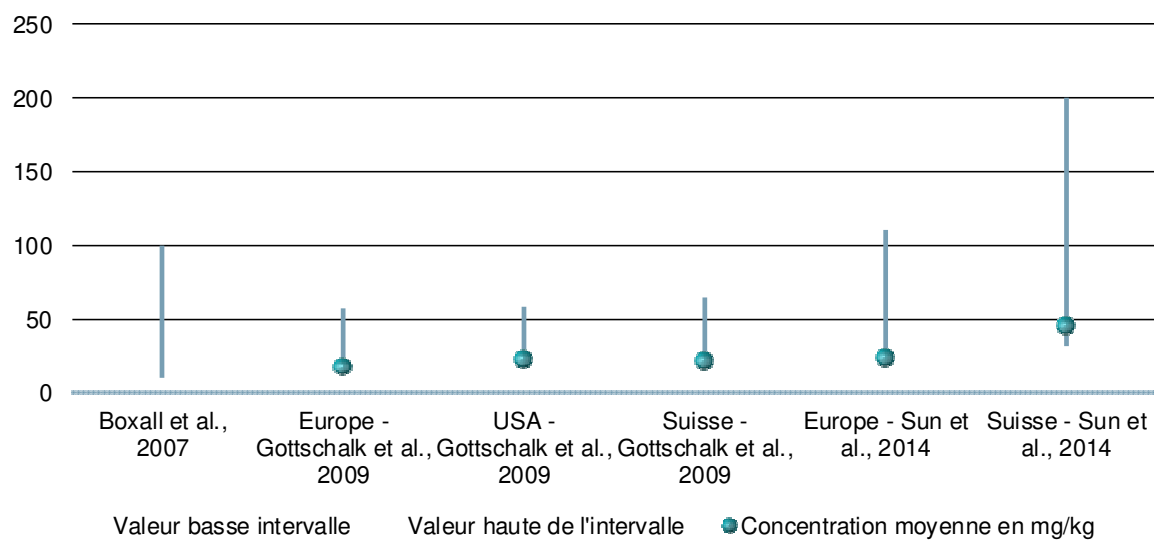


Figure 49. Concentrations prédites de nano-ZnO dans les boues de STEP.

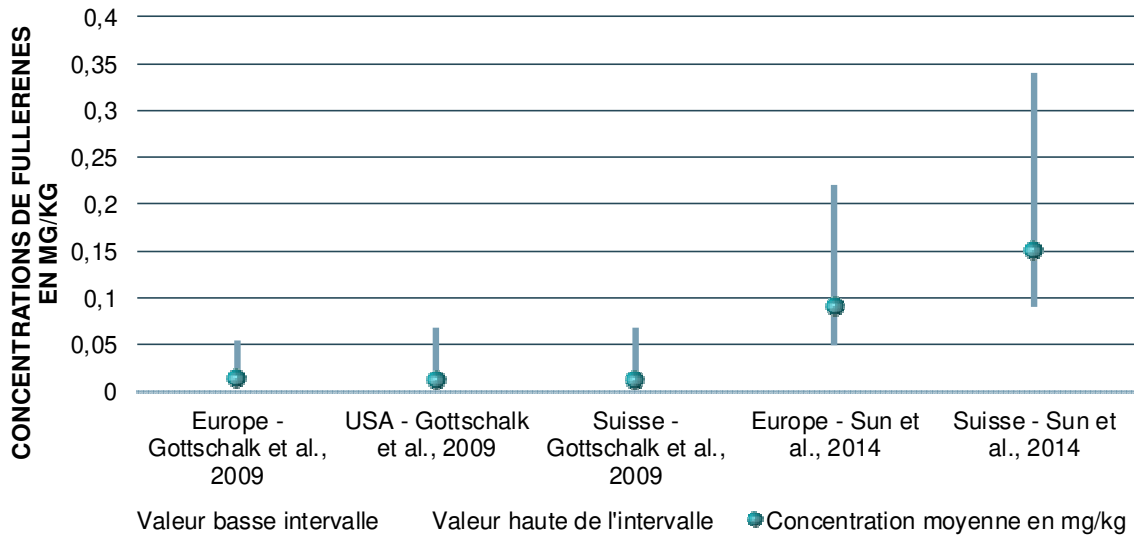


Figure 50. Concentrations prédites de fullerènes dans les boues de STEP.

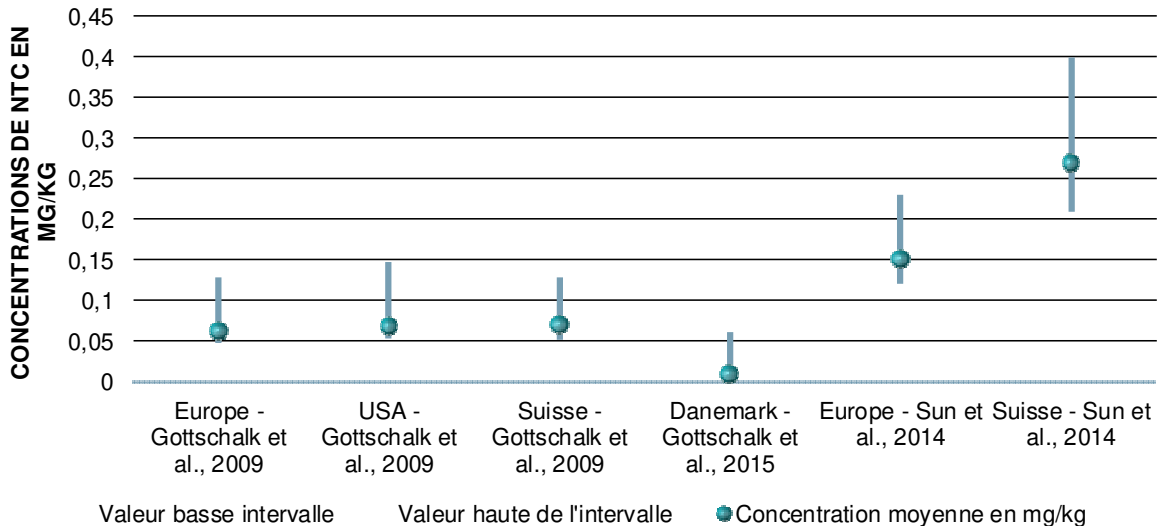


Figure 51. Concentrations prédites de NTC dans les boues de STEP.

D'autres valeurs ne sont pas présentées dans les graphiques ci-dessus et sont présentes dans le tableau récapitulatif en Annexe 1 Le noir de carbone est estimé à 580 mg/kg, le nano-CuCO₃ est présent en moyenne à 5,2 mg/kg, le nano-CeO₂ à 0,044 mg/kg et les boîtes quantiques à 0,00000004 mg/kg dans les boues de STEP au Danemark (Gottschalk *et al.*, 2015).

2.4.1.4 Evolution de la quantité de NMM dans les boues de STEP

Gottschalk *et al.* (2010) ont estimé et calculé l'évolution de la concentration des NMM dans les boues traitées (cf. Figure 52) des STEP entre 2001 et 2012, aux USA. On remarque que la présence des NMM a largement augmenté et cette tendance pourrait bien être prolongée avec l'augmentation de l'utilisation de produits contenant des NMM. Le NMM présent en plus grande quantité est le nano-TiO₂ dont la teneur se compte en mg/kg comparé aux autres NMM présents en µg/kg de boues.

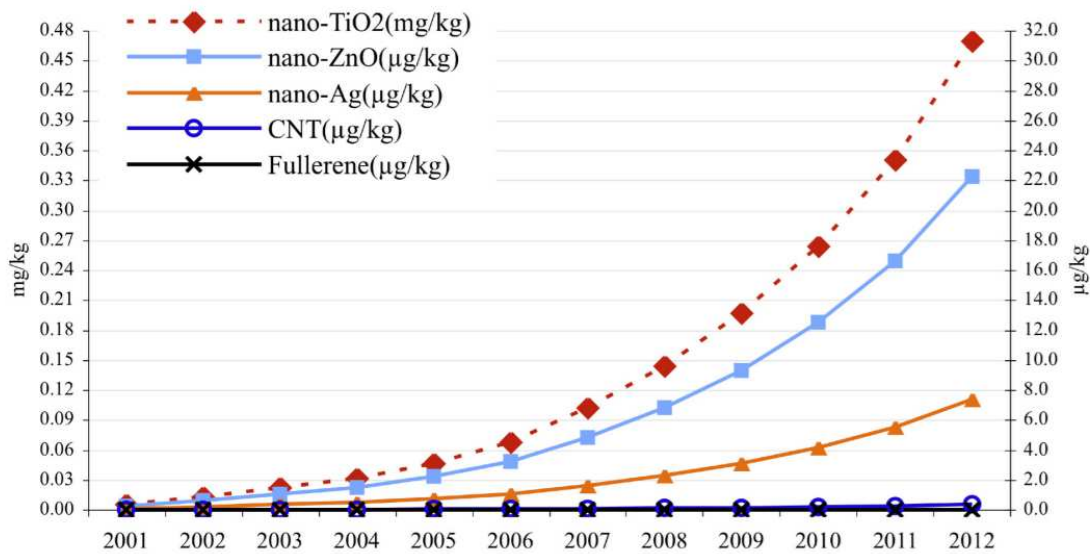


Figure 52. Evolution des concentrations des NMM dans les boues des STEP aux USA (Gottschalk et al., 2010).

Eduok *et al.* (2015) ont utilisé des boues activées provenant d'une STEP en Grande Bretagne. En analysant ces boues, ils remarquent la présence de traces de NMM ou de sels métalliques en proportion plus importantes que dans celles d'une étude précédente réalisée par Blaser *et al.* (2008). Malgré la non-validation de la forme exacte des métaux (sous forme de NMM ou sous forme ionique), ils émettent l'hypothèse d'une potentielle augmentation de l'utilisation de produits contenant des nano-Ag et en relarguant seraient à l'origine de cette augmentation.

Massarsky *et al.* (2014) ont calculé et estimé une augmentation de la concentration annuelle de nano-Ag dans les boues de STEP de 1,407 à 6,36 µg/kg/an. Ils notent que cette donnée est valable au moment de leur étude et est susceptible d'augmenter avec l'augmentation de la production d'objet contenant des nano-Ag (Massarsky *et al.*, 2014).

Globalement, les recherches suggèrent qu'une grande variété de NMM se trouve dans les boues des STEP, et que les concentrations ne cessent d'augmenter, avec l'augmentation de la production et l'utilisation et la fin de vie de produits contenant des NMM.

2.4.2 Devenir et impact sur le traitement anaérobie des boues

Les boues peuvent subir des traitements en vue de leur stabilisation, comme la digestion anaérobie. La digestion anaérobie des boues fait intervenir plusieurs étapes de dégradation : l'hydrolyse, l'acidogénèse, l'acétogénèse et la méthanogénèse. Les étapes de méthanisation associées aux groupes de bactéries (en rouge) et aux enzymes (dans les cases rondes) intervenant sont schématisées à la Figure 53.

Plusieurs études ont été menées sur l'impact des NMM sur ces processus faisant entrer en jeu une population de micro-organismes très diversifiés.

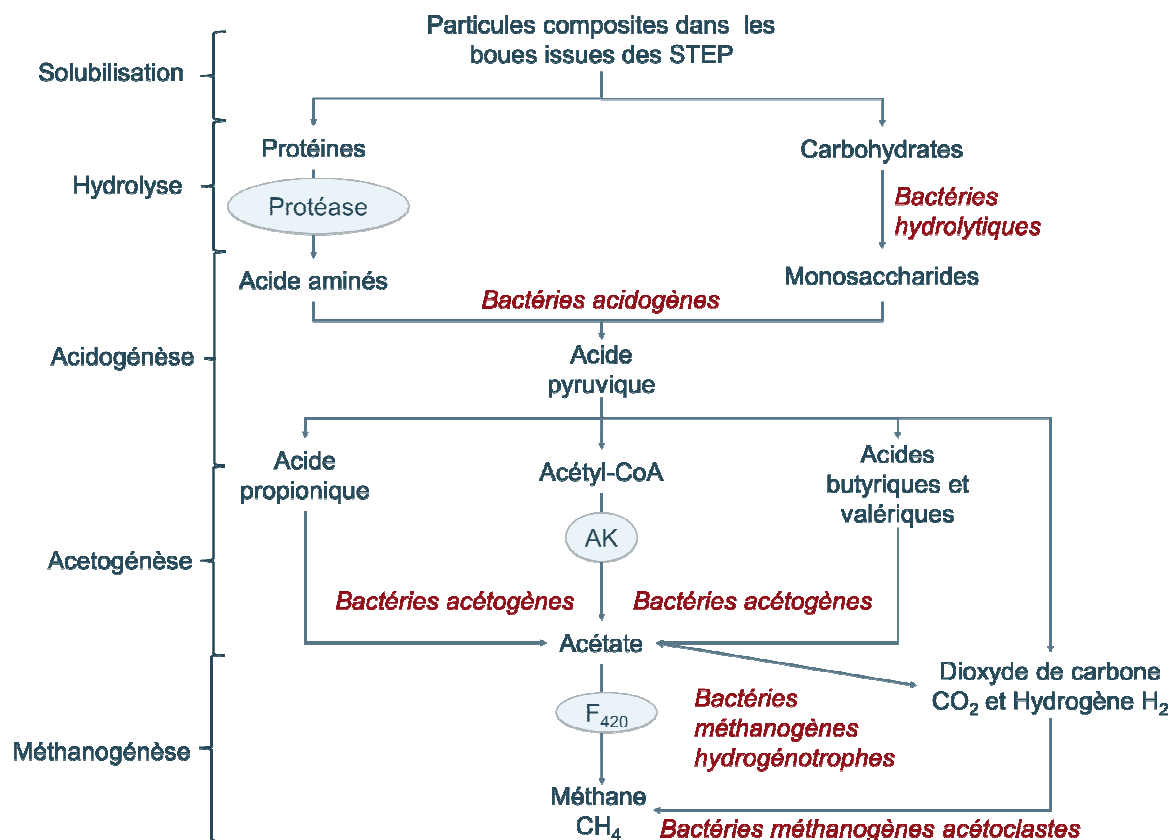


Figure 53. Étapes de méthanisation des boues de STEP avec les principales enzymes étudiées dans la littérature (adapté de Wang et al., 2016e)

De nombreux auteurs ont répertorié des perturbations de la digestion anaérobie des boues primaires ou des déchets de boues des STEP par les NMM. La digestion anaérobie dépend de nombreux paramètres physico-chimiques (pH, température, alcalinité, etc.) et d'une population bactérienne très variée et complexe. L'influence des NMM sur ces paramètres est donc difficile à affirmer et à attester. L'impact dépend fortement des conditions dans lesquelles les expériences ont été menées.

L'influence sur les étapes de la digestion anaérobie des boues est souvent perceptible via la modification de la quantité et de la composition du biogaz produit. Selon le gaz impacté, il est possible de déterminer les étapes de la DA qui sont perturbées. Un autre indicateur de perturbation de la DA est la modification de la production d'acides gras volatils (AGV). Les AGV sont produits par acidogénèse du glucose, puis ensuite convertis pendant l'acetogénèse et la méthanogénèse en méthane. Une perturbation de la production d'AGV peut inhiber la DA. Par exemple, l'augmentation de la concentration d'acide acétique entraîne une diminution de la production de méthane et cela indique la prévalence des organismes méthanogènes hydrogénotrophiques comparés aux méthanogènes acetoclestiques.

A noter qu'en deçà de certaines concentrations, dans certaines conditions et pour certains NMM, les auteurs ont répertorié une absence de modification du processus de digestion anaérobie des boues des STEP. Aucun impact sur la production de méthane ou de biogaz n'est observé pour le **nano-or** (Garcia et al., 2012), le **nano-MgO** (Wang et al., 2016e), pour le **nano-Ag** dans certaines conditions et à certaines concentrations, en présence de **nano-Al₂O₃** (Mu et al., 2011) ; ou en présence de **nano-SiO₂** (Mu et al., 2011). Le nano-TiO₂ a peu voir pas d'effet sur la production du méthane (Garcia et al., 2012) grâce à son insolubilité et à la présence de Substances Polymériques Extracellulaires (SPE) agissant en protection des micro-organismes (Chen Y. et al., 2014).

Les NMM (nano-Ag, nano-MgO, nano-Fe₂O₃ et nano-Fe) sont adsorbés à la surface des boues lors de la digestion anaérobie à cause des interactions électrostatiques et de la grande surface spécifique des NMM. Les NMM peuvent également provoquer la rupture de la membrane cellulaire des micro-organismes surtout en présence de fortes concentrations (Wang et al., 2016e).

La détection de perturbations est généralement réalisée en termes de perturbation des gaz. Les impacts des NMM sur la production de méthane, de dihydrogène sulfuré et de dihydrogène sont présentés dans le Tableau 32.

Tableau 32. Impact des NMM sur les performances de la méthanisation.

NMM	Concentration des NMM	Impact	Sources
TiO ₂	1,12 mg/ml	Pas voire peu d'effet sur la digestion anaérobie de la cellulose (assimilée aux BA) en termes de production de méthane en phase mésophile et thermophile	Garcia <i>et al.</i> , 2012
TiO ₂	6-150 mg/g de solides en suspension totaux	Pas voire peu d'effet sur la DA des boues en termes de production de méthane en conditions mésophiles. L'absence d'impact est dû à son insolubilité et à la présence de Substances Polymériques Extracellulaires (SPE) agissant en protection des micro-organismes.	Chen Y. <i>et al.</i> , 2014
TiO ₂	1 et 10 mg/g de solides totaux	Aucun effet inhibitoire n'est observé sur la production de biogaz sur le court terme pour un digesteur anaérobie des boues primaires	Sakarya <i>et al.</i> , 2015
TiO ₂	Jusqu'à 150 mg de nano-TiO ₂ /g de solides en suspension totaux	Aucun effet inhibitoire n'est observé	Mu <i>et al.</i> , 2011
TiO ₂	150 mg de nano-TiO ₂ /g de solides en suspension totaux	Aucun effet inhibitoire n'est observé pour la DA d'un mélange de boues primaires et de boues résiduelles	Zheng X. <i>et al.</i> , 2015
TiO ₂	1,12 mg/ml	Augmentation de 10 % de la production de biogaz en phase thermophile	Garcia <i>et al.</i> , 2012
TiO ₂	100 mg/l	Production d'hydrogène augmentée de 46,1 %	Zhao et Chen, 2011
Or	0,1 mg/ml	Pas d'impact sur la production de méthane lors de la DA de cellulose (contenant les populations bactériennes des STEP) en phases mésophile et thermophile	García <i>et al.</i> , 2012
Fer	1 000 mg/l	Augmentation de production de méthane de 58 à 275 µmol	Xiu <i>et al.</i> , 2010
Fer	0,1 % en masse	Augmentation de la production de biogaz de 30 % et celle de méthane de 40 % diminution de la production d'H ₂ S de près de 98 % augmentation de la production de H ₂	Su <i>et al.</i> , 2013
Fe	30 mmol/L	Diminution de la production de méthane de 69 %	Yang <i>et al.</i> , 2013
Fer	10 mg/g de solides en suspension	Augmentation de la production de méthane de 120% par rapport au digesteur témoin	Wang <i>et al.</i> , 2016e
Fe ₂ O ₃	100 mg/g de solides en suspension	Augmentation de la production de méthane de 117 % par rapport au digesteur témoin	Wang <i>et al.</i> , 2016e
CuO	15 mg/l	Concentration de début d'inhibition pour la DA du fumier de bovin en fonctionnement mésophile	Luna del Risco <i>et al.</i> , 2011
CuO	62-68 mg/l	Diminution de près de 50 % de l'activité des micro-organismes méthanogènes acétoclastes et hydrogénéotrophiques dans les boues granulaires	Gonzalez-Estrella <i>et al.</i> , 2013
Cu	14,53 g/kg	Diminution de la production d'AGV de 0 à 46,1 % si ajout direct des NMM dans le digesteur.	Chen H. <i>et al.</i> , 2014

NMM	Concentration des NMM	Impact	Sources
		Solubilisation des boues de STEP contenant des nano-Cu	
ZnO	120 mg/l	Concentration de début d'inhibition lors de la DA mésophile du fumier de bovin.	Luna del Risco <i>et al.</i> , 2011
ZnO	3 000 - 15 000 mg/kg	Diminution de la production de méthane de 22,8 à 81,1 %	Mu <i>et al.</i> , 2011
ZnO	3 000 - 15 000 mg/kg	Diminution de la production de méthane de 18,3 à 75,1 % à 35 °C	Mu et Chen, 2011
ZnO	100 – 1000 mg/L	Diminution de 65,3 % de la production de biogaz à 1000 mg/l. Les concentrations d'expositions tolérables (quand le système peut se remettre de l'inhibition après 14 jours d'exposition) est de 100 et 500 mg/l.	Nguyen <i>et al.</i> , 2015
ZnO	87-250 mg/l	Diminution de près de 50 % de l'activité des micro-organismes méthanogènes acétoclastes et hydrogénéotrophiques dans les boues granulaires.	Gonzalez-Estrella <i>et al.</i> , 2013
CeO ₂	0,64 mg/ml	Inhibition importante (près de 100 %) des bactéries mésophiles et thermophiles	Garcia <i>et al.</i> , 2012
CeO ₂	5, 50 et 150 mg/g de solides volatils en suspension	Diminution de la production d'acide gras à chaîne courte de 15 à 19 % dans les boues floculantes lors de DA mésophile et diminution de 35 % pour les boues granulaires.	Ma J. <i>et al.</i> , 2013
CeO ₂	10 mg/l	Augmentation de la production de biogaz de 11 %	Nguyen <i>et al.</i> , 2015
Al ₂ O ₃	150 mg/g de solides en suspension totaux	Aucun effet sur la production de biogaz	Mu <i>et al.</i> , 2011
SiO ₂	150 mg/g de solides en suspension totaux	Aucun effet sur la production de biogaz	Mu <i>et al.</i> , 2011
Ag	0,17 mg/ml	Inhibition de la production de gaz entre 35 et 50 %, en phase mésophile et thermophile	Garcia <i>et al.</i> , 2012
Ag	40 mg/l	Pas d'impact par ajout soudain à température ambiante (22°C) et en fonctionnement mésophile (37°C) sur la production de méthane	Yang Y. <i>et al.</i> , 2012
Ag	10 mg/kg	Diminution de la présence des méthanogènes jusqu'à 97 %	Yang Y. <i>et al.</i> , 2012
Ag	10 mg/kg	Diminution de la production de méthane jusqu'à 77 %	Yang <i>et al.</i> , 2013
Ag	1 mg/g de solides totaux en suspension	Pas d'impact sur la production de méthane	Wang <i>et al.</i> , 2016e
Ag	500 mg/g de solides totaux en suspension	Chute de la production de méthane qui devient équivalente à 74 % du méthane produit par rapport au témoin	Wang <i>et al.</i> , 2016e
Ag	2 mg/kg	Aucun effet sur la production de biogaz pour un bioréacteur à membrane	Gitipour <i>et al.</i> , 2013
Ag	50 mg/kg	Aucun effet sur la production de biogaz pendant une exposition de 30 jours.	Lombi <i>et al.</i> , 2013
Ag	0,7, 7 et 70 mg/kg de solides totaux en suspension	En phase thermophile pas de perturbation en termes de pH, alcalinité et production d'acide gras volatiles	Miller <i>et al.</i> , 2013
Ag sulfurés	184 mg/kg	Pas d'impact sur la production de méthane et sur les organismes méthanogènes dominants mais modification de la structure de la population microbienne	Doolette <i>et al.</i> , 2013

NMM	Concentration des NMM	Impact	Sources
MgO	1 mg/g de solides totaux en suspension	Pas d'impact sur la production de méthane	Wang <i>et al.</i> , 2016e
MgO	500 mg/g de solides totaux en suspension	Chute de la production de méthane de près de 100 % par rapport au digesteur témoin (sans nano-MgO). L'activité de l'enzyme protéase et de la coenzyme F ₄₂₀ est diminuée en présence de nano-MgO.	Wang <i>et al.</i> , 2016e
Graphène	30-120 mg/l	Augmentation du taux de production du méthane de 17 % et de 51,4 %	Tian <i>et al.</i> , 2017
Graphène	30 mg/l	Augmentation de la production de méthane pour une exposition à court terme	Tian <i>et al.</i> , 2017
Graphène	120 mg/l	Légère diminution de la production de méthane pour une exposition à long terme	Tian <i>et al.</i> , 2017
Mélange de TiO ₂ , ag et ZnO	2 000 et 2 800 mg/kg de matières sèches	Production 2 fois moins importante d'H ₂ S	Eduok <i>et al.</i> , 2017
Oxydes de graphènes	0,054 et 0,108 mg/mg solides volatiles	Diminution de 50% de la coenzyme F ₄₂₀ Baisse de la production de méthane de 7,6% et 12,6%	Dong <i>et al.</i> , 2019
NTC	1 000 mg/l	Taux de production de méthane plus rapide mais pas d'augmentation du rendement	Li <i>et al.</i> , 2015

L'impact des NMM sur la digestion anaérobie est prouvé par de nombreuses publications pour différentes concentrations de différents NMM. Les digesteurs en fonctionnement mésophile et thermophile sont affectés, dans des proportions différentes. Les différentes populations bactériennes sont en effet affectées de manière et dans des proportions différentes.

Les différentes phases de la méthanisation sont impactées différemment en fonction du type de NMM.

Le nano-ZnO, le nano-CuO, le nano-Ag et le nano-MgO en grande concentration affecteraient l'ensemble de la méthanisation. Les activités des enzymes : protéase, acetate kinase et la coenzyme F₄₂₀, qui interviennent pendant l'hydrolyse, l'acidification et la méthanogénèse sont réduites en leur présence. Cela traduit une perturbation des micro-organismes méthanogènes acétoclastiques et hydrogénotrophiques. Les nano-CeO₂ ont une influence plus importante sur l'acidose que sur la phase de méthanogénèse.

Au sein du digesteur, ces perturbations se traduisent par une **chute de la production de biogaz** et notamment du méthane en présence de nano-Ag, nano-CeO₂, nano-CuO, nano-ZnO, nano-oxyde de graphène, nano-MgO, nano-Al₂O₃ et nano-SiO₂, généralement à forte concentrations.

Les **nano-oxydes de graphène diminuent la production de méthane à cause de leur grande capacité d'absorption de substrats organiques solubles**. La diminution de la disponibilité de ces substrats dans les boues empêche les réactions à l'origine de la production de méthane. En conséquence la quantité de méthane produit diminue (Dong *et al.*, 2019).

A contrario une **augmentation de la production de méthane** est observée pour les nano-Fe₂O₃ (Wang *et al.*, 2016e), nano-fer de valence zéro (Xiu *et al.*, 2008 ; Wang *et al.*, 2016e ; Su *et al.*, 2013), le NTC (Li *et al.*, 2015), le graphène (dans des concentrations relativement faibles et sur le court terme) (Tian *et al.*, 2017) (Eduok *et al.*, 2017).

Le nano-Fer de valence zéro à faible concentration provoque une augmentation de la production de méthane grâce à la production d'ion fer. Les méthanogènes sont ainsi stimulés et consomment plus d'acétate, converti en méthane. Le nano-Fe₂O₃ provoque l'augmentation du méthane via d'autres mécanismes car il ne se dissout pas facilement dans les boues granulaires (Wang *et al.*, 2016e).

Dans un système de digestion anaérobie, les bactéries fermentescibles peuvent métaboliser des produits intermédiaires des réactions : dont les porteurs d'électrons réduits.

Les porteurs d'électrons réduits servent de donneurs d'électron lors de la réaction de production du méthane. Ce phénomène est appelé le **transfert d'électron inter-espèce**. Cet échange d'électron peut être réalisé encore plus efficacement si **un matériau conducteur est utilisé pour le transfert d'électron**. C'est le cas pour le **NTC et le nano-Fe₂O₃ qui servent de « route » et permet le transfert direct des électrons entre les donneurs et les récepteurs**. Ces NMM accélèrent ainsi la production de méthane et du CO₂. Ils ont un rôle équivalent aux enzymes dans les réactions catalytiques (Wang *et al.*, 2016e). Ceci n'est pas vérifié pour le nano-graphène qui n'agit pas comme une navette pour les électrons lors de la méthanogenèse (Tian *et al.*, 2017).

La présence de nano-Fe de valence zéro, le nano-graphène et de nano-Fe₂O₃ augmente l'abondance des bactéries méthanogènes, acidogènes et de l'hydrolyse et stimulent l'activité enzymatique de la protéase et de la coenzyme F₄₂₀ (Wang *et al.*, 2016e).

Outre l'augmentation de la quantité de méthane, certaines espèces de NMM carbonés permettent d'augmenter la vitesse de la réaction, comme les NTC. L'augmentation de la vitesse de réaction des substrats pour former du méthane est expliquée par **l'augmentation de la conductance électrique des boues granulaires par les NTC**. Ceci promeut le transfert direct d'électrons entre les bactéries de fermentation et les micro-organismes méthanogènes (Li *et al.*, 2015).

Yang *et al.* (2013b) ont trouvé des résultats contradictoires concernant l'augmentation de la production de méthane. Ils observent une baisse de la production du méthane et la perturbation de la population bactérienne : les membranes cellulaires des organismes méthanogènes sont abimées/perforées par les nano-fer de valence zéro (Yang *et al.*, 2013b).

La **production d'H₂S est réduite** en présence de nano-fer de valence zéro et en présence d'un mélange de NMM (nano-Ag, nano-TiO₂ et nano-ZnO) (Eduok *et al.*, 2015 ; Su *et al.*, 2013). La diminution de la production d'H₂S est expliquée de 2 manières :

- Ces NMM affectent les bactéries réductrices du sulfate. Cela provoque une baisse de la présence d'H₂S HS⁻ et S²⁻ dans la phase aqueuse et de H₂S dans le biogaz. La présence de H₂S et des complexes associés est donc limitée.
- La couche d'oxyde de fer II et III hydraté à la surface des nanoparticules de fer de valence zéro et les sulfides réagissent (Su *et al.*, 2013). Les ions Fe²⁺ issus du rejet des nano-Fe de valence zéro, s'associent avec les S²⁻ pendant la digestion anaérobie. Cela limite les effets inhibitoires des S²⁻ sur les populations microbiennes du digesteur. La diminution de ces espèces (H₂S HS⁻ et S²⁻) est bénéfique pour la stabilité de la digestion anaérobie.

En parallèle, à haute concentration, les nano-fer de valence zéro provoqueraient **une augmentation de la présence d'hydrogène** car ils ne peuvent pas s'associer avec les S²⁻. En conséquence la solubilisation des substances organiques et l'accumulation d'acides gras volatiles augmenterait (Su *et al.*, 2013).

Les nano-fer perturbent la digestion anaérobie en favorisant l'acidogenèse, en réduisant la production de H₂S, mais en impactant la méthanogenèse via une réduction de la quantité des bactéries méthanogènes par une accumulation d'hydrogène (Wang et Chen, 2015). Cependant, les résultats sont contradictoires car d'autres auteurs mettent en avant une augmentation de la production de méthane en leur présence.

Le nano-TiO₂ stimule également la production de dihydrogène. Cela provoque une accumulation de l'hydrogène dans le digesteur. En effet, le nano-TiO₂

- facilite l'hydrolyse de larges molécules comme les protéines et les polysaccharides,
- promeut la croissance de bactéries photo-synthétisantes
- et inhibe l'activité des enzymes assimilant l'hydrogène.

La **concentration des NMM** influence l'ampleur de l'impact : le nano-CuO semble affecter les performances à des concentrations beaucoup plus faibles que le nano-ZnO. Respectivement, le nano-ZnO pose des problèmes d'inhibition de l'activité biologique de la digestion anaérobie à de plus faibles concentrations que le nanoTiO₂, le nano-Al₂O₃ et le nano-SiO₂ (Mu *et al.*, 2011).

Le **temps d'exposition** entre aussi en jeu pour définir l'impact des NMM sur la DA. Le nano-ZnO à forte concentration, sur le court terme impacte toutes les étapes de la DA (hydrolyse, acidogénèse et méthanogénèse) (Mu *et al.*, 2011). À long terme (105 jours) seules les étapes d'hydrolyse et de méthanogénèse sont ralenties (Mu et Chen, 2011).

L'**aspect physique des boues** (granulaires, floculantes, etc.) ainsi que la concentration des NMM, sont des paramètres qui influencent l'impact des NMM sur la méthanisation des boues.

L'ajout direct de NMM, à forte concentration dans le digesteur inhibe l'activité dans le digesteur, comme l'ont montré Chen H. *et al.* (2014) avec le nano-Cu. Le passage dans les STEP peut transformer les NMM, ce qui modifie leur comportement et leur toxicité vis-à-vis des micro-organismes. Dans l'étude de Chen H. *et al.* (2014), la phase d'acidification est impactée de manière moins importante quand les nano-Cu sont dans les boues après passage dans une STEP que quand ils sont injectés directe.

Le **nano-Ag se transforme en sulfide d'argent** en présence d'oxygène dissout lors du passage dans le bioréacteur des STEP (Ag_2S) et devient l'espèce principale dans les boues et est faiblement soluble (Lombi *et al.*, 2013). En conséquence, les performances de la digestion des boues ne seraient pas impactées par la toxicité des nano-Ag en dessous de certaines concentrations car celui-ci est majoritairement présent sous forme de nano- Ag_2S (Zhang C. *et al.*, 2016).

Comme le nano-Ag, le nano-ZnO est converti en espèces stables lors du passage dans les STEP et arrive dans les boues sous forme de $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ (Ma R. *et al.*, 2014) et ne serait pas inhibiteur du processus de méthanisation des boues. De plus, Lombi *et al.* (2012) reportent la **sulfuration de nano-ZnO lors de la digestion anaérobie des boues primaires et secondaires** en laboratoire en fonctionnement mésophile.

La performance du traitement biologique anaérobie des boues des STEP contenant des NMM dépend de la **résilience et de la susceptibilité des micro-organismes présents**, des concentrations de NMM, du temps d'exposition et des conditions opératoires (pH, température etc.). Certaines espèces sont nano-tolérantes aux NMM : les effets toxiques sur les méthanogènes sont sélectifs. Eduok *et al.* (2017) précisent que l'impact des NMM métalliques est différent des sels des mêmes métaux, notamment car leur solubilité est différente. Les résultats entre différents NMM ne sont pas transposables, car chaque NMM a des propriétés uniques.

Le rejet d'ions serait une cause de l'inhibition de l'activité méthanogène via l'impact sur la population des micro-organismes (Gonzalez-Estrella *et al.*, 2013). Ce mécanisme de dissolution pourrait expliquer la toxicité de nano-ZnO (Wang *et al.*, 2016e). Également, les nano-Ag et nano-MgO provoquent le rejet d'ions dans le digesteur. Les ions Ag^+ et Mg^{2+} seraient responsables de la diminution de la production de méthane. Cependant Wang *et al.* (2016e) soulignent que certains NMM sont toxiques mais ont un faible taux de dissolution. En effet, le rejet d'ions requiert généralement la présence d'oxygène dissout : les conditions anaérobies inhibent l'émission d'ions dans le digesteur et donc minimisent l'impact des nanoparticules d'argent sur les micro-organismes des boues (Wang et Chen, 2015 ; Zhang C. *et al.*, 2016). Certains mécanismes toxiques sont propres aux NMM eux-mêmes.

La toxicité du nano- CeO_2 serait due principalement à la pénétration physique des membranes cellulaires par les nano- CeO_2 et à l'effet oxydant des Ce^{4+} sur les surfaces externes des micro-organismes (Ma J. *et al.*, 2013).

L'absence d'impact négatif des NTC et des nano-graphènes sur les boues granulaires est expliqué par la production de SPE, notamment les carbohydrates, qui interagissent avec les NTC et empêchent ces derniers de percer la membrane cellulaire (Tian *et al.*, 2017 ; Li *et al.*, 2015).

Tian *et al.* (2015) mettent en avant le fait que les résultats sont valables dans des conditions opératoires précises et notamment à des temps d'exposition aux NMM précis : par exemple, l'augmentation de la production de méthane par le nano-graphène à 120 mg/l sur le court terme n'a pas été vérifiée sur le long terme.

La littérature montre que l'ensemble des étapes de la méthanisation des boues est impacté par les NMM. Les **concentrations testées sont très élevées** par rapport aux concentrations référencées précédemment.

De plus, la plupart des expériences sont également réalisées par **injection directe des NMM** dans le digesteur, alors que Chen H *et al.* (2014) ont montré que le comportement et l'impact des NMM sur la méthanisation des boues sont très différents lorsque les NMM sont injectés directement au digesteur ou lorsque ceux-ci proviennent des boues après du passage dans les STEP, où ils ont pu subir des transformations.

2.4.3 Devenir et impact sur le compostage des boues

Les boues de STEP représentent un gisement important contenant potentiellement des NMM, entrant dans la filière de compostage (Part *et al.*, 2018).

Très peu d'études ont été menées sur le compostage de déchets contenant des NMM. Les études existantes ont été principalement menées en laboratoire et se focalisent sur certains NMM en particulier (nano-TiO₂ et/ou nano-Ag).

Les études portent d'une part sur le devenir des NMM lors du procédé de compostage et d'autre part sur l'impact de ces NMM sur le procédé de biodégradation.

Lombi *et al.*, (2012 ; 2013) et Ma *et al.* (2014) reportent la transformation des NMM durant le procédé de compostage :

- Lors du compostage des boues de STEP contenant des nano-ZnO, Lombi *et al.* (2012) observent la complexation du Zn issu des nano-ZnO avec le phosphate et le fer. Une telle transformation est ralentie par l'hydrophobicité du NMM considéré.
- Ma *et al.* (2014) obtiennent des résultats concordants et les auteurs précisent que cette réaction est dépendante de la nature des biosolides.
- Lombi *et al.* (2013) montrent que les nano-Ag₂S (formés par la sulfuration des nano-Ag lors de la méthanisation des boues) restent stables, ne se transforment pas et ne se dissolvent pas, pendant les 6 mois de l'expérience. Les nano-Ag₂S sont l'espèce dominante lors du compostage. Ces nano-Ag sulfurés sont moins enclins à être oxydés que les sulfures de Cu et de Zn dans les conditions de compostage. Cette transformation n'est pas influencée par le type de nano-Ag, ni sa fonctionnalisation de surface (les auteurs ont testés des revêtement citrate, polyvinyle sulfonate (PVS) et d'acide mercaptosuccinique (MSA)).

Les rares études relatives à l'impact sur le compostage (Stamou et Antizar-Ladislao (2016b) ; Gitipour *et al.*, 2013) n'indiquent pas de perturbation majeure du procédé de compostage. Zhang L. *et al.* (2017) observent toutefois que la présence de nano-Ag impacte la qualité du compost, lors du compostage d'un mélange de boues de STEP et d'autres déchets organiques (paille de riz, légumes et son). En effet, les nano-Ag interfèrent dans la décomposition de la matière organique et ils peuvent perturber la transformation de l'azote et sa minéralisation pendant le compostage. Ils observent une diminution de la perte d'azote total mais une augmentation de la perte en azote minéral. Trop de perte d'azote réduit la fertilité du compost et provoque des problèmes de pollution de l'air. Cependant, la réduction de l'azote minéral diminue les capacités fertilisantes du compost (Zhang L. *et al.*, 2017).

Le tableau ci-dessous présente ces résultats ainsi que les résultats des études sur le compostage des boues de STEP.

Tableau 33. Impacts des NMM sur le processus de compostage (adapté de Part *et al.*, 2018).

Déchets	Conditions de compostage	NMM	Concentration	Impact sur le compostage	Sources
Boues de STEP	Compostage après méthanisation 37 °C et 60 % d'humidité	Nano-Ag avec revêtement citrate, PVS et MSA	48-35 mg/kg	Les Ag ₂ S sont stables pendant les 6 mois de compostage. Pas d'impact sur le compostage.	Lombi <i>et al.</i> , 2013
Déchets alimentaires reconstitués.	NMM intégré aux déchets Compostage aérobie pendant 60 jours à 50 °C,	Nano-Ag avec revêtement PVP	2 mg/kg	Le nano-Ag n'a pas d'influence sur les paramètres de qualité des phases solide, liquide et gazeuse. Globalement, les	Gitipour <i>et al.</i> , 2013

Déchets	Conditions de compostage	NMM	Concentration	Impact sur le compostage	Sources
	avec une humidité de 65 %			performances de compostage ne sont pas impactées. La présence de nano-Ag provoque un changement de la structure de la communauté bactérienne.	
Biodéchets reconstitués : feuilles, herbes, paille de blé, sciure, et nourriture.	NMM dispersés dans les déchets reconstitués Compostage à 38 °C avec injection d'air en continu	Nano-Ag et nano-Ag-TiO ₂	Ag-TiO ₂ : 5-50 mg(Ag)/kg de MO + 225-2250 mg(Ti)/kg de MO Ag : 5-50 mg/kg de MO	La présence de NMM peut affecter les performances de compostage mais n'impacte pas la fonctionnalité du processus. La dégradation des déchets n'est pas inhibée en présence des NMM.	Stamou et Antizar-Ladislao (2016b)
Boues de STEP , paille de riz, légumes, et du son.	Injection des NMM dans les déchets. Compostage pendant 60 jours	Nano-Ag avec revêtement PVP	2 mg/kg	Les nano-Ag peuvent perturber la décomposition de la MO. Les nano-Ag peuvent réduire les pertes d'azote total et augmenter la perte d'azote minéral.	Zhang L. <i>et al.</i> , 2017

2.4.4 Devenir lors de l'épandage des boues contenant des NMM

Entre 8 et 28 % des NMM émis dans le monde finiraient dans le sol via l'épandage, via les rejets dus à la lixiviation (pluie, vent, conditions atmosphériques etc.), via des rejets atmosphériques, et par les différents modes de traitements de déchets (Keller *et al.*, 2013). D'après des données collectées en 2010, les auteurs indiquent que l'apport des NMM au sol chaque année représenterait : 38 200 tonnes/an de nano-TiO₂, 11 300 tonnes/an de nano-Fe et oxydes de fer, 10 600 tonnes/an de nano-SiO₂, 8 700 tonnes/an de nano-ZnO, 8 200 tonnes/an de nano-Al₂O₃, 1 400 tonnes/an de nano-argiles, 1 400 tonnes/an de nano-CeO₂, 500 tonnes/an de NTC, 150 tonnes/an de nano-Ag et enfin 36 tonnes/an de nano-Cu et oxyde de cuivre. Ces quantités sont susceptibles d'avoir augmenté au cours des dernières années depuis 2010 à cause de l'augmentation des produits de consommation quotidienne contenant des NMM.

Sachant que la plupart des NMM sont éliminés des STEP via les boues, utilisées en épandage, dans de nombreux pays à travers le monde, la connaissance du devenir et des transformations des NMM dans les sols est importante. Dans ce paragraphe est évaluée la connaissance actuelle de l'impact des NMM apportés via l'épandage des boues de STEP dans le sol.

Les boues sont traitées de manière différente en fonction des pays et régions du monde. Lazavera et Keller (2014) ont estimé la répartition des modes de traitement en fonction des régions du monde. Le Tableau 34 présente leurs résultats.

Tableau 34. Mode de traitement des boues en fonction de la région du monde (Lazavera et Keller, 2014).

Région	Epandage	Incinération	Enfouissement
Asie	44 %	12 %	44 %
Australie et Océanie	66 %	0 %	34 %
Europe	52 %	21 %	27 %
Moyen Orient, Afrique du Nord et péninsule Arabique	0 %	0 %	100 %
Amérique du Nord	47 %	18 %	34 %
Amérique du Sud	15 %	0 %	85 %
Afrique Sub-Saharienne	100 %	0 %	0 %

Dans certains pays, l'application directe de biosolides issues de STEP est tolérée (Part *et al.*, 2018).

Les biosolides des STEP sont une des sources principales de NMM apportés au sol. Cependant, la nanotechnologie est actuellement et potentiellement une solution attractive pour la remédiation des sols, notamment des polluants comme les pesticides, les solvants organiques, les hydrocarbures aromatiques polycycliques, les médicaments et produits de soin (Rajput *et al.*, 2018). Cette utilisation peut provoquer une source supplémentaire de NMM dans les sols, même si leur utilisation à grande échelle n'est pas encore d'actualité et encore à l'état de recherche.

Avant épandage, les propriétés physico-chimiques des boues de STEP analysées sont le pH, la teneur en Carbone, Azote, Phosphore, (totaux, organique, inorganique), la teneur en Potassium, calcium, la présence de métaux, etc. Des limites d'admissibilité de certains polluants sont fixées. Ces limites concernent notamment les métaux lourds et certains polluants organiques comme les PCB, les dioxines et furanes, les HAP (Sharma *et al.*, 2017) mais aucune limite de présence de NMM n'existe actuellement.

À la suite de l'épandage, les potentielles transformations physico-chimiques et biologiques vont influencer le transport des NMM dans les sols.

Les NMM peuvent agir sur :

- les propriétés physiques du sol : la texture du sol, l'agrégation, la porosité, l'humidité, la densité, etc.) ;
- les propriétés chimiques : le carbone et azote total, les nutriments minéraux, les matières organiques, la capacité d'échange de cations, etc. ;
- et les propriétés biologiques : biomasse microbienne C et N, la biodiversité, les enzymes, la respiration des sols, etc.

A noter que les organismes présents dans le sol sont impliqués de manière naturelle, via des mécanismes passifs et actifs, dans la formation de la structure physico-chimique du sol et leur mobilité (Kiser *et al.*, 2010).

La plupart des études sur les impacts environnementaux des NMM dans les sols se focalisent sur des tests concernant une seule sorte de NMM ou sur un processus abiotique particulier comme la dissolution, la spéciation, la sorption et le transport (McKee et Filser, 2016).

Dans ce paragraphe, est présentée l'avancée des recherches sur la quantification des NMM dans les sols amendés par les boues de STEP, sur les transformations physiques, les transformations chimiques et les transformations biologiques des NMM dans les sols, ainsi que sur les interactions des NMM avec le vivant du sol (les micro-organismes, les plantes, et les animaux).

2.4.4.1 Quantification des NMM dans les sols amendés par les boues de STEP

2.4.4.1.1 Concentrations mesurées

Les études de mesure de la présence des NMM dans les systèmes terrestres sont pratiquement inexistantes à cause de l'absence de méthodes fiables pour détecter, extraire et caractériser les NMM dans les sols (Rodrigues *et al.*, 2016). Les expériences pour déterminer le devenir des NMM dans les sols consistent généralement à injecter des solutions de NMM en suspension ou des boues et biosolides contenant des NMM dans les sols (VandeVoort *et al.*, 2014 ; Whitley *et al.*, 2013). Un certain nombre de techniques analytiques existent pour mesurer spécifiquement les NMM mais celles-ci ont été utilisées principalement dans des solutions synthétiques et non dans des échantillons de sols. La caractérisation des NMM une fois introduits dans le sol requiert l'utilisation d'outils analytiques évolués pour le test et la validation des données (Rodrigues *et al.*, 2016).

Dans leur expérience, Schlich *et al.* (2018) observent que les sols amendés avec des boues de STEP (nano-Ag en entrée de STEP) qui ont subi une digestion anaérobie contiennent de plus grandes concentrations d'Ag dont une fraction de nano-Ag (entre 8,1 et 11,9 mg Ag/kg dm sol) que les boues n'ayant pas subi ce traitement (Schlich *et al.*, 2018).

2.4.4.1.2 Concentrations prédites

Keller et Lazavera (2014) ont calculé que 51 600 tonnes de NMM finissent dans le sol, notamment via l'épandage des boues de STEP. Le principal exutoire du rejet de NMM est le sol pour les nano-TiO₂, le nano-CuCO₃, le nano-Ag et le nano-CeO₂, avec plus de 50 % des rejets totaux (Gottschalk *et al.*,

2015). Gottschalk *et al.* (2009) ont prédit que les concentrations de nano-TiO₂, nano-Ag et nano-ZnO dans les sols traités ou non avec des biosolides des STEP augmentent à cause d'une augmentation de la production et de l'utilisation des produits contenant des NMM. Massarsky *et al.* (2014) ont également calculé une augmentation importante pour le nano-Ag dans les sols amendés avec des boues de STEP (1,407-6,36 µg/kg/an).

Les concentrations estimées dans les sols traités avec des boues de STEP sont de 42 µg/kg/an pour le nano-TiO₂ et de 662 ng/kg/an pour le nano-Ag (Gottschalk *et al.*, 2009).

En 2014, les concentrations accumulées au sein de l'UE dans les sols amendés par des boues de STEP ont été calculées par Sun *et al.* (2016). Les sols contiennent en moyenne : 61,1 mg/kg de nano-TiO₂, 1,82 µg/kg de nano-ZnO, entre 2,31 et 13,7 µg/kg de nano-Ag (en fonction de la période prise en compte : respectivement 1990-2020 et 1900-2020), et enfin 11,7 µg/kg de NTC. Dans leur étude, ils présentent leurs résultats et notamment l'évolution des concentrations de ces 4 NMM entre 1990 et 2020 dans les différents flux de déchets (déchets pour les ISD, déchets pour les STEP, boues de STEP) et les différents médias de l'environnement (sol, sédiments, eaux naturelles, air...).

Une estimation de la concentration SiO₂ dans les sols amendés par les boues de STEP a été estimée pour la première fois par Giese *et al.* (2018). Une estimation du nano-Ag et du nano-CeO₂ a également été calculée par les chercheurs. Les concentrations massiques sont données pour l'année 2017. 2 valeurs distinctes représentent respectivement les hypothèses : d'une dégradation totale* après 1 an et aucune dégradation**. Les valeurs indiquées sont des modes. Ces valeurs sont très importantes notamment dans le cas du nano-SiO₂ qui dans le cas où ces NMM ne sont pas biodégradables, leur concentration dans le sol en 2017 est de 78 275 µg/kg.

Sun *et al.* (2017) ont estimé l'augmentation des émissions de NTC et de nano-TiO₂ dans les sols entre 2015 et 2030, sur la base de plusieurs scénarios. Si l'utilisation des NMM se poursuit comme actuellement, ils montrent que la concentration de NMM émis annuellement dans le sol augmente chaque année et commence à stagner en 2020 et jusque 2030 (augmentation comprise entre 30 et 40 tonnes par an pour le NTC et entre 20 000 et 25 000 tonnes par an pour le nano-TiO₂). Les concentrations de ces 2 NMM cumulées depuis 2015 augmentent considérablement dans les sols et pourrait atteindre près de 400 000 tonnes de nano-TiO₂ et un peu plus de 500 tonnes de NTC en 2030. De plus, ils présentent plusieurs scénarios afin de trouver des leviers pour limiter ces émissions dans le sol, notamment le banissement de l'utilisation de nano-TiO₂ dans les bétons, ou de NTC dans les pneus (Sun *et al.*, 2017).

Le tableau ci-dessous présente les augmentations annuelles estimées des concentrations de NMM dans les sols amendés avec des boues de STEP. Les données de Gottschalk *et al.* (2015) représentent l'augmentation de la concentration annuelle entre la 2000 et 2014.

Tableau 35. Augmentation des concentrations dans les sols amendés avec des boues de STEP (Gottschalk *et al.*, 2015).

NMM	Commentaires	Augmentation en µg/kg/an	Amplitude	Source
TiO ₂	Europe	89,2	70,6-310	Gottschalk <i>et al.</i> , 2009
TiO ₂	USA	42	34,5-170	Gottschalk <i>et al.</i> , 2009
TiO ₂	Europe	1200	940-3600	Sun <i>et al.</i> , 2014
TiO ₂ photocatalytique	Danemark	12,1	1,2-34,3	Gottschalk <i>et al.</i> , 2015
TiO ₂ Photostable	Danemark	92,9	9,3-221,4	Gottschalk <i>et al.</i> , 2015
Ag	Europe	1,581	1,209-4,091	Gottschalk <i>et al.</i> , 2009
Ag	USA	0,662	0,526-2,380	Gottschalk <i>et al.</i> , 2009
Ag	Europe	0,11	0,09-0,65	Sun <i>et al.</i> , 2014
Ag	Danemark	0,0121	0,0014-0,0379	Gottschalk <i>et al.</i> , 2015
Ag	Allemagne (concentration mode en 2017)	0,25818*	0,02008-1,66116	Giese <i>et al.</i> , 2018
Ag	Allemagne (concentration mode en 2017)	5,14125**	0,46415-24,99535	Giese <i>et al.</i> , 2018

NMM	Commentaires	Augmentation en µg/kg/an	Amplitude	Source
ZnO	Europe	3,25	2,98-23,1	Gottschalk <i>et al.</i> , 2009
ZnO	USA	1,99	1,62-10,9	Gottschalk <i>et al.</i> , 2009
ZnO	Europe	0,01	0,01-0,03	Sun <i>et al.</i> , 2014
CuCO ₃	Danemark	3,4	2,3-5,0	Gottschalk <i>et al.</i> , 2015
CeO ₂	Danemark	0,107	0,007-0,364	Gottschalk <i>et al.</i> , 2015
CeO ₂	Allemagne (concentration mode en 2017)	4,45017*	0,5286-19,0120	Giese <i>et al.</i> , 2018
CeO ₂	Allemagne (concentration mode en 2017)	118,51588**	11,2121-560,4233	Giese <i>et al.</i> , 2018
SiO ₂	Allemagne (concentration mode en 2017)	3 085,15*	1 125,36-6 508,83	Giese <i>et al.</i> , 2018
SiO ₂	Allemagne (concentration mode en 2017)	78 275,11**	32 021,29-177 840,16	Giese <i>et al.</i> , 2018
NTC	Europe	0,0736	0,0521-0,157	Gottschalk <i>et al.</i> , 2009
NTC	USA	0,0314	0,0239-0,0746	Gottschalk <i>et al.</i> , 2009
NTC	Europe	0,99	0,76-1,6	Sun <i>et al.</i> , 2014
NTC	Danemark	0,00429	0,00214-0,01289	Gottschalk <i>et al.</i> , 2015
Noir de carbone	Danemark	357,1	114,3-1 214,3	Gottschalk <i>et al.</i> , 2015
Fullérenes	Europe	0,0022	0,0021-0,0222	Gottschalk <i>et al.</i> , 2009
Fullérenes	USA	0,00101	0,001-0,0122	Gottschalk <i>et al.</i> , 2009
Fullérenes	Europe	0,62	0,38-1,5	Sun <i>et al.</i> , 2014
Boîtes quantiques	Danemark	7,142*10 ⁻⁸	0,714*10 ⁻⁸ -92,857*10 ⁻⁸	Gottschalk <i>et al.</i> , 2015

NB : les valeurs en italique sont les valeurs mode (et non moyenne). * : hypothèse d'une dégradation totale dans après 1 an et ** : hypothèse d'aucune dégradation**.

Les données sur les transformations de nano-CuCO₃ dans les STEP ne sont pas disponibles, donc les concentrations peuvent être surestimées.

Le secteur de la construction au Japon serait à l'origine de la présence de nano-TiO₂, nano-SiO₂, nano-Al₂O₃ et de noir de carbone dans les boues appliquées destinées à l'épandage agricole. Il y aurait entre 1 341 et 1 425 tonnes de nano-TiO₂, 33 et 162 tonnes de nano-SiO₂, 32 et 158 tonnes de nano-Al₂O₃ et 0,4 tonne de noir de carbone dans les boues pour épandage lors l'année 2016 au Japon (Suzuki *et al.*, 2018).

Aux USA, des nanoparticules entre 50 et 250 nm de diamètre contenant du Titanium ont été identifiées dans des sols sur lesquels sont appliqués des biosolides issues de STEP sur le long terme (Wang *et al.*, 2012).

Yang *et al.* (2014) ont étudié les concentrations de métaux dans les champs amendés par des biosolides des STEP. Ils suggèrent que l'accumulation des métaux et des NMM métalliques associés est due à l'utilisation de biosolides comme amendement. Ils ont observé dans les sols amenés avec les biosolides des STEP des nano-TiO₂ dans leurs échantillons. Des nano-TiO₂ ont été observés. Ces nano-TiO₂ seraient généralement présents sous forme de composite de nano-TiO₂ et d'oxyde de Fe/Al, lui-même entouré de matières organiques. Les particules de TiO₂ observées sont généralement agrégées ou attachées à la surface de particules de silicate. De plus, la taille des TiO₂ est généralement de l'ordre du micron. Les concentrations de TiO₂ vont de 91 à 230 mg/kg par an. Les nano-TiO₂ dans leurs échantillons analysés représentent 0,07%–0,2% du Ti présent dans le sol (Yang *et al.*, 2014).

Les auteurs mettent cependant en avant que savoir si ce Ti est de source anthropogénique ou naturelle n'est pas clair. Des recherches approfondies sont nécessaires pour tracer les NMM des boues issues des STEP (Yang *et al.*, 2014).

2.4.4.2 Les transformations physico-chimiques des NMM dans les sols

Les recherches sur l'impact des NMM dans les sols ont été développées seulement récemment. L'intérêt s'est développé à cause de la crainte qui s'est agrandie concernant l'exposition potentielle des humains via la nourriture à cause de l'épandage des boues contenant des NMM : les recherches sur le comportement des NMM dans le sol et leur bio-assimilation ont ainsi été développées récemment (McKee et Filser, 2016).

Un grand nombre de processus gouvernent le devenir des NMM dans les sols. Ces processus sont relativement similaires à ceux dans les environnements aquatiques c'est-à-dire : dissolution, transformation, agrégation et désagrégation. Certains processus sont cependant spécifiques aux comportements dans les sols comme le dépôt / rétention, la mobilité, la compression, et le transport diffus. Ces phénomènes varient en fonction des caractéristiques des NMM et du sol (Lead *et al.*, 2018). Dans la suite du présent rapport sont expliqués les phénomènes principaux pouvant influencer le comportement des NMM, schématisés en Figure 54, pouvant être associé et assimilé à celui des colloïdes naturels du sol (Cornelis *et al.*, 2014).

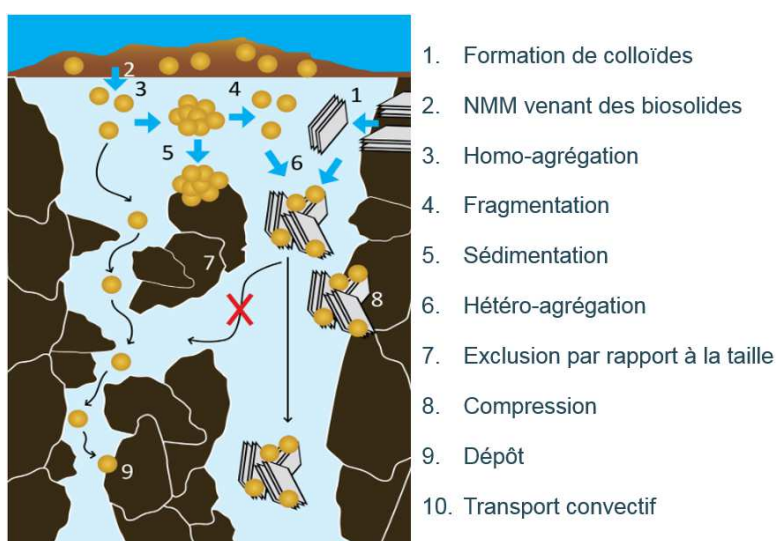


Figure 54. Les processus principaux qui influencent le comportement des NMM et des colloïdes dans les sols (adapté de Cornelis *et al.*, 2014).

Les propriétés du sol, particulièrement la présence d'argile et de matière organique, mais également le pH, la texture, la structure, la compaction, etc. jouent un rôle vis-à-vis du comportement des NMM (Lead *et al.*, 2018).

Les métaux et oxydes métalliques pouvant se retrouver dans les sols sont connus pour influencer des propriétés du sol comme le pH, les matières organiques solides, les matières organiques dissoutes, le contenu en argile et en oxydes métalliques, etc. Leurs équivalents sous forme de NMM sont donc également potentiellement susceptibles de produire des changements dans la structure du sol (Rodrigues *et al.*, 2016).

Des chercheurs ont publié plusieurs d'analyses bibliographiques pour tenter d'expliquer les transformations physico-chimiques que subissent les NMM dans les sols, après dépôt via épandage et les facteurs influençant ces transformations. Parmi ces publications, peuvent être cités les travaux de : Rodriguez *et al.* (2016) ; Tourhino *et al.* (2012) ; Lead *et al.* (2018) ; Rawat *et al.*, (2018) ; Wang *et al.*, (2016) ; Pachapur *et al.* (2016) ; Wang *et al.*, (2016c) et Cornelis *et al.*, (2014).

2.4.4.2.1 Transfert des NMM des biosolides aux sols

La première étape est le rejet des NMM contenus dans les biosolides au sol. Lorsque les boues de STEP sont appliquées aux sols, les bactéries décomposent la matière organique. Cette décomposition biologique provoque une remise en suspension des agrégats de NMM de la matrice des boues aux sols, dont les espaces interstitiels remplis d'eau (Cornelis *et al.*, 2014).

Le **lessivage** des NMM des boues au sol est un des mécanismes de libération des NMM dans l'environnement. Lors d'une étude de lessivage des NMM sur du compost contenant des nano-Ag et nano-TiO₂, Stamou et Antizar-Ladislao (2016b) ont trouvé que seulement 5 % des nano-Ag et 15 % des nano-TiO₂ est rejeté du compost, ce qui suggère que les NMM vont s'accumuler principalement dans la couche supérieure du sol, où est appliqué l'amendement contenant des NMM (Part *et al.*, 2018).

Durenkamp *et al.* (2016) considèrent qu'il n'y a pas de différence dans les taux de lessivage totaux dans les sols entre les Zn et Ag ajoutés aux boues STEP qu'ils soient sous forme de NMM ou de sels métalliques.

2.4.4.2.2 Passage des NMM dans les espaces interstitiels des sols ou rétention dans le sol

Dans les sols naturels, des espaces interstitiels contenant de l'eau se créent grâce à l'action des organismes vivants du sol. Dans les sols saturés, ces espaces interstitiels sont remplis d'eau, dans les sols insaturés, ils ne le sont que partiellement.

Seulement une faible fraction des NMM présents dans le sol le sont sous forme de NMM seul car les NMM sont sujets aux phénomènes d'homo-agrégation, avec des NMM similaires et d'hétéroagrégation, avec les colloïdes naturels présents dans les espaces interstitiels remplis d'eau. Ainsi les agrégats de NMM peuvent être retenus dans les sols via l'action physique de compression. En fonction du type de NMM, ceux-ci peuvent également subir une dissolution oxydative, ce qui provoque le rejet d'ions puis l'échange entre la phase solide et la phase liquide du sol (Rodrigues *et al.*, 2016). Les facteurs d'influence qui répartissent les NMM soit dans les sols par rétention, soit dans les eaux des espaces interstitiels sont présentés dans la Figure 55 et sont expliqués dans les paragraphes suivants.

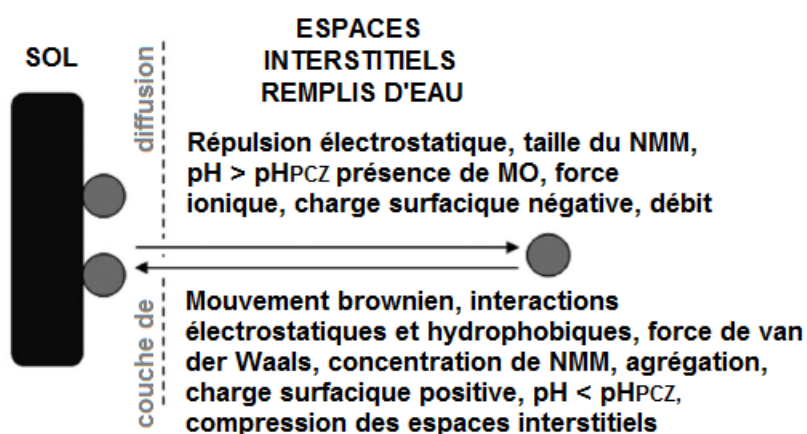


Figure 55. Facteurs influençant la séparation des NMM entre les sols et les espaces interstitiels remplis d'eau.

2.4.4.2.1 Agrégation et agglomération des NMM dans les sols

De même manière que dans les boues des STEP, les NMM peuvent subir dans le sol des phénomènes d'homo-agrégation (entre NMM) et d'hétéro-agrégation (avec des espèces du sol, comme les colloïdes, les matières organiques naturelles (MON)).

- **Homo-agrégation**

Le phénomène d'homo-agrégation, selon lequel tous les NMM vont éventuellement finir par s'agréger, est prédit par la **théorie de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek** (Cornelis *et al.*, 2014).

Elle est influencée par la force ionique, le pH, et la composition chimique du milieu (ex : présence de cations comme le Ca²⁺), paramètres qui varient beaucoup dans les sols et les espaces interstitiels (Rodriguez *et al.*, 2016).

Cornelis *et al.* (2014) précisent ainsi que le taux d'homoagrégation diminue si : une barrière stérique et/ou électrostatique entrave la collision entre particules ou si les NMM sont cinétiquement stables

dans les suspensions. Les valeurs de l'énergie de la barrière stérique et/ou électrostatique varient en fonction de plusieurs paramètres dont **le pH et la force ionique**. Le pH détermine l'ampleur du potentiel de la surface du NMM et la force ionique détermine l'épaisseur de la double couche de diffusion (Cornelis *et al.*, 2014). De plus, les petites particules ont une faible barrière électrostatique et l'agrègent plus rapidement si la concentration est forte.

L'agrégation est plus rapide si :

- le **pH est proche de la valeur du point de charge zéro (PCZ)** du NMM, qui est le pH auquel la charge surfacique nette est nulle.
- la **force ionique se rapproche de la valeur de concentration critique de coagulation (CCC)** du NMM. Une fois cette valeur de CCC atteinte, le taux d'agrégation n'augmente plus car il est limité par la diffusion.

Cornelis *et al.* (2014) avancent que la plupart **des valeurs de CCC de l'homo-agrégation des NMM sont plus élevées que les forces ioniques des sols**. L'homo-agrégation des sols non-salins est lente sauf quand le pH est proche de la valeur du PCZ et/ou quand la concentration de NMM dans les espaces interstitiels des sols est forte (Cornelis *et al.*, 2014).

Lorsque l'homo-agrégation a lieu, la mobilité est réduite dans les sols. En effet, la formation de larges agrégats provoque une augmentation du dépôt et ces agrégats subissent plus la compression des sols que les particules seules.

Les NMM stabilisés stériquement (par exemple les nano-Ag avec revêtement de polyvinylpyrrolidone (PVP) résistent plus longtemps à l'agrégation dans les systèmes naturels que les NMM sans revêtement, même à de forte valeur de la force ionique. Les mécanismes de stabilisation stérique sont moins sensibles aux changements de force ionique que les mécanismes de stabilisation électrostatique (Cornelis *et al.*, 2014).

Il existe un manque d'études sur l'homo-agrégation dans les sols naturels, donc le comportement des NMM face aux changements de pH et de force ionique n'est pas entièrement élucidé (Rodrigues *et al.*, 2016). Le Tableau 36 regroupe les facteurs qui influencent les phénomènes d'homo-agrégation dans les espaces interstitiels remplis d'eau du sol et dans les eaux naturelles (adapté de Rodrigues *et al.*, 2016).

Tableau 36. Présentation des facteurs principaux qui affectent ou contrôlent les réactions des NMM métalliques dans les suspensions synthétiques et les espaces interstitiels remplis d'eau du sol et les mécanismes associés (adapté de Rodrigues et al., 2016).

Facteur influençant l'homo-agrégation	Mécanismes	Effets sur les NMM	NMM étudiés	Sources
Nombre / concentration de NMM	Augmentation de l'agrégation (particulièrement à des valeurs de pH proches de la valeur de charge du point zéro du NMM (CPZ)).	Augmentation de l'agrégation	Nano-Oxydes de fer dans des suspensions synthétiques	Baalousha, 2009
pH	<u>Conditions acides :</u> Réduction de la charge nette surfacique ; aplatissement de la couche adsorbée ; dégradation des revêtement artificiels (polyéthylèneimine) ; augmentation du diamètre hydrodynamique		Nano-fer de valence zéro dans des suspensions synthétiques Nano-Ag avec revêtement polyéthylèneimine dans une suspension synthétique Nano-oxydes de fer dans des extraits de sol Nano-ZnO dans les espaces interstitiels remplis d'eau	El Badawi <i>et al.</i> , 2010 Kim H-J. <i>et al.</i> , 2012 Waalewijn-Kool <i>et al.</i> , 2013 Neubauer <i>et al.</i> , 2013
	<u>Conditions alcalines :</u> Augmentation de la charge surfacique négative et des répulsions électrostatiques (augmentation de la mobilité électrophoretique)	Stabilisation dans les suspensions préférentiellement à l'agrégation	Nano-Ag dans des solutions synthétiques	Fabrega <i>et al.</i> , 2009
	<u>Conditions alcalines :</u> NMM sont stables autour de pH 8		Nano-Or dans des solutions synthétiques	Unrine <i>et al.</i> , 2010
Revêtements artificiels des NMM (Acides carboxyliques, polymers, polysaccharides, et	Stabilisation par la charge surfacique (ex : revêtement de citrate) Stabilisation stérique (ex : revêtement PVP et autres polymères) Stabilisation stérique et électrostatique (ex : polymères avec des groupes chargés comme les polyélectrolytes)	Stabilisation augmentation de la mobilité	Plusieurs NMM métalliques dans des suspensions synthétiques et naturelles	Levard <i>et al.</i> , 2012 Stankus <i>et al.</i> , 2011
Force ionique	A de forte valeur de la force ionique (100 mM de NaNO_3) ou en présence d'ions Ca^{2+} (10 mM) Neutralisation des charges surfaciques négatives ; diminution de l'épaisseur de la double couche électrique ; augmentation du potentiel zéta	Augmentation de l'agrégation	Nano-Ag sans revêtement ou stabilisés de manière électro-statique avec du citrate ou des borohydrures dans des suspensions synthétiques	Prathna <i>et al.</i> , 2011 El Badawi <i>et al.</i> , 2010
Revêtement des NMM par de la MON	Stabilisation par charge surfacique + stabilisation stérique + stabilisation électrostatique	Stabilisation dans les suspensions préférentiellement à l'agrégation	Plusieurs NMM métalliques dans des eaux naturelles ; nano-Or dans des suspensions synthétiques	Louie <i>et al.</i> , 2013 ; Aiken <i>et al.</i> , 2011 ; Zhang <i>et al.</i> , 2007 ; Peralta-Videa <i>et al.</i> , 2008-2010

Facteur influençant l'homo-agrégation	Mécanismes	Effets sur les NMM	NMM étudiés	Sources
	Stabilisation par la charge surfacique via l'absorption d'acide humique de la rivière Suwannee sur la surface des NMM changeant la valeur de CPZ à de pH plus bas.	Désagrégation des agrégats de NMM	Nano-Oxydes de Fer dans des suspensions synthétiques	Baalousha <i>et al.</i> , 2009 Chekli <i>et al.</i> , 2013
Revêtement des NMM par de la MON en présence de fortes concentrations de cations dans les solutions	Floculation et neutralisation des surfaces chargées négativement	Augmentation de l'agrégation	Plusieurs NMM métalliques dans les espaces interstitiels du sol remplis d'eau	Zhang <i>et al.</i> , 2009 Ghosh <i>et al.</i> , 2009
Facteurs abiotiques (ex : rejets d'extrudats de plantes dans les espaces interstitiels du sol remplis d'eau	Attachement sur les NMM ; changement de la chimique de surface des NMM ; rejet de MON par les plantes	Stabilisation dans les suspensions préférentiellement à l'agrégation	Plusieurs NMM métalliques dans les espaces interstitiels du sol remplis d'eau	Unrine <i>et al.</i> , 2012 Rico <i>et al.</i> , 2011

- **Hétéro-agrégation**

L'hétéro-agrégation signifie l'agrégation de NMM différents ou de NMM avec des particules du sol comme les colloïdes. L'hétéro-agrégation est très importante dans les sols comme dans les environnements aquatiques car le sol contient souvent des pores d'eau avec des colloïdes naturels en suspension à forte concentration (Lead *et al.*, 2018). De nombreuses études relatent une forte hétéro-agrégation avec les colloïdes des sols, phénomène qui serait plus susceptible d'avoir lieu que l'homo-agrégation (Cornelis *et al.*, 2012 ; 2014). Ceci a un impact important sur le transport des NMM dans le sol : l'hétéro-agrégation favoriserait la diminution de la mobilité des NMM de la même manière que l'homo-agrégation impacte la mobilité. Cependant, les effets d'exclusion de taille peuvent provoquer *a contrario* une augmentation de la mobilité (Rodrigues *et al.*, 2014).

Les colloïdes sont des particules formées naturellement dans l'environnement et ayant un diamètre plus petit que 1 μm . Il peut s'agir de macromolécules, de polysaccharides fibrillaires, de particules de racines, etc. La taille des **colloïdes organiques** est généralement inférieure à 30 nm. Les **colloïdes inorganiques** sont généralement plus grands que 20-30 nm et sont principalement des oxydes d'aluminium et de fer ou de l'argile avec un revêtement de ces oxydes. Les colloïdes inorganiques les plus grandes (> 100 nm) sont principalement des argiles (eg. Illite, kaolinite, vermiculite etc.) et des carbonates qui peuvent avoir un revêtement de MO ou de bactéries (Cornelis *et al.*, 2014). Ces colloïdes constituent la fraction de particules potentiellement la plus mobile dans les sols (Cornelis *et al.*, 2014).

Les colloïdes d'oxydes métalliques ont une charge surfacique dépendant du pH et ont une large surface de contact grâce à leur petite taille (Rodrigues *et al.*, 2016).

L'argile du sol interagit avec les NMM. Zhang *et al.* (2018) ont montré que les nano-CeO₂ positivement chargés s'attachent à la kaoline, alors que les nano-CeO₂ chargés négativement s'attachent difficilement au sable. Les nano-TiO₂ peuvent être déstabilisés par les colloïdes d'illite seulement quand le pH est inférieur au pH correspondant à la valeur de charge nulle du nano-TiO₂ (Tang et Cheng, 2018). La présence de Ca²⁺ augmente l'interaction des nano-Ag et de l'argile (Adrian *et al.*, 2018)

Le taux d'hétéro-agrégation théorique semble varier en fonction du type de colloïdes avec lesquels les NMM vont s'agréger mais sont plus importants que les taux de l'homo-agrégation, surtout dans des valeurs de pH situées entre les valeurs du PCZ du NMM et des colloïdes. Quand les charges surfaciques des deux particules qui vont s'agréger sont opposées, l'interaction est favorable, dans ces valeurs de pH, à cause de l'absence de barrière électrostatique (Cornelis *et al.*, 2014). Par exemple, l'hétéro-agrégation avec les nano-Ag et les minéraux est favorisée dans des conditions acides (Hoppe *et al.*, 2016).

La présence de Matières Organiques Naturelles (MON) dans les pores d'eau du sol provoque la stabilisation et inhibe à la fois l'hétéro et l'homo-agrégation. Ceci signifie que pour les NMM les moins solubles, l'accumulation va avoir lieu dans les couches supérieures du sol et peu de migration dans les couches plus profonde aura lieu. Peu d'études ont analysé le transport dans des conditions réelles, dans les champs et ceci est peut-être la clef pour mieux comprendre le transport des NMM dans les sols (Lead *et al.*, 2018).

La formation de larges hétéro-agrégats modifie les interactions avec les organismes vivants du sol car ils deviennent moins biodisponibles (Rodrigues *et al.*, 2016).

Le

Tableau 37 présente les facteurs qui influencent l'hétéro-agrégation des NMM dans les espaces interstitiels remplis d'eau ou dans les milieux naturels (adapté de Rodrigues *et al.*, 2016).

Tableau 37. Facteurs influençant l'hétéro-agrégation dans les espaces interstitiels remplis d'eau du sol ou dans les eaux naturelles (adapté de Rodrigues et al., 2016).

Facteurs influençant l'hétéro-agrégation	Mécanismes	Effets sur les NMM	NMM étudiés	Sources
Interaction avec les colloïdes inorganiques naturels du sol ; les colloïdes organiques et les colloïdes organiques avec revêtement inorganique	Hétéro-agrégation avec les colloïdes naturels	Augmentation du taux de sédimentation	Nano-CeO ₂ ; nano-Ag revêtement SiO ₂ et PVP dans les eaux naturelles	Quik <i>et al.</i> , 2014 Velzeboer <i>et al.</i> , 2014
	Hétéro-agrégation entre les NMM et les colloïdes chargés positivement ; changement de la composition chimique de la surface du NMM	Augmentation de l'agrégation et de la compression sur les espaces interstitiels	Plusieurs NMM métalliques dans les espaces interstitiels	Cornelis <i>et al.</i> , 2013 Kim <i>et al.</i> , 2012a Fang <i>et al.</i> , 2009
		Stabilisation dans les suspensions ; exclusion de taille : transport facilité		Cornelis <i>et al.</i> , 2013 Cornelis <i>et al.</i> , 2010 Fang <i>et al.</i> , 2009
pH	<u>Conditions acides</u> : Augmentation de l'hétéro-agrégation des NMM chargées négativement	Augmentation de l'agrégation et de la compression sur les espaces interstitiels	Nano-Fer de valence zéro avec revêtement polymère dans une suspension synthétique	Kim <i>et al.</i> , 2012a
	<u>Conditions acides</u> : Augmentation de l'hétéro-agrégation	Hétéro-agrégation sur les minéraux sauf la silice (ferrihydrite, smectite, illite, kaolinite, goethite et allophane) grâce au potentiel zéta des NMM	Nano-Ag-300k, OECD standard	Hoppe <i>et al.</i> , 2016

• Agglomération des NMM

Alors que l'agrégation est une association de colloïdes et de NMM qui adhèrent par la force, comme les répulsions électrostatiques, les forces de van der Waals, l'agglomération est liée à la collision répétée de NMM via le mouvement brownien, créant un agglomérat de NMM. L'agglomération dépend du nombre de NMM, de la présence des MOD et de la force ionique. Contrairement à l'agrégation, l'agglomération est réversible (Pachapur *et al.*, 2016).

L'agglomération des NMM est donc affectés par les forces physiques comme le mouvement brownien, et le mouvement de fluide et la probabilité de collision entre 2 NMM est proportionnelle aux taux d'agrégation (Tourinho *et al.*, 2012).

2.4.4.2.3 Dissolution des NMM dans les sols

La dissolution des NMM dans les sols n'est pas facilement prédite par les tests de solubilité à cause de la surface du sol qui représente un attrait pour les cations et anions rejetés par les NMM, et aussi provoque un fort potentiel tampon pour le pH dans les sols (Lead *et al.*, 2018). La dissolution de certains NMM est importante pour déterminer leur comportement car leur mobilité et biodisponibilité devient similaire aux composants solubles.

La dissolution des oxydes métalliques est plus rapide dans les sols que dans l'eau. Les NMM carbonés sont généralement insolubles dans l'eau mais peuvent se dégrader dans les sols par photolyse ou décomposition microbienne (Navarro *et al.*, 2016).

La présence de NMM, dans les espaces interstitiels du sol contenant de l'eau, permet de déterminer s'il existe des processus de transport des NMM dans les sols et également de déterminer la biodisponibilité des NMM pour les organismes du sol (Rodrigues *et al.*, 2016).

La dissolution des NMM dépend de nombreux paramètres comme la réaction chimique liée à l'exposition à l'oxygène ou les chlorures ou des enzymes dans le sol et également aux conditions thermodynamiques et cinétiques favorables. A cause de leur taille, le rejet d'ions ne permet pas aux NMM de revenir à leur forme initiale de NMM (Pachapur *et al.*, 2016).

Pour les NMM métalliques spécifiquement, la dissolution est affectée à la fois par les propriétés des NMM et celles du sol. En présence d'un pH et une teneur en oxygène faible, c'est-à-dire dans des sols non saturés et aérés, l'oxydation est favorisée (Levard *et al.*, 2012).

Le taux de dissolution des NMM dépend du type de NMM. Les nano-Ag de petite taille et dispersés sont dissouts et rejettent des ions à des taux plus importants que des agrégats de NMM plus larges (Levard *et al.*, 2012). Benoit *et al.* (2013) ont montré que la dissolution des nano-Ag dans les sols a lieu à cause d'une oxydation des nano-Ag provoquant le rejet d'ion argent.

Le nano-CeO₂ a une faible solubilité dans le sol (< 1% des nano-CeO₂ ajoutés aux sols) par rapport aux nano-Ag (Cornelis *et al.*, 2010). Les nano-Or sont connus pour être résistants à la dissolution oxydative car les nano-or oxydés sont instables dans des conditions d'oxydo-réduction ambiante, en conséquence, les ions Au³⁺ vont être systématiquement réduits dans les sols (Unrine *et al.*, 2010). Les NMM peu solubles vont s'accumuler dans les couches supérieures du sol s'ils ne sont pas lessivés (Cornelis *et al.*, 2014).

Il a été démontré que les ZnO sous forme macro se dissolvent rapidement dans les sols. Il est considéré que les nano-ZnO sont également dissouts rapidement dans les sols, à moins qu'ils ne soient recouverts de revêtements qui réduisent la dissolution (Lead *et al.*, 2018). Ainsi, la dissolution des NMM peut être réduite par les revêtements stabilisateurs des NMM, même si certains revêtements organiques sont rapidement dégradés dans les sols, provoquant une dissolution ayant lieu indépendamment du revêtement d'origine (Levard *et al.*, 2012 ; Cornelis *et al.*, 2014 ; Waalewijn-Kool *et al.*, 2013 ; Lowry *et al.*, 2012).

Le citrate par exemple est facilement dégradé dans de nombreux environnements mais d'autres revêtements peuvent également être dégradés (Cornelis *et al.*, 2014). L'élimination du revêtement est réalisée via un mécanisme d'oxydation combiné à une dissolution mais il existe également certaines espèces oxydatives naturellement présentes dans le sol comme les champignons, qui peuvent être à l'origine de la dégradation (Navarro *et al.*, 2011).

Heggelund *et al.*, (2014) ont montré que les NMM n'ont pas d'effets spécifiques dans les sols, les nano-ZnO et le ZnO ayant le même comportement, une toxicité similaire et un taux de dissolution dépendant principalement du pH. *A contrario*, Rodrigues *et al.* (2016) affirment que les NMM ont un taux de dissolution différent de leur même espèce non nano : les NMM métalliques seraient plus à même de se dissoudre dans le sol et les nano-ZnO seraient dissouts plus rapidement dans les sols que les non nano ZnO.

Les nano-ZnO peuvent être dissouts et transformés en un mélange d'espèces comme le ZnS, Zn₃(PO₄)₂, Zn-cystéine, Zn-substitut de ferrihydrate, et de Zn²⁺ adsorbés à la surface des minéraux. Les proportions dans lesquelles se trouvent les composants dépendent de la configuration des STEP, c'est-à-dire sous quelle forme les nano-ZnO arrivent dans les boues (Lead *et al.*, 2018).

La dissolution des NMM carbonés est possible dans les sols mais très peu étudiée et peut dépendre du type d'enzymes existants et disponibles dans les espaces interstitiels du sol (Petersen *et al.*, 2011).

Les cinétiques d'oxydation des NMM dans une matrice aussi complexe que les sols ainsi que les paramètres qui les influencent, ne sont pas entièrement compris actuellement. Dans la plupart des sols, une dissolution rapide des NMM métalliques et le rejet d'ions sont suivis par une **complexation** avec la MO et les agents de chélation, par une **adsorption** sur les colloïdes naturels ou les surfaces réactives des solides, ou d'une **précipitation** des précipitats non solubles (comme l'Ag₂S) (Rodrigues *et al.*, 2016).

Tableau 38. Facteurs influençant la dissolution des NMM métalliques dans les espaces interstitiels remplis d'eau et dans les eaux naturelles (adapté de Rodrigues et al., 2016).

Facteurs influençant la dissolution	Mécanismes	Effets sur les NMM	NMM étudiés	Sources
Revêtements	Réduction de la dissolution oxydative	Diminution de la dissolution	Nano-Ag en suspension synthétiques et naturelles ; nano-ZnO dans les espaces interstitiels	Levard <i>et al.</i> , 2012 Waalewijn-Kool <i>et al.</i> , 2013
pH	<u>Conditions alcalines</u> : Diminution de la solubilité			
Stabilisation des NMM dans l'eau – contre l'agrégation	Augmentation de l'oxydation chimique et dissolution-desorption des ions absorbés sur la surface des NMM	Augmentation de la dissolution	Nombreux NMM métalliques dans les espaces interstitiels	Benoit <i>et al.</i> , 2013 Batley <i>et al.</i> , 2013
Taille des NMM	Cinétique d'oxydation plus rapide pour les NMM plus petits	Les NMM les plus petits se dissolvent plus vite	Nano-Ag dans des suspensions naturelles et synthétiques ; nano-ZnO dans les espaces interstitiels	Levard <i>et al.</i> , 2012 Waalewijn-Kool <i>et al.</i> , 2013
Potentiel d'oxydo-réduction	<u>Situation des conditions d'oxydation</u> : Dissolution oxydative des NMM métalliques		Nano-Ag en suspension synthétiques et naturelles	Liu et Hurt, 2010
	<u>Situation de conditions de réduction</u> : Réaction de sulfuration	Précipitation des ions dissouts en sulfides métalliques	Nano-Ag et nano-ZnO dans des suspensions synthétiques ; nano-Ag dans les boues	Kim <i>et al.</i> , 2010 Liu et Hurt, 2010 Ma <i>et al.</i> , 2014

Le schéma ci-dessous reprend les paramètres d'influence des trois transformations : agrégation, agglomération et dissolution que subissent les NMM dans les sols (Pachapur *et al.*, 2016).

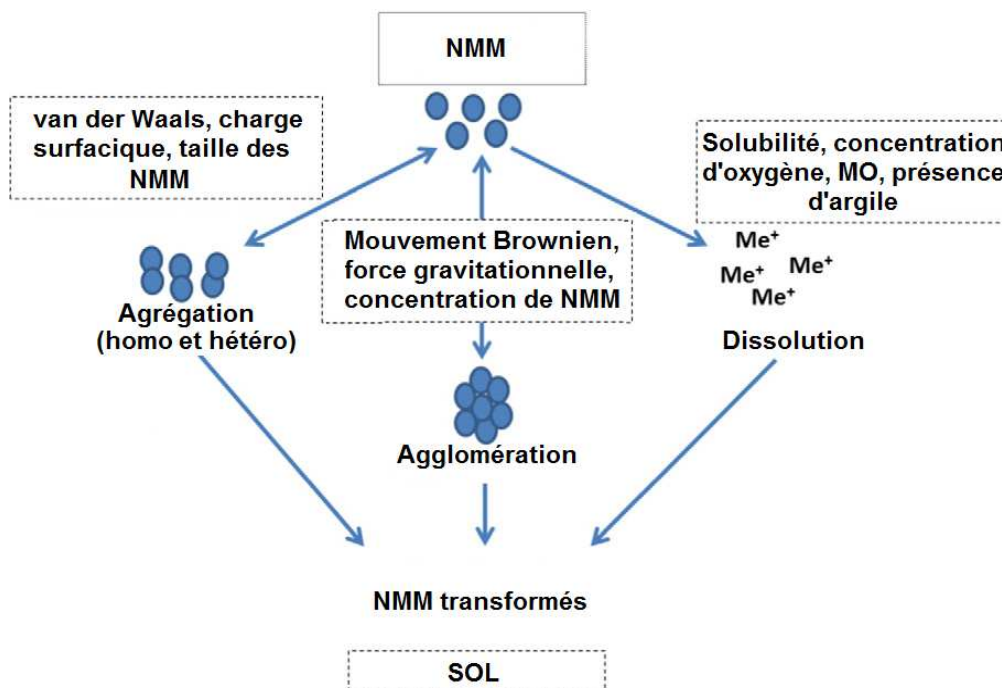


Figure 56. Paramètres d'influence de l'agrégation, de l'agglomération et de la dissolution des NMM dans les sols (adapté de Pachapur et al., 2016).

2.4.4.2.4 Interaction des NMM avec la matière organique et inorganique

L'interaction entre les NMM et les composants du sol (organiques et inorganiques) influence largement l'équilibre entre la mobilité des NMM et leur dépôt dans le sol (Pachapur *et al.*, 2016).

Interaction avec les composants organiques

La matière organique naturelle (MON) peut être présente dans les sols sous forme de matière organique dissoute (MOD) ou de matière organique solide (MOS). La MOD est présente dans les espaces interstitiels du sol remplis d'eau, dans des concentrations comprises entre 1 et 100 mg/L (Cornelis *et al.*, 2014).

La MOD s'adsorbe à la surface des NMM, ce qui modifie les propriétés physico-chimiques des NMM et donc leur devenir dans les sols. Les MOD sont des mélanges complexes de **composés organiques** (comme les lipides, les carbohydrates et les acides organiques), **d'acides humiques (AH) et d'acides fulviques (AF)** avec des tailles variant de 1 à 250 nm (Rodrigues *et al.*, 2016). Des sources anthropogéniques peuvent venir s'ajouter comme les macromolécules des fertilisants ou des amendements des boues de STEP (Cornelis *et al.*, 2014).

La généralisation de l'effet de la MOD sur les NMM est compliquée à cause de la forte hétérogénéité des MOD et de l'influence de l'épaisseur de la couche de MOD et de la masse de MOD adsorbée (Rodrigues *et al.*, 2016).

L'adsorption de MOD sur les surfaces des NMM inorganiques est liée à des mécanismes de :

- Echange de ligands avec les groupes hydroxyls à la surface de la MOD
- Interactions hydrophiles avec d'autres groupes fonctionnels adsorbés
- Interactions hydrophobes π - π avec les groupes aromatiques de la MOD dans le cas des NMM carbonés comme les NTC et les fullerènes (Cornelis *et al.*, 2014).

Dans des conditions naturelles, le pH du sol variant entre 4 et 8, le type de MOD présent en majorité est chargé négativement (Rodrigues *et al.*, 2016). Les conditions d'adsorption aux NMM hydrophiles sont favorables lorsque le pH est compris entre le pKa de la MOD et le point de zéro de charge du NMM car les MOD chargées négativement s'adsorbent plus fortement aux NMM chargés en surface positivement que ceux chargés négativement. La concentration de MOD augmente avec l'augmentation des concentrations de MOD et de la force ionique. Après adsorption de MOD, le point de charge zéro de la surface du NMM va généralement diminuer (Cornelis *et al.*, 2014).

La complexation ou l'adsorption des MOD sur la surface des NMM provoque la formation d'un revêtement naturel (Rodrigues *et al.*, 2016). Ce revêtement de MOD donne à la surface du NMM des propriétés différentes, qui dominent préférentiellement aux propriétés des revêtements des NMM d'origine (Cornelis *et al.*, 2014). Ainsi, la distribution de taille, la mobilité électrophorétique, la composition de la surface et sa charge peuvent être modifiées. Cela peut perturber d'autres phénomènes comme l'agrégation (Cornelis *et al.*, 2014). Dans le cas du nano-Ag, le revêtement de MOD permet de stabiliser les nano-Ag avec revêtement PVP mais ne permet pas la dissolution des nano-Ag ayant un revêtement de gomme arabique (Unrine *et al.*, 2012).

- **Stabilisation des NMM**

Les revêtements de MOD sur les NMM individuels en suspension (eaux des espaces interstitiels du sol) augmentent leur stabilité via un effet combiné d'augmentation de la charge électrostatique de stabilisation stérique. Lors d'une augmentation de la force ionique, la MOD peut provoquer une stabilisation supplémentaire des NMM, qui en absence de MOD pourraient avoir tendance à s'agréger (Rodrigues *et al.*, 2016).

En effet, l'adsorption de MOD rend la charge surfacique plus négative, ce qui provoque une diminution de l'agrégation et du taux de dépôt. Quand la charge surfacique est originellement positive et qu'elle devient négative, l'hétéro-agrégation ou le dépôt dans des minéraux du sol chargés principalement négativement est inhibée (Cornelis *et al.*, 2014). L'adsorption d'anions comme le phosphate présents dans les sols agricoles et dans les boues de STEP, provoque des effets similaires sur les NMM chargés positivement, conduisant à une diminution de l'agrégation (Cornelis *et al.*, 2014). Ces anions et la MOD sont en compétition pour s'adsorber. Le calcium peut avoir l'effet inverse sur les NMM chargés négativement.

La MOD et les acides humiques provoquent la stabilisation stérique. La force ionique influence moins fortement les NMM-MOD stabilisés stériquement que les NMM-MOD stabilisés électrostatiquement (Cornelis *et al.*, 2014).

Même si la MOD tend à stabiliser les NMM en suspension dans les espaces interstitiels du sol, et donc à augmenter leur transport, la formation de larges agglomérats de NMM avec la MOD peut provoquer leur rétention par compression dans les espaces interstitiels (Rodrigues *et al.*, 2016).

- **Déstabilisation des NMM**

L'adsorption des MOD, principalement les polymères, peut également provoquer une déstabilisation des NMM (Cornelis *et al.*, 2014). Les interactions hydrophobiques peuvent provoquer une déstabilisation qui mène à une floculation. La floculation de NMM avec revêtement de MOD adsorbée peut avoir lieu à cause d'un attachement entre molécules organiques adsorbés sur d'autres NMM ou entre molécules. L'agrégation de NMM avec revêtement de MOD a été observé à faible valeur de pH et en présence d'ions divalent, Ca^{2+} (Zhang *et al.*, 2009). Cette floculation est plus susceptible d'avoir lieu à forte force ionique (Cornelis *et al.*, 2014). Les effets de stabilisation du revêtement d'acide humique ont été diminués par la présence de fortes concentrations de cations divalents, qui neutralisent la charge surface négative et augmentent la floculation (Rodrigues *et al.*, 2016).

L'adsorption de MOD chargée négativement sur une surface de NMM chargée positivement peut également provoquer une neutralisation de la surface et donc déstabiliser le NMM. Cet effet dépend de la concentration (Cornelis *et al.*, 2014).

La Figure 57 résume l'impact de la MOD et de la force ionique sur l'agrégation entre NMM ou entre NMM et des colloïdes.

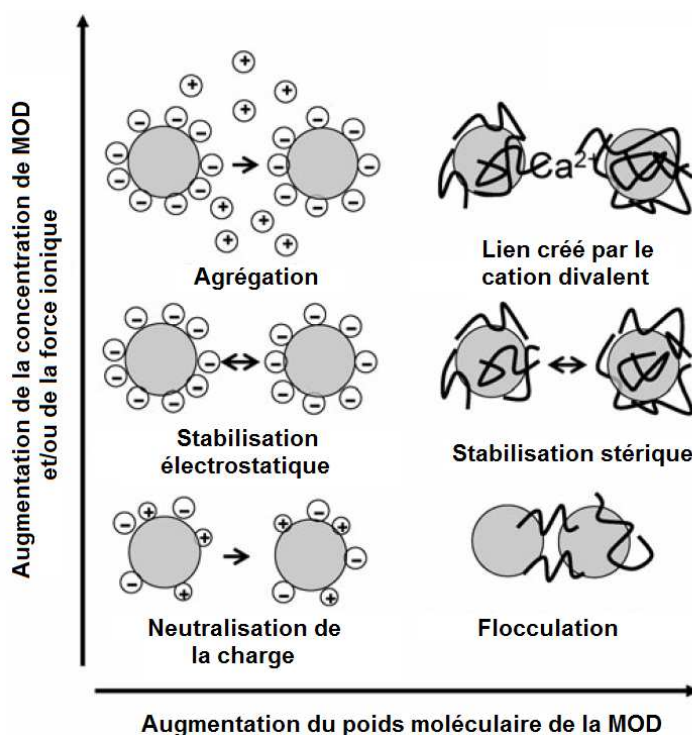


Figure 57. Effets de la MOD sur les interactions entre NMM ou entre NMM et colloïdes (adapté de Cornelis *et al.*, 2014).

La plupart des connaissances sur les interactions entre la MOD et les NMM proviennent d'études en phase aqueuse. L'extrapolation des résultats doit être réalisée avec précaution. Par exemple, les acides humiques du sol ont plus de composés aromatiques et moins d'aliphatiques que les acides humiques des eaux naturelles : la stabilisation stérique dans les sols est donc supposée plus importante (Cornelis *et al.*, 2014).

Pour résumer, l'adsorption de MOD provoque souvent une augmentation du transport dans les sols car les NMM sont plus stables (stabilisation stérique principalement). La stabilisation électrostatique est significative quand l'adsorption d'un NMM chargé positivement sur la MOD provoque un changement de charge. Dans la plupart des cas, les minéraux sont chargés négativement, ce qui provoque une répulsion. La présence de MOD augmente la stabilisation des NMM chargés négativement lorsqu'ils sont adsorbés sur des minéraux du sol chargés positivement, ce qui diminue la probabilité qu'ils soient hétéro-agrégés ou déposés.

L'adsorption de MOD peut également diminuer le transport des NMM dans le sol par la création d'un lien par les ions Ca^{2+} entre NMM qui possèdent un revêtement de MOD. La présence simultanée de Na^+ et NH_4^+ augmente la migration des nano- TiO_2 dans les sables saturés, spécifiquement en présence de MOD. Cependant, NH_4^+ seul augmente la rétention des nano- TiO_2 , plus que le Na^+ . Ceci est probablement provoqué car le coefficient de coagulation critique du nano- TiO_2 est plus bas dans des solutions de NH_4^+ que dans celles de Na^+ (Fang *et al.*, 2016), et qu'une CCC basse nécessite une force ionique plus basse pour perturber les colloïdes (Rawat *et al.*, 2018).

L'interaction entre NMM et MOS est très peu étudiée, mais celle-ci provoquerait préférentiellement une diminution de la mobilité dans les sols (Cornelis *et al.*, 2014). Les biofilms bactériens retardent le transport des NMM dans les colonnes de sables (Jiang *et al.*, 2013). Les NMM à base carbonée vont préférentiellement interagir avec des surfaces organiques hydrophobiques et les MOS vont réagir comme une surface de la même manière que les argiles chargées négativement (Cornelis *et al.*, 2014).

Interaction avec les composants inorganiques du sol

Les NMM peuvent également interagir avec des anions inorganiques comme les orthophosphates apportés aux sols agricoles par les boues de STEP. La disponibilité des oxydes ferreux dans le sol est diminuée par les nano-oxydes de fer avec revêtement phosphate et de MOD (Heimstra *et al.*, 2010). L'interaction entre les NMM et les orthophosphates a été peu étudiée (Rodrigues *et al.*, 2016).

Certains matériaux peuvent voir leur mobilité diminuée à cause de l'adsorption sur la surface des minéraux du sol. Les interactions dépendent de la charge surfacique et de la présence de minéraux dans le sol (Pachapur *et al.*, 2016).

Interaction avec d'autres polluants du sol

Les polluants inorganiques du sol comme les métaux lourds et d'autres éléments traces issus des activités industrielles peuvent interagir avec les NMM (Pachapur *et al.*, 2016). Certains polluants du sol sont éliminés par les NMM grâce à leurs propriétés paramagnétiques et leur capacité de sorption élevée. Les métaux toxiques mou, comme l'Hg, l'Ag, le Pb et le Cd ont tendance à s'adsorber sur les surfaces fonctionnelles des NMM via des ligands. Les NMM sont des récepteurs de polluants dans les microstructures poreuses du sol. Ils influencent donc le transport des contaminants (Pachapur *et al.*, 2016). Les NTC peuvent se lier avec les composés chlorés (Campos-Garcia *et al.*, 2015). Les nano- ZnO peuvent se combiner avec les Pb^{2+} (Jia *et al.*, 2017). Le transport des Pb^{2+} est augmenté en présence de nano- TiO_2 dans les colonnes saturées (Fang *et al.*, 2016). Le nano-Fer de valence zéro est souvent utilisé dans la remédiation des sols et permet de co-transporter certains polluants. Chekli *et al.* (2016) ont observé que le nano-Fer est retenu dans les surfaces supérieures du sol. Moins de 1 % des nano-Fer de valence zéro sont transportés dans les couches polluées plus profondes, mais dans lesquelles il y a eu co-transport avec des polluants chromés-cuivre-arsenate.

Fang *et al.*, (2017) ont observé un co-transport de composés organiques comme le phenanthrène et l'oxytetracycline avec des NTC multicouches oxydés à travers des colonnes de sable.

Certains tensioactifs diminuent le transport des nano- TiO_2 dans les colonnes de sol (Sun *et al.*, 2015). Les tensioactifs s'adsorbent fortement aux les particules de sol et aux nano- TiO_2 . Cette diminution de la mobilité est amplifiée lorsque la force ionique augmente pour 2 des tensioactifs. *A contrario*, la mobilité est augmentée lorsque la force ionique augmente en présence du dernier tensioactif car sa capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de la force ionique.

Le Tableau 39 reprend les effets de la MOD sur le devenir et comportement des NMM dans les sols (adapté de Cornelis *et al.*, 2014).

Tableau 39. Effets de la MOD sur le devenir et comportement des NMM dans les sols (adapté de Cornelis et al., 2014).

NMM	Modification de la surface	Système test	Type de MOD	Effets sur le comportement des NMM	Source
Ag	Sans et avec, revêtement PVP et GA	Billes de verre sphériques	PVP et GA	Forte concentration de MOD : diminution du dépôt à cause d'une stabilisation stérique si la surface du NMM et la surface des silices sont couvertes avec de la MOD. A concentration plus faible : un pontage.	Lin et Wiesner, 2012
Ag	Sans et avec, revêtement citrate	2 sols limoneux (à forte et faible teneur en carbone organique).	Naturelles	Tous les nano-Ag sont plus mobiles dans le sol lorsque qu'il y a moins de MOD.	Courtis <i>et al.</i> , 2012
Ag	Revêtement PVP	Colonnes saturées avec 11 types de sols	Naturelles	Corrélation négative faible entre l'efficacité de collision des nano-Ag et le contenu de carbone total.	Cornelis <i>et al.</i> , 2013
Cu	Non modifié	Colonnes de sable saturées	Acides fluviqques et acides humiques	L'ajout de MOD augmente la mobilité des nano-Cu. Si MOD > 1 mg/L : pas d'augmentation supplémentaire du transport des NMM.	Jones et Su, 2012
C ₆₀	Non modifié	Microbalance à quartz avec ou sans revêtement de silice, ou entouré d'AH	Acides humiques	L'addition d'AH autour de la silice augmente la mobilité des C ₆₀ . L'addition d'AH à la silice avec revêtement augmente la mobilité des C ₆₀ dans les sols en présence de NaCl mais pas en présence de CaCl ₂ .	Chen et Elimelech, 2008
C ₆₀	Non modifié	2 sols naturels (forte / faible teneur en MO).	Acides humiques	L'addition d'AH augmente la mobilité des C ₆₀ .	Wang <i>et al.</i> , 2010
C ₆₀ , NTC simple double couche	Non modifié ou C ₆₀ (OH) ₂₄	Billes de verre sphériques	Acides humiques	L'addition d'AH augmente la mobilité des C ₆₀ , alors qu'une mixture d'AH avec des électrolytes augmente le tassement et l'adsorption. Les ions divalents provoquent un effet plus important que les ions monovalents.	Chae <i>et al.</i> , 2012
TiO ₂ , Fe ₃ O ₄ , CuO, ZnO	Non modifié	Billes de verre sphériques	Acides humiques	L'addition de MOD augmente la mobilité des NMM. L'effet le plus important est observé pour le nano-ZnO.	Ben-Moshe <i>et al.</i> , 2010
TiO ₂	Non modifié	Colonnes saturées de 12 sols naturels différents	Naturelles	Nano-TiO ₂ est stabilisé par la MOD dans les espaces interstitiels remplis d'eau. Le transport des NMM est plus important dans les colonnes de sols saturés.	Fang <i>et al.</i> , 2009
TiO ₂	TiO ₂ avec MON et <i>E. coli</i>	Colonnes de sable saturées	Acides humiques	L'addition d'AH augmente le transport et la mobilité des nano- TiO ₂ .	Chowdhury <i>et al.</i> , 2012
TiO ₂	Non modifié	Microbalance à quartz avec revêtement de silice	Acides humiques	L'addition de AH diminue le dépôt / la rétention.	Thio <i>et al.</i> , 2011
TiO ₂	Non modifié	Colonnes de sable saturées	Acides humiques	L'addition d'AH augmente la mobilité des nano-TiO ₂ chargés positivement. Plus la concentration des AH est élevée plus la mobilité augmente à pH de 5,7. Les effets sont limités à pH9, lorsque le nano- TiO ₂ est aussi négativement chargé.	Chen <i>et al.</i> , 2012
TiO ₂	3 différents dont 1 TiO ₂ hydrophobique	Sols insaturés naturels (peu / beaucoup de carbone organique)	Naturelles	Faible mobilité des NMM. Le NMM hydrophobique a une mobilité plus importante, qui augmente avec l'augmentation de la présence de MO.	Kuhlbusch <i>et al.</i> , 2012

2.4.4.2.4 Transformation des NMM dans les sols

Avec la maturation des sols, Navarro *et al.* (2017) estiment que les fullerènes peuvent subir des transformations dans les sols. Navarro *et al.* (2016) ont montré que les fullerènes sont peu minéralisés dans les sols.

Les fullerène (C_{60}) peuvent s'oxyder et former des particules dans les sols comme le fullerol ($C_{60}(OH)_x$), ceux-ci sont fortement retenus dans les sols, comme le C_{60} . Les transformations des fullerènes pourraient être provoquées par les micro-organismes et les enzymes du sol.

La transformation photochimique des fullerènes du sol serait possible (mais non prouvée) et contrôlée par l'exposition à la lumière, la présence d'oxygène dans le sol, dépendant du type de sol. La MO et l'argile agissent en réduisant la quantité de lumière qui parvient au fullerène par rétention dans le sol et par attachement (Navarro *et al.*, 2017).

2.4.4.2.3 Mobilité des NMM dans les sols

Le devenir des NMM dans le sol dépend des caractéristiques physico-chimiques du sol, qui est un matériau très hétérogène. Les NMM peuvent être immobiles ou s'insérer dans les espaces interstitiels entre les particules du sol grâce à leur petite taille. La force de la sorption des NMM dans le sol dépend de leur taille, de leur composition chimique, des traitements de surface du NMM etc. (Kiser *et al.*, 2010).

Ben-Moshe *et al.* (2010) ont montré que les NMM peuvent être affectés par les propriétés du sol : changement de la présence des substances humiques, de la porosité, de la conductivité hydraulique et des ions, en fonction du type de NMM.

La capacité d'agrégation (homo et hétéro) et de dissolution des NMM dans les sols impacte fortement la mobilité des NMM dans les sols. En effet, l'agrégation limite le transport à cause de l'augmentation de la pression appliquée sur les espaces interstitiels du sol (Lead *et al.*, 2018) mais peut également augmenter la mobilité avec le phénomène d'exclusion de taille (Cornelis *et al.*, 2014). La dissolution permet de transport via l'eau présente dans les espaces interstitiels. Comme expliqué précédemment, la présence de MON provoque l'accumulation des espèces les moins solubles dans les parties superficielles du sol alors que les espèces les plus solubles vont avoir tendance à être mobiles plus profondément dans le sol (Lead *et al.*, 2018).

Le transport est moins important (meilleure rétention) dans les sols limoneux, avec plus d'argile, que dans les sols sablonneux. La charge surfacique et la rugosité du sol impactent la rétention et le transport des NMM. En fonction du pH et du potentiel zéta du NMM, soit la rétention soit le transport a lieu (Rawat *et al.*, 2018). Par exemple, Kim *et al.* (2012) observent que les nano-Fer de valence zéro sont retenus plus facilement sur les surfaces minérales d'argile (kaolinite) que sur les surfaces de taille similaire dans le sable (silice). Lorsque la mobilité de NMM est observée, celle-ci a lieu dans des sols pauvres en matières organiques comme dans le sable ou dans des sols sablonneux (Lead *et al.*, 2018).

L'étude du transport des NMM dans les sols a progressé notamment grâce à l'évolution des méthodes, passant de l'utilisation de phases inertes stationnaires (avec des médias comme des perles de quartz) dans des colonnes (Lecoanet *et al.*, 2004) à l'expérimentation sur les sols naturels (Cornelis *et al.*, 2012 ; 2013). Ceci a permis d'avoir une meilleure compréhension (plus réaliste) des modes de transport des NMM dans les sols. En effet, les sols naturels présentent une composition minéralogique complexe, que certains médias test simples (comme les perles de quartz) ne retranscrivent pas correctement (Wang *et al.*, 2016c).

- **La compression des espaces interstitiels**

La formation et la croissance de l'homo et l'hétéro agrégation favorise l'élimination des NMM des espaces interstitiels remplis d'eau et leur rétention dans les matrices solides par une compression physique sur ces espaces interstitiels (Rodrigues *et al.*, 2016). Cette compression est un phénomène physique qui a lieu indépendamment de la composition chimique des NMM (Cornelis *et al.*, 2014).

Cornelis *et al.* (2012) ont observé l'hétéro-agrégation de NMM avec des particules d'argile, suivie d'une compression des espaces interstitiels, provoquant la rétention des NMM dans des sols à texture fine. Lorsque le pH est en dessous de la valeur de PCZ des argiles minérales, la rétention des NMM

dans la matrice solide est augmentée, réduisant leur disponibilité aux organismes du sol. L'humus et l'hétéro-agrégation augmentent la probabilité de compression (Cornelis *et al.*, 2014).

La rétention des NMM est plus forte dans les sols à texture fine, dont les espaces interstitiels sont petits. La compression de ces espaces peut être augmentée par la présence de solides naturels organiques et inorganiques. Ces solides naturels ont une surface réactive, qui peut interagir avec les NMM (Rodrigues *et al.*, 2016).

- **Exclusion de taille**

Les colloïdes larges ou les agrégats de colloïdes avec des NMM qui sont exclus des petits espaces interstitiels sont transportés dans les espaces plus larges. Cette **exclusion de taille** est un mécanisme suggéré pour les NMM si l'accès entre agrégats n'est pas possible.

Cette exclusion est plus développée dans les sols où les espaces interstitiels sont des macropores. Les sols sont souvent insaturés. Les macropores sont les premiers non remplis d'eau, dans ce cas le transport via la phase aqueuse dans les sols insaturés est limité aux espaces interstitiels très petits et tortueux. Les NMM ne sont pas seulement retenus dans les interfaces solide-liquide des sols insaturés mais également aux interfaces liquide-air et air-solides, ce qui réduit significativement la mobilité de la plupart des NMM (Cornelis *et al.*, 2014).

Ces sols insaturés impliquent qu'une phase gazeuse soit également présente dans les espaces interstitiels, ce qui introduit des mécanismes supplémentaires de rétention et de transport comme l'attachement à l'interface air-eau et la compression de l'eau (Wang *et al.*, 2016c). Les NMM peuvent également être retenus dans les sites d'interface entre les 3 phases (solide-eau-air) dans des conditions insaturées. Le transport dans les sols insaturés est plus complexe que dans les sols saturés. Les études montrent que la rétention dans les media poreux est plus importante lorsque la présence d'eau dans le sol est moins importante. En effet, Liu *et al.* (2013) Zhang *et al.* (2012) et Chen *et al.* (2008) ont montré que la rétention des C₆₀, des oxydes de graphène, et des nano-TiO₂ respectivement dans les sols insaturés est plus importante.

Une quantité d'eau moins importante ne garantit toutefois pas forcément une forte rétention des NMM dans les médias poreux. Tian *et al.* (2011) ont montré que les NTC sont fortement mobiles dans les sols saturés et insaturés, sauf dans des conditions d'humidité extrêmement faible. Ils attribuent la mobilité des NTC multicouches dans des conditions de sol insaturé à l'absence d'attachement aux surfaces air-eau. Mekonen *et al.* (2013) montrent également que la mobilité des NTC multicouches ne dépend pas de la présence d'eau dans le sol.

Le schéma de la Figure 58 présente les mécanismes de rétention des NMM dans les sols insaturés (Wang *et al.*, 2016c).

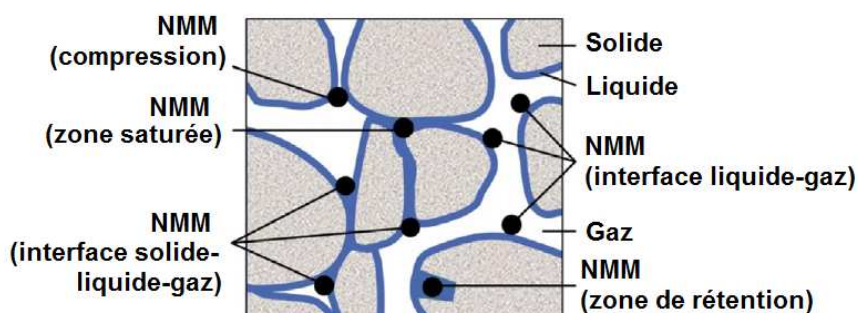


Figure 58. Schéma de la rétention des NMM dans les sols insaturés (adapté de Wang *et al.*, 2016c).

- **Le dépôt / la rétention des NMM dans les sols**

La rétention dans les sols est toujours plus importante dans les sols naturels que dans les sols homogènes et plus importante dans le cas des colloïdes plus larges dans des conditions similaires. Les NMM chargés négativement se déposent favorablement sur des petits sites d'argile ou avec les oxydes d'aluminium et de fer, alors que les colloïdes naturels chargés négativement, plus grands, rencontrent des surfaces plus larges souvent chargées négativement. Les NMM les plus petits sont

plus sujets à la rétention car ils peuvent facilement se loger dans les petits espaces laissés par les particules précédentes, alors que les particules plus larges sont bloquées, ce qui rend le dépôt moins probable (Cornelis *et al.*, 2014).

L'efficacité de collision est la probabilité qu'un NMM ou un colloïde qui s'approche d'une paroi soit attaché par diffusion brownienne ou par interception directe ou par sédimentation gravitationnelle aussi appelé dépôt ou rétention (Cornelis *et al.*, 2014). Le mouvement brownien est plus intense pour les particules de petites tailles comme les NMM. L'interception a lieu quand une partie du NMM ou du colloïde rencontre la paroi. La sédimentation gravitationnelle a lieu avec des particules plus lares ou des agrégats plus grands que 1 μm (Cornelis *et al.*, 2014). La collision augmente la taille des NMM et forme des agglomérats (Pachapur *et al.*, 2016).

Cette efficacité de collision dépend des interactions électrostatiques entre la particule déposée et la surface. Le dépôt est favorable quand la barrière répulsive est faible ou inexistante. Ceci est le cas pour les NMM hydrophiliques lorsque la force ionique est proche de la constante de dépôt critique (caractéristique d'une combinaison d'une particule et une surface). Le dépôt est favorable également si les surfaces ont une charge opposée. Dans le cas des NMM carbonés, les interactions hydrophobiques fortes sont favorables à la dépôt (Cornelis *et al.*, 2014).

Le dépôt des NMM a lieu via l'agrégation irréversible ou l'agglomération réversible (Pachapur *et al.*, 2016). Le dépôt serait un phénomène d'importance similaire à l'homo- et l'hétéro-agrégation (Cornelis *et al.*, 2014).

Les MON contribuent également à la rétention des NMM métalliques et leurs agrégats dans la matrice du sol par attraction électrostatique et échange de ligands. La force de cette capacité de rétention dépend de la charge surfacique des NMM comme sur les composés organiques des AH et AF, comme évoqué précédemment (Rodrigues *et al.*, 2016).

La présence de revêtement sur les NMM peut modifier la mobilité des NMM dans les sols. En effet, Hoppe *et al.* (2016) montrent que les nano-Ag ne sont pas totalement retenus dans les sols lorsqu'ils sont stabilisés grâce au revêtement. De même Han *et al.* (2017) montrent que les revêtements organiques stabilisateurs des NTC augmentent leur mobilité dans le sable.

Nano-ZnO

Barton *et al.* (2015) ont modélisé le devenir des NMM dans le sol après épandage des boues les contenant. Leur modèle a pour but de réaliser un bilan massique afin de prédire la quantité de NMM associés avec les biosolides. Les auteurs reportent qu'une fraction très petite (1 %) des nano-ZnO pourrait potentiellement être lixiviée. Barton *et al.* (2015) considèrent donc que les nano-ZnO ont une mobilité limitée dans les sols. Ceci est confirmé par Zhao *et al.*, (2012) qui montrent qu'à plusieurs valeurs de forces ioniques du sol, les nano-ZnO ne sont pas mobiles (Zhao *et al.*, 2012)

La rétention maximum des nano-ZnO dans les sols est estimée inférieure aux concentrations du milieu de base. Cela suggère que la charge de Zn par les nano-ZnO est insignifiante comparée aux concentrations initiales (Barton *et al.*, 2014).

Les différences d'impact entre les Zn présents naturellement et ceux sous forme de NMM ne sont pas actuellement connues (Barton *et al.*, 2014).

Les matrices aqueuses complexes situées dans les espaces interstitiels du sol peuvent contribuer à la stabilisation des nano-ZnO lorsque la force ionique est forte. Ceci provoque une augmentation de l'agrégation et de la sédimentation des nano-ZnO (Zhou *et al.*, 2015).

Nano-FeOx

Les nano-FeOx sont considérés comme peu mobiles, et restent là où ils ont été appliqués, dans les sols à cause de la faible solubilité des nano-FeOx et leur préférence pour l'adhésion aux particules du sol.

Ag

Colman *et al.* (2013) reportent que la majorité de l'argent, qu'il soit sous forme de NMM ou sous forme de sel de nitrate, appliqué aux sols via les boues, se retrouve dans la partie supérieure des sols, c'est-

à-dire entre 0 et 1 cm de profondeur. De plus, les concentrations mesurées décroissent avec l'augmentation de la profondeur. Les nano-Ag seraient donc peu mobiles.

Wang *et al.* (2015) indiquent que la mobilité des nano-Ag avec revêtement PVP augmente avec le pH, la capacité d'échange ionique et le contenu de MO dans le sol, alors que la présence d'oxyde de fer, de calcium et de potassium diminue cette mobilité.

La rétention des nano-Ag est plus importante (supérieure à 85 %) via hétéro-agrégation avec les minéraux sauf pour la silice et la rétention tend à augmenter avec les minéraux dans l'ordre : ferrihydrite, smectite, illite, kaolinite, goethite and allophane. La rétention des nano-Ag augmente avec la diminution du pH car l'homo et l'hétéro-agrégation ont lieu. Hoppe *et al.* (2016) ont montré que les minéraux de fer et d'argile ont un potentiel de rétention des nano-Ag dans certaines conditions de pH, même si la rétention n'est pas totale (Hoppe *et al.*, 2016).

NTC et fullerènes

Les NTC sont retenus dans les sols à cause de leur fort rapport hauteur/largeur, provoquant une compression. Les fullerènes sont également retenus dans les sols, à cause des interactions avec la MON, de l'absence d'espèces qui stabilisent les C₆₀ dans les phases aqueuses où ils pourraient être transférés (Navarro *et al.*, 2013). Navarro *et al.* (2015 ; 2017) montrent que les fullerènes sont généralement bien retenus dans les sols, principalement grâce à la présence de carbone organique. Les biosolides qui sont riches en carbone organique et en argile peuvent augmenter la rétention des C₆₀ dans les sols (Navarro *et al.*, 2017). La mobilité des fullerènes est limitée dans la plupart des sols naturels et la quantité de C₆₀ retenu dans la phase fixe augmente grâce à la séquestration physico-chimique et à la transformation de C₆₀ par les micro-organismes (Navarro *et al.*, 2017).

Nano-TiO₂

Des nano-TiO₂ ont été identifiés dans les premiers 30 cm du sol d'une surface agricole, sur laquelle est appliqué des biosolides sur le long terme (Yang *et al.*, 2014).

Le transport des nano-TiO₂ a été étudié dans les sols homogènes saturés collectés dans différentes régions du monde, dans des colonnes. La distance de transport des nano-TiO₂ varie entre 41,3 et 370 cm, suggérant que le transport jusqu'aux eaux souterraines est possible (Fang *et al.*, 2009).

Dans des sols riches en MO, Khan *et al.* (2016) montrent que les nano-TiO₂ sont transportés efficacement : entre 51 et 91 % de mobilité.

Tableau 40. Tests de rétention et de mobilité des NMM dans les sols (adapté de Cornelis *et al.*, 2014 et complété).

NMM	Type de test	Principales tendances	Source
Ag avec revêtement PVP – 40 nm	Rétention de 16 sols	La rétention des NMM augmente avec le contenu d'argile granulométrique	Cornelis <i>et al.</i> , 2013
Ag avec revêtement PVP – 40 nm	Colonnes saturées de 11 sols	La rétention des NMM est plus élevée avec une forte teneur en oxalate d'aluminium extractible et une teneur en carbone organique faible	Cornelis <i>et al.</i> , 2013
Ag avec revêtement citrate – 30 nm	Colonnes saturées de 3 mélanges de fraction de sols saturés et de sable	La rétention des NMM augmente avec la fraction d'argile granulométrique, réduit avec l'addition d'acide humique ou la pré-lessivage de chlorures	Sagee <i>et al.</i> , 2012
Ag sans et avec revêtement citrate – 19 nm / 5 nm	Sols agricoles naturels insaturés riches en minéraux et en contenu organique	Mobilité plus importante pour tous les types d'argent dans les sols minéraux. Le revêtement citrate montre une plus grande mobilité mais la fraction bioaccessible des Ag sans revêtement.	Coutris <i>et al.</i> , 2012
Ag stabilisés stériquement et	Sols avec plusieurs types	La rétention augmente avec l'acidité. La rétention est cependant incomplète à cause du revêtement	Hoppe <i>et al.</i> ,

NMM	Type de test	Principales tendances	Source
fonctionnellement	de minéraux (ferrihydrite, smectite, illite, kaolinite, goethite silice et allophane)	qui procure stabilité et donc mobilité aux nano-Ag.	2016
Ag revêtement polymère	Colonnes avec un média saturé	Augmentation de la rétention lors de l'augmentation de la force ionique. Interactions augmentée lors de la présence de Ca ²⁺ (le cation sert de lien entre l'argile et le NMM).	Adrian <i>et al.</i> , 2018
Al sans revêtement – 50, 80 et 120 nm	Colonnes saturées de sols limoneux et sablonneux	Rétention des NMM plus importante dans les sols limoneux et plus importante pour les particules chargées positivement. Diminution de la rétention lors de l'addition de phosphate.	Darlington <i>et al.</i> , 2009
Al ₂ O ₃ , TiO ₂ et SiO ₂	Colonnes saturées de sables, de craie et de grains de dolomite	Les nano-Al ₂ O ₃ et nano-TiO ₂ sont transportés facilement à travers la craie et le média de dolomite poreux. Le sable transporte moins facilement les NMM. La mobilité dans un média poreux dépend de la charge surfacique et de la rugosité et du dépôt des NMM.	Bayat <i>et al.</i> , 2015
ZnO sans et avec revêtement citrate – 10 nm	Colonnes saturées de sol sablonneux et sablonneux-limoneux	Rétention des NMM plus importante dans les sols limoneux et plus importante lorsque la salinité augmente. Les nano-ZnO avec revêtement de citrate ont une mobilité plus importante que les nano-ZnO sans revêtement.	Zhao <i>et al.</i> , 2012
Boîtes quantiques de CdSe – revêtements d'acide polyacrilique 5 nm – et boîtes quantiques CdTe avec revêtement octadécylamine 9 nm	Sable homogène saturé Sable limoneux	Rétention des NMM plus importante dans les sables limoneux et augmentation de la rétention avec l'augmentation de la salinité. Les différents revêtements interagissent différemment avec les composants du sol dans le sable limoneux.	Quevedo and Tufenkji, 2012
C ₆₀ – sans revêtement	Colonnes saturées avec du sol sablonneux et du sable	Rétention des NMM est plus importante dans les sols sablonneux que dans le sable. Augmentation de la rétention avec l'augmentation de la salinité.	Zhang <i>et al.</i> , 2012
C ₆₀ – sans revêtement	Colonnes saturées avec 2 sols	Rétention des NMM augmente avec l'argile granulométrique et le contenu en matière organique – diminution de la rétention avec l'addition d'acides humiques dissouts.	Wang <i>et al.</i> , 2010
Oxydes de Graphène	Colonnes saturées et insaturées avec sable	L'augmentation de la force ionique augmente la rétention des oxydes de graphène. La quantité d'eau joue également un rôle dans la rétention. Les OG ne s'attachent pas à l'interface air-eau.	Liu <i>et al.</i> , 2013
NTC – revêtement carboxyle	Colonnes saturées de sol sablonneux-limoneux	Augmentation de la rétention des NMM avec l'augmentation de la salinité. Augmentation de la compression.	Jaisi and Elimelech, 2009
NTC multicouches revêtement de méthylcellulose et d'amidon	Colonnes saturées de sable	Augmentation du transport lorsque les NMM sont avec le revêtement. Le revêtement de méthylcellulose réduit plus fortement le dépôt.	Han <i>et al.</i> , 2017
TiO ₂ and Sb ₂ O ₃	Sols naturels de zone humide	Les NMM chargés négativement sont plus transportés. Le transport se fait via les espaces interstitiels remplis d'eau.	Duester <i>et al.</i> ,

NMM	Type de test	Principales tendances	Source
			2011
TiO ₂ avec et sans revêtement	Colonnes saturées de 3 types de sols naturels	Les NMM chargés positivement montrent une rétention plus importante que les NMM sans revêtement. Seulement les agglomérats isolés sont transportés. Pas de corrélation claire entre le pH et la teneur en argile et la mobilité des NMM.	Kuhlbusch <i>et al.</i> , 2012
TiO ₂	Colonnes saturées de 3 sols naturels différents	Les NMM chargés positivement sont plus retenus dans les sols. Seulement les agglomérats isolés sont transportés.	Nickel <i>et al.</i> , 2013
TiO ₂	Colonnes de différents sols.	Le nano-TiO ₂ est transporté efficacement avec la présence de MOD et si la force ionique est faible. Les NMM peuvent rester retenu dans le sol dans MOD. La distance estimée varie de 45,03 à 625,86 cm en fonction des conditions (MOD et pH).	Khan et Sengül, 2016
TiO ₂	Colonnes de différents sols avec 3 types de tensioactifs.	Rétention augmentée en présence des 3 tensioactifs (Triton X-100 (TX-100), sulfonate de sodium dodecylbenzène (SDBS) et bromide cationique cetyl triméthylammonium (CTAB)) - Cette diminution de la mobilité est amplifiée lorsque la force ionique augmente en présence de TX-100 et CTAB. Mobilité augmentée lorsque la force ionique augmente en présence de SDBS.	Sun <i>et al.</i> , 2015
TiO ₂ sans revêtement – 35 nm	Colonnes saturées de 12 sols saturés empilés.	La rétention des NMM augmente avec l'augmentation du contenu d'argile et la salinité	Fang <i>et al.</i> , 2009
CeO ₂	Sable et Kaoline	Les nano-CeO ₂ chargés positivement s'attachent plus aux kaolines et sont donc mieux retenus dans le sol que les nano-CeO ₂ chargés négativement qui s'attachent difficilement au sable.	Zhang <i>et al.</i> , 2018
CeO ₂ sans revêtement – 130 nm	Rétention de 16 sols	La rétention des NMM augmente avec le contenu en argile et diminue avec l'augmentation des concentrations de phosphate dissout.	Cornelis <i>et al.</i> , 2011

2.4.4.2.8 Impact des NMM sur les sols

Les NMM peuvent affecter la compression du sol et la force qui s'appliquent sur les agrégats. Lors de leur expérience, Bayat *et al.* (2018) ont étudié ces paramètres en présence de nano-Fe₃O₄ et nano-MgO à respectivement 0, 1, 3 et 5 % de masse sèche. Ils observent que la densité du sol augmente de 0,02 à 0,04 g/cm³ avec l'augmentation du niveau de fer mais la densité diminue de 0,02 et 0,08 g/cm³ avec augmentation de la quantité de Mg. La résistance à la traction des sols est également modifiée par la présence des NMM (Bayat *et al.*, 2018).

2.4.4.2.9 Conclusion

Malgré les avancées réalisées en termes de développement des recherches sur le comportement et le devenir des NMM dans les sols, il reste encore de nombreuses lacunes. Ceci est dû au manque de capacité analytique, de modélisation, de réalisation d'études sur le terrain, à cause de la complexité des phénomènes qui ont lieu dans le sol. Une des plus grandes lacunes est le manque de données sur les concentrations de NMM dans les sols (Cornelis *et al.*, 2014).

La mobilité des NMM dans les sols dépend des caractéristiques physico-chimiques du sol et des NMM. En général, la présence d'argile et/ou une humidité faible (Wang *et al.*, 2016c) augmente la rétention des NMM. Le phénomène d'agrégation (homo et hétéro) dépend du pH et de la force ionique des sols, ainsi que de la présence ou pas de revêtements stabilisateurs des NMM. La MOD modifie les propriétés des NMM notamment la charge surfacique en étant adsorbée à leur surface. Elle modifie donc les comportements des NMM. Les NMM peuvent également interagir avec d'autres polluants organiques ou inorganiques du sol et favoriser ou non leur mobilité dans les sols.

Il existe des effets spécifiques aux NMM par rapport aux particules plus larges de la même espèce ou aux particules sous forme ionique, notamment en termes de devenir, de biodisponibilité, et de toxicité. Ce n'est néanmoins pas consistant pour toutes les espèces de NMM et tous les processus (Lead *et al.*, 2018).

L'accumulation dans le sol des NMM sur le long terme peut présenter un risque de pollution des eaux souterraines sur le long terme (Rajput *et al.*, 2018) par transfert dans les eaux intersitiales, qui avec le temps ruissellent aux réservoirs d'eaux souterraines.

La figure ci-dessous résume les mécanismes principaux des NMM dans les sols ainsi que les paramètres d'influence (Rawat *et al.*, 2018).

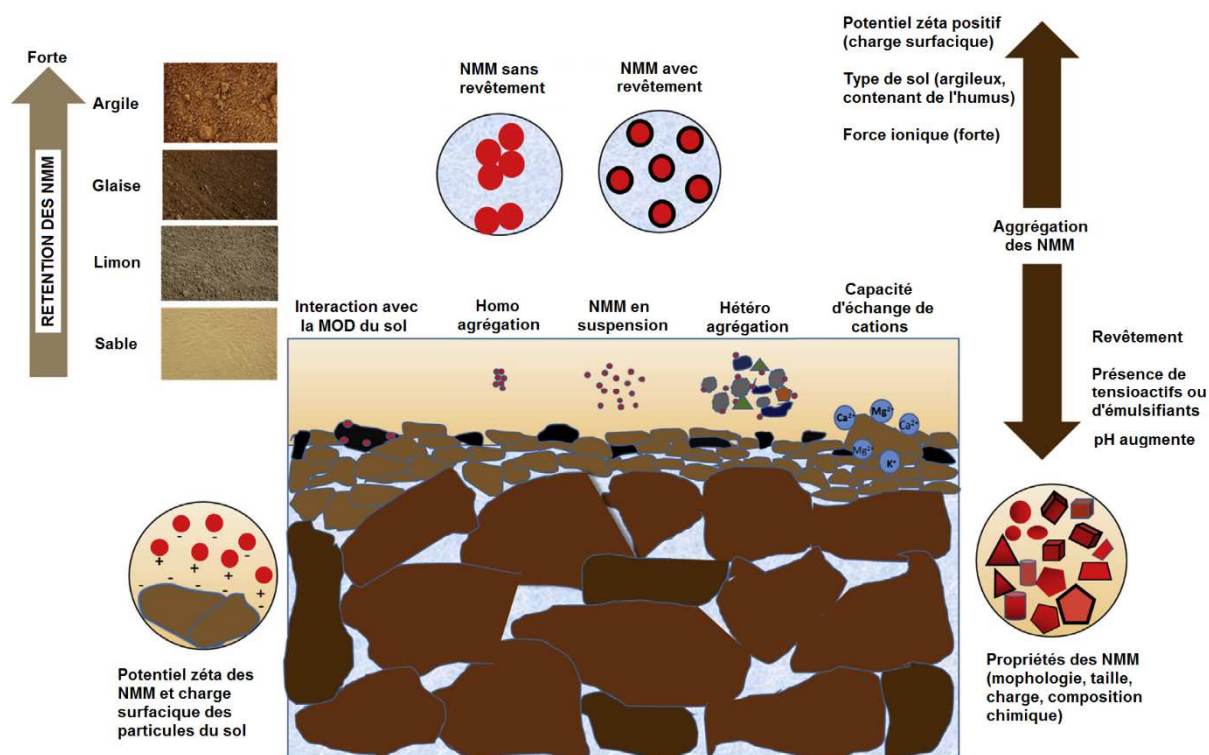


Figure 59. Mécanismes des NMM dans le sol et les facteurs d'influence de leur comportement (Rawat *et al.*, 2018).

2.4.4.3 Impact des NMM sur le vivant

Les études sur l'impact (toxicité et biodisponibilité) des NMM sur les organismes du sol sont plus fréquentes depuis les 10 dernières années. Cependant, ces études restent moins courantes que celles sur les organismes aquatiques. Les expériences sur les organismes terrestres sont principalement faites dans des conditions artificielles d'exposition comme les cultures hydroponiques (Lead *et al.*, 2018). Dans ce paragraphe sont évoqués les impacts des NMM, issus des boues de STEP et transférés dans le sol, sur la faune et la flore du sol.

La faune du sol est composée d'une grande diversité d'être vivants. A la base, se trouvent les micro-organismes qui colonisent les matières végétales mortes, fabriquant ainsi de l'humus et libérant les éléments nutritifs (azote, phosphore, carbone, etc.). L'impact des NMM sur ces micro-organismes est évoqué dans le paragraphe 2.4.4.3.1 Impact des NMM sur les micro-organismes du sol. Ensuite les décomposeurs primaires, principalement les vers de terre et gastéropodes, se nourrissent de matières végétales mortes. Les décomposeurs secondaires (collembolles, acariens, etc.) vont se nourrir de matières préalablement décomposées, de particules d'humus et d'excréments de micro-organismes. Parmi les êtres vivants du sol, sont également présents les prédateurs, qui se nourrissent des animaux vivants. Les conséquences de l'exposition aux NMM via l'épandage sont évoquées dans le paragraphe 2.4.4.3.2 Impact des NMM des boues des STEP sur les invertébrés. Dans le cadre de cette étude, les impacts des NMM liés à l'épandage des boues sur la faune se limitent à ces êtres vivants composants la faune du sol. Ces différentes espèces sont interdépendantes.

La flore référencée dans la littérature, dans le cadre de ce présent rapport, est essentiellement constituée de plantes destinées à la culture et à la consommation. Les études réalisées sur l'impact des NMM sur les plantes sont présentées au paragraphe 2.4.4.3.3 Impact des NMM des boues sur les plantes dans le cadre d'un épandage.

2.4.4.3.1 Impact des NMM sur les micro-organismes du sol

Les micro-organismes du sol c'est-à-dire les champignons, les bactéries et les archaea, tirent leur énergie des composés organiques et inorganiques du sol. Leur rôle est primordial dans le sol : en décomposant la MO, ils permettent de fixer l'azote atmosphérique, de fournir les minéraux. Ils peuvent également s'attaquer aux organismes vivants pathogènes et parasites pour certains décomposeurs primaires et secondaires. Ces micro-organismes sont une source de nourriture pour de nombreux animaux du sol. Les champignons sont les premiers colonisateurs des feuilles mortes et permettent de minéraliser notamment le carbone dans le sol (McKee et Filser, 2016).

Les champignons mycorhiziens peuvent établir une association symbiotique avec le système racinaire. Cette symbiose permet de stimuler la croissance végétale. Les filaments fongiques forment un réseau autour de la racine ou pénètrent les cellules des racines. Les filaments fongiques ont une grande surface qui absorbe les minéraux et l'eau du sol en plus grande quantité que les racines. Le champignon fournit à la plante ses minéraux et l'eau et en retour, les racines fournissent les sucres et les composés azotés au champignon.

L'exposition des micro-organismes aux NMM notamment métalliques serait un risque étant donnée la fonction antibactérienne de certains NMM comme le nano-Ag ou le nano-Cu (McKee et Filser, 2016).

L'état actuel des recherches suggère que les NMM provoquent de nombreux effets néfastes et toxiques pour les micro-organismes (Part *et al.*, 2018). Des réductions importantes de la communauté microbienne des sols traités avec des biosolides contenant des NMM ont été reportées par plusieurs études. Les effets pourraient être plus importants par rapport aux sols traités avec des boues contenant les équivalents des formes dissoutes et macro (Chen *et al.*, 2015 ; Judy *et al.*, 2015). D'autres auteurs considèrent cependant que la réponse de la population microbienne des sols à la suite de l'exposition à certains NMM métalliques et aux sels métalliques (Zn et Ag) est très similaire, la taille des particules n'augmentant pas leur toxicité (Durenkamp *et al.*, 2016).

Dimkpa *et al.* (2014) reportent des perturbations de la population microbienne en présence de nano-CuO, nano-ZnO, nano-CeO₂, nano-Fe₃O₄, nano-SnO₂ et nano-Ag. Simonin et Richaume (2015) arrivent à des conclusions similaires pour le nano-Ag, le nano-CuO et nano-ZnO mais contrastées pour le nano-Fe₃O₄. Ils reportent en plus les effets négatifs des nano-Fe de valence zéro et les nano-TiO₂ dans certains types de sol.

L'impact sur les micro-organismes peut provoquer une diminution de leur fonction au sein de l'écosystème : par exemple Pradhan *et al.* (2011) ont montré que l'exposition aux nano-CuO et au nano-Ag provoque une diminution du taux de décomposition des feuilles par une diminution des microbes décomposant ces feuilles. Rashid *et al.* (2017) ont montré qu'une exposition aux nano-ZnO (1 000 mg/kg) provoque une diminution de l'efficacité de la minéralisation du carbone et de l'azote de 130 et 122 % respectivement.

La première partie ci-après présente les interactions et les modes d'assimilation des NMM par les micro-organismes du sol, le deuxième paragraphe détaille les mécanismes de toxicité des NMM sur les micro-organismes, le dernier paragraphe relate les impacts sur l'abondance, la structure et la diversité, et l'activité des communautés microbiennes du sol.

Étant donnée la grande diversité de micro-organismes existants dans le sol et de la multitude de NMM qui se déversent dans les sols, les données répertoriées ci-dessous présentent uniquement un aperçu des conséquences que peuvent avoir certains NMM sur certains types de micro-organismes. Il est néanmoins difficile de définir un mécanisme global et de généraliser les résultats, obtenus dans des conditions opératoires spécifiques.

2.4.4.3.1.1 Interaction des NMM avec les micro-organismes et assimilation des NMM

Bactéries

À cause de leur surface chargée négativement, certaines bactéries sont d'excellents sites de sorption pour les NMM (McKee et Filser, 2016). Par exemple, les bactéries à Gram négatif *E. Coli* tendent à s'associer avec les C₆₀, à cause des propriétés de leurs membranes cellulaires (Part *et al.*, 2018). L'interaction des bactéries à gram négatifs ou positifs varie en fonction du type de NMM.

Priester *et al.* (2009) et Werlin *et al.*, (2011) ont montré que la bactérie *Pseudomonas aeruginosa* peut assimiler des boîtes quantiques (BQ) de Cadmium sélénite (BQ-CdSe) contenues dans le média contenant 75 mg/l de BQ-CdSe.

Aucune internalisation ou sorption sur les membranes cellulaires n'a été détectée lors de l'étude de l'impact du nano-Ag et nano-Ag sulfuré sur le micro-organisme du sol *Bactillus Subtilis* (Eymard-Verlain *et al.*, 2018). Ils suggèrent cependant que les micro-organismes participent à la sulfuration des nano-Ag dans un système aérobique comme les sols insaturés, ce qui affecte la biodisponibilité de l'Ag. Ils observent que le sécrétome, molécule sécrétée par *B. subtilis*, provoque une sulfuration partielle ce qui provoque la formation d'une structure noyau/enveloppe Ag-Ag₂S (Eymard-Verlain *et al.*, 2018).

Peu d'études sont référencées sur l'assimilation directe et la bioaccumulation des NMM par les bactéries. Ceci pourrait être dû à une focalisation des recherches sur les effets antimicrobiens des NMM et sur le fait que la plupart des bactéries ont un cycle de vie relativement court et sont donc individuellement exposées pendant une courte période et ont de forts taux de mutation, qui leur permettent une adaptation rapide (McKee et Filser, 2016).

L'assimilation des NMM par les micro-organismes dépend du pH et du taux de dissolution des NMM (Pachapur *et al.*, 2016).

Champignons

Le champignon de sol *Penicillium solitum* peut accumuler les BQ-CdSe associées avec des acides aminés. Sans ces acides aminés, aucune assimilation n'a été observée (Whiteside *et al.*, 2009).

De nombreux champignons peuvent accumuler des métaux (comme l'Ag, le Cd, le Fe, Zn etc.). L'accumulation des NMM métalliques dans les champignons pourrait donc être possible mais les recherches sur le sujet sont rares (McKee et Filser, 2016).

2.4.4.3.1.2 Mécanismes de toxicités des NMM sur les micro-organismes

Certains NMM ont des activités antimicrobiennes, à cause de leurs propriétés spécifiques à leur taille. Plusieurs analyses bibliographiques reportent les effets toxiques des NMM sur les micro-organismes du sol. Toutes s'accordent à mettre en avant que les effets dépendent des caractéristiques du NMM (taille, revêtement, etc.) et de l'état dans lequel le NMM se trouve (aggloméré, dissout, etc.) (McKee et Filser, 2016). Il est donc difficile d'extrapoler les résultats d'une étude réalisée avec un type particulier de NMM dans une configuration spécifique avec un revêtement stabilisant variant.

La toxicité sur les micro-organismes dépend du mode d'assimilation par la cellule (Pachapur *et al.*, 2016). Les études toxicologiques sur les microbes suggèrent qu'il existe plusieurs mécanismes de toxicité des NMM :

- la sorption à la surface d'une cellule et son assimilation ;

La membrane cellulaire est un site accessible pour les NMM. Une fois les NMM à la surface de la membrane cellulaire, ils y pénètrent s'ils sont inférieurs à 50 nm environ. La taille du NMM impacte l'interaction avec la surface. Plus le NMM est petit, plus de NMM sont exposés à la surface et donc plus peuvent interagir avec les cellules bactériennes. Les NMM peuvent provoquer des dommages physiques et chimiques aux membranes cellulaires. L'interaction physique peut altérer la structure et les fonctions des protéines (Mohanty *et al.*, 2014).

- la dissolution des NMM provoquant le rejet d'ions toxiques ;

Les NMM dissouts dans le sol sont directement absorbés par plusieurs micro-organismes. Une fois à l'intérieur ils affectent la conductivité du cytoplasme de la cellule (Samanta et Mandal, 2017).

- la translocation à des organes cibles, l'oxydation des composants cellulaires et la génération d'espèces réactives dérivés de l'oxygène (DRO) (Part *et al.*, 2018) ;

Les impacts indirects proviennent de la production de DRO par les NMM, qui oxydent les composants de la membrane cellulaire et provoquent sa perméabilité. Les NMM capables de pénétrer la membrane cellulaire provoquent des perturbations aux protéines et au noyau. La production de DRO à l'intérieur de la cellule peut également provoquer des dommages au niveau de l'ADN (Mohanty *et al.*, 2014).

- l'assimilation via endocytose et la phagocytose (Pachapur *et al.*, 2016).

Ces mécanismes sont schématisés dans la Figure 60.

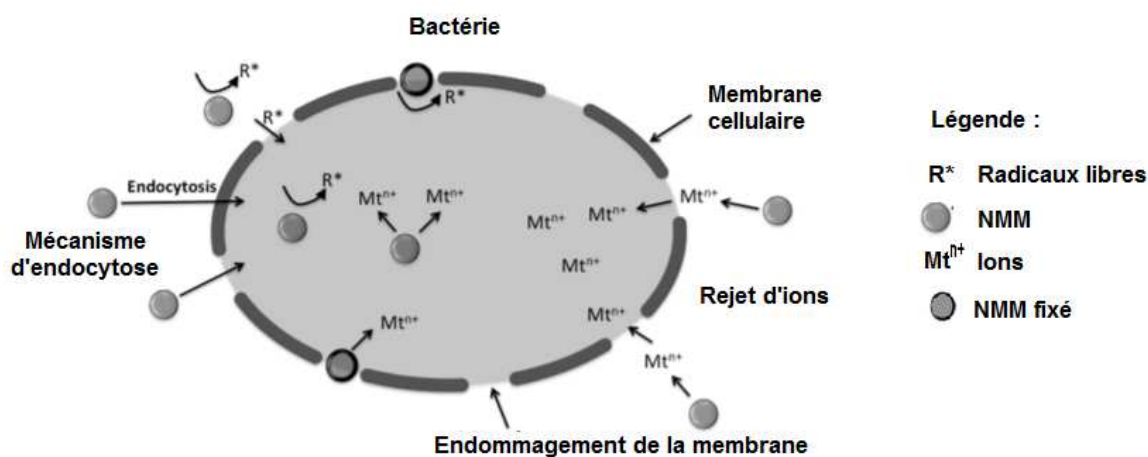


Figure 60. Mécanismes de toxicité des NMM sur les bactéries (Samanta et Mandal, 2017).

Les mécanismes de toxicité et liés à l'activité antibactérienne ne sont pas encore totalement établis (McKee et Filser, 2016).

Nano-Ag et sa forme sulfuré

Même si les nano-Ag sont totalement sulfurés avant le passage dans les STEP (lors du passage dans les conduites d'évacuation par exemple), ils demeurent biodisponibles aux micro-organismes dans les boues (Schlich *et al.*, 2018). La toxicité pourrait être due au rejet d'ions car les Ag₂S formés ne seraient pas totalement sous forme cristalline et donc plus solubles (Kraas *et al.*, 2017 ; Schlich *et al.*, 2018).

Les nano-Ag₂S dans les boues provoquent entre 40 et 55 % d'inhibition de l'activité enzymatique à partir de 60 jours dans le sol (Schlich *et al.*, 2018).

De plus, les nano-Ag s'oxydent et sont sulfurés dans le sol (Shah *et al.*, 2014). Ces transformations s'accompagnent par des changements de la communauté bactérienne en fonction du temps et seraient une réponse au changement d'état chimique de l'argent (Shah *et al.*, 2014). Cette réduction de la biomasse microbienne et les changements dans l'activité microbienne seraient probablement dus au rejet d'ion argent issus de nano-Ag partiellement sulfurés (Colman *et al.*, 2013).

Les effets du nano-Ag dans les boues se déclarent avec un délai plus long (au bout de 100 et 140 jours) que si les nano-Ag sont appliqués directement dans le sol. Les effets sont du même ordre de grandeur (Schlich *et al.*, 2013 et 2018). Le délai avec lequel les effets apparaissent est dû à la sorption des nano-Ag dans les boues et au rejet lent des ions argent quand les boues se dégradent lentement.

Dans les boues de STEP méthanisées et dans les boues déshydratées, les NMM à base d'Ag impactent de manière identique l'activité des bactéries oxydantes de l'ammonium.

Il existe encore des controverses concernant la détoxification réelle des nano-Ag par la sulfuration, la stabilité sur le long terme du Ag₂S et la fraction de Ag₂S non stable, étant donné que certaines études indiquent que même les nano-Ag sulfurés peuvent provoquer des effets toxiques (Schlich *et al.*, 2018).

Bien que les différentes formes des nanomatériaux d'argent sulfurés soient considérées comme faiblement solubles et peu biodisponibles, des effets toxiques ont été observés sur les micro-organismes du sol, notamment sur les bactéries oxydantes de l'ammonium (Kraas *et al.*, 2017), quel que soit le traitement subi par les boues (déshydratation et/ou méthanisation) (Schlich *et al.*, 2018).

Nano-Cu

Le rejet d'ion Cu des nano-Cu est considéré par Lofts *et al.* (2013) comme la cause de la mort des bactéries (à la fois pathogènes et bénéfiques). De plus, les nano-CuO sont toxiques pour les bactéries du sol. Concha-Guerrero *et al.* (2014) ont observé la formation de cavités, de trous, de dégradation de la membrane, d'aspérités et de lyse dans les cellules des bactéries du sol isolées.

La toxicité des NMM dépend du type de NMM, de sa concentration, de son revêtement, du type de sol auquel il est appliqué, du type de boues dans lequel il est incorporé et également du type de micro-organismes. Ainsi, les résultats des études sur les effets des NMM sur les bactéries à gram positifs et négatifs sont contrastés : Pawlett *et al.* (2013) ont reporté des effets bactéricides du nano-Fer de valence zéro sur les bactéries à Gram positif dans le sol, alors que les nano-Ag ont un effet plus important sur les bactéries à gram positif que à gram négatif et les nano-Cu affectent les deux types (McKee et Filser, 2016).

La grande diversité de micro-organismes dans le sol rend difficile, voire impossible, la généralisation des impacts des NMM sur les micro-organismes du sol. La connaissance des mécanismes de toxicité des NMM sur les champignons et les archaea est très limitée (McKee et Filser, 2016).

2.4.4.3.1.3 Impact des NMM sur l'abondance, la diversité et la structure de la communauté des micro-organismes

La majorité des études sur les activités antimicrobiennes des NMM ont été réalisées à l'échelle d'une cellule et à l'échelle d'une population spécifique. Il est cependant important de comprendre l'influence des NMM à l'échelle des communautés microbiennes du sol. En effet, les NMM peuvent impacter la communauté bactérienne du sol (Ben-Moshe *et al.*, 2013), en termes de structure, d'activité et d'abondance (Kumar *et al.*, 2011).

La quantification de la **perte de la biomasse microbienne** est un indicateur de la pollution du sol et peut être utilisé comme un indicateur de perte d'abondance de la communauté microbienne à cause des NMM dans le sol. Cette mesure permet de déterminer la perte totale de biomasse en y incluant les bactéries, les champignons et les archaea ainsi que l'abondance de certains groupes spécifiques de micro-organismes (Simonin et Richaume, 2015). La diminution de la biomasse et/ou l'abondance microbienne est attestée : pour 3 NMM différents (nano-Cu, nano-Ag et nano-Si) à 220 mg/kg après 6 mois (Kumar *et al.*, 2011) ; à forte concentration de nano-Fe₃O₄ (Jiling *et al.*, 2016), ; en présence de nano-TiO₂ dans 6 types de sol (Simonin *et al.*, 2014). Les nano-Fe₂O₃ et de nano-Fe₃O₄ n'ont pas d'effet sur la biomasse ou l'abondance à certaines concentrations (Vittori Antisari *et al.*, 2013 ; He *et al.*, 2011)

La **diversité microbienne** peut être décrite en termes de : la **variabilité génétique** au sein des taxons (espèce par exemple) et le **nombre** (richesse) et l'**abondance** relative des taxons et des groupes fonctionnels dans les communautés. Déterminer l'impact des NMM sur la diversité microbienne peut permettre de déterminer comment et pourquoi le fonctionnement de l'écosystème du sol est perturbé (Simonin et Richaume, 2015). L'impact sur la structure de la communauté microbienne est attesté en présence : de nano-Ag dans les boues dans des concentrations relativement faibles (0,14 mg/kg) (Colman *et al.*, 2013) et plus fortes (600 mg/kg) (Kumar *et al.*, 2011), de nano-ZnO, de nano-TiO₂ (Ge *et al.*, 2011), de nano-Fe de valence zéro (Fajardo *et al.*, 2012), de nano-or.

L'impact des NMM sur l'**activité microbienne** peut être déterminé par mesure de l'activité enzymatique et de la respiration des sols (Simonin et Richaume, 2015). La modification et la réduction des activités enzymatiques peut provoquer une perturbation de la fixation de certains éléments dans

le sol, comme l'azote. L'exposition aux nano-TiO₂, aux nano-ZnO, aux nano-Ag et aux nano-CuO provoque une diminution de la biomasse microbienne et des activités enzymatiques, ce qui affecte la structure de la communauté dans les sols (Xu *et al.*, 2015 ; Colman *et al.*, 2013 ; Shin *et al.*, 2012). Le nano-TiO₂ a eu un impact plus faible que le nano-Ag, (Asadishad *et al.*, 2018) mais plus important que le nano-ZnO (Rajput *et al.*, 2018). L'activité microbienne n'est pas modifiée en présence de NTC multicouches (Shrestha *et al.*, 2013), si ce n'est à forte concentration (500 et 5 000 mg/kg) (Chung *et al.*, 2011). A forte concentration également (300 – 1 000 mg/kg) les NTC simples-couches provoquent une réduction de l'activité enzymatique (Jin *et al.*, 2013). Les NTC multicouches et simples-couches provoquent un enrichissement de certaines bactéries mais contribuent à la diminution de la richesse d'autres genres de bactéries (Shrestha *et al.*, 2013 ; Jin *et al.*, 2014 ; Rodrigues *et al.*, 2013). L'impact des fullerènes est faible, voire négligeable sur la diversité microbienne et la respiration des sols (Tong *et al.*, 2007 ; Johansen *et al.*, 2008).

L'impact dépend de la concentration des NMM dans le sol (Hänsch et Emmerling, 2010). A faible concentration, le NTC a des effets négligeables sur la biomasse microbienne (Johansen *et al.*, 2008). Toutefois, à forte concentration de NTC (supérieure à 250 mg/kg) une diminution de la biomasse est observée (Chung *et al.*, 2011 ; Jin *et al.*, 2013 ; Rodrigues *et al.*, 2013).

Certains NMM ont des impacts positifs et négatifs sur un groupe ou un taxon de micro-organismes ayant une fonction spécifique dans le sol (dégradation de la MO, minéralisation de l'azote, etc.). La perte d'abondance de certains groupes de micro-organismes et de l'activité enzymatique provoque une perturbation de l'assimilation des nutriments dans le sol. Ces impacts peuvent avoir des conséquences sur la structure du sol et d'autres organismes vivants qui en dépendent.

L'impact de certains NMM métalliques comme le nano-Ag a été montré dès de faibles concentrations. Les bactéries oxydantes de l'ammonium dans les sols seraient plus sensibles aux nano-Ag que d'autres groupes de micro-organismes ou de champignons (Schlich *et al.*, 2018).

La présence de nano-TiO₂ et de nano-ZnO diminue la diversité bactérienne du sol après 60 jours, et les auteurs indiquent que les taxons réduits sont associés aux micro-organismes qui réalisent la fixation de l'azote dans le sol et l'oxydation du méthane. En parallèle, d'autres taxons sont impactés positivement et sont associés à la décomposition de polluants organiques et de biopolymères dont les protéines. Ceci suggère que l'écosystème peut être affecté (Simonin et Richaume, 2015).

La présence de nano-Fer de valence zéro provoque une diminution de l'abondance des bactéries dénitrifiantes (Fajardo *et al.*, 2013) et des micro-organismes minéralisant les composés chloro-aromatiques (Tilston *et al.*, 2013).

Les nano-ZnO entraînent la diminution de nombreuses colonies comme les azotobacters, les bactéries qui solubilisent le phosphore et le potassium et inhibent les activités enzymatiques de l'uréase, de la catalase et de la fluorescéine diacetatehydrolysis. L'ammonification est inhibée (Shen *et al.*, 2015).

Certains NMM stimulent l'activité enzymatique. Le nano-TiO₂ vieilli à 91 mg/kg a stimulé l'activité de l'uréase. Cependant, pour la même concentration, l'activité de la catalase et de la peroxydase a diminué (Du *et al.*, 2011). Dans les mêmes conditions opératoires, le nano-ZnO a réduit l'activité de ces mêmes enzymes à 45 mg/kg (Du *et al.*, 2011).

En plus de perturber l'équilibre des nutriments, les NMM peuvent également influencer le mécanisme d'auto-nettoyage du sol (Rajput *et al.*, 2018).

Le type de sol ou de boues fait varier l'influence des NMM sur la population microbienne. L'influence des NMM est impactée par la présence de MO et par la salinité des sols (Tong *et al.*, 2007). La MO et la salinité peut augmenter la mobilité dans les médias poreux, ce qui les rend plus disponible aux micro-organismes (Simonin et Richaume, 2015). La biomasse microbienne est diminuée en présence de nano-Fer de valence zéro uniquement lorsque le sol est amendé avec 5 % de paille. Les communautés microbiennes dans les sols sablonneux et argileux ont un comportement différent en présence de nano-CuO (Frenk *et al.*, 2013). De la même manière, les résultats de l'impact des nano-fer de valence zéro sur les micro-organismes dans un sol sablonneux sont différents dans des sables argileux (Pawlett *et al.*, 2013). L'activité enzymatique est perturbée en présence de nano-TiO₂ uniquement dans les sols limono-argileux, avec une forte teneur en MO (Simonin *et al.*, 2014).

Les sols salins-alcalins sont plus sensibles que les sols noirs en présence de nano-ZnO, nano-TiO₂, nano-CeO₂ et nano-Fe₃O₄ (You *et al.*, 2018).

Le **potentiel zêta** de certains NMM (boîtes quantiques de CdSe/ZnS, les nano-TiSO₄ et les nano-Fe/Co de fluide magnétique) reflètent qu'ils sont dans un état instable. Ainsi une fois dans le sol, ils interagissent avec les composants du sol pour se stabiliser et sont indisponibles pour interagir avec les micro-organismes (Nogueira *et al.*, 2012). Ils n'ont donc pas d'impact négatif.

Les nano-ZnO et nano-Cu de valence zéro auraient également des effets négligeables sur la communauté bactérienne du sol, par rapport aux nano-Ag et nano-TiO₂ dans le biosolides. L'affinité des biosolides forte pour le Cu et Zn et l'adaptation des microbes aux métaux de transition diminue leur impact des nano-ZnO et nano-Cu. De plus, ils s'ionisent dans le sol. Les NMM et les ions seraient fermement attaché aux biosolides, ce qui réduirait le contact entre ces métaux et les micro-organismes (Shah *et al.*, 2014).

Les NMM métalliques ou d'oxydes métalliques provoquent une perte de biodiversité, une modification de la structure et de l'activité de la communauté bactérienne. Il en va de même pour les NMM carbonés dans de fortes concentrations. Plus de recherches sont nécessaires sur l'impact des NMM métalliques ou d'oxydes métalliques sur les communautés des champignons et des archaea (Simonin et Richaume, 2015).

Le Tableau 41 reprend les impacts des NMM dans le sol, en fonction du type de sol et de la concentration dans lesquelles ils sont présents. Les résultats sont issus des analyses bibliographiques de Rajput *et al.* (2018 ; 2018a), Simonin et Richaume (2015) et de Mohanty *et al.* (2014).

Tableau 41. Impacts des NMM sur la communauté microbienne du sol (adapté de Rajput *et al.*, 2018 ; 2018a ; Kwak *et An.*, 2016 ; Simonin *et Richaume*, 2015 *et Mohanty et al.*, 2014).

NMM	Type de sol	Concentration dans les sols	Impact des NMM	Sources
Ag	Sablo limoneux (USA)	0,14 mg/kg	Modification de la structure de la communauté bactérienne. Diminution de la respiration et de l'activité enzymatique. Stimulation de N ₂ O après 8 jours. Réduction des activités enzymatiques (phosphatase, leucine et aminopeptidase) après 50 jours.	Colman <i>et al.</i> , 2013
Ag	Sablonneux	1,25 µg-30 mg/kg	Diminution de l'activité enzymatique (phosphomonoesterase, β-D-glucosidase, arylsulfatase, leucine-aminopeptidase), à de faibles concentrations. Pas de lien entre la MO et les NMM car les concentrations d'ag dissout sont similaires dans les sols amendés et non amendés.	Peyrot <i>et al.</i> , 2014
Ag	Sablo limoneux (Allemagne)	3,2 ; 32 ; 320 µg/kg	Diminution de la biomasse microbienne en fonction de la concentration de nano-Ag. A faibles concentrations (0,0032 et 0,32 mg/kg de nano-Ag) l'activité enzymatique n'est pas perturbée mais l'impact n'est pas nul : la minéralisation de l'azote diminue Pas d'effet sur la biomasse microbienne N et sur les enzymes fluorimétriques	Hänsch <i>et Emmerling</i> 2010
Ag	Sols naturels	50-500 mg/kg	Diminution de la communauté bactérienne et de la respiration. Pas d'effet sur la minéralisation de l'azote.	Chunjaturas <i>et al.</i> , 2014
Ag (revêtement citrate)	Sablonneux	1-1000 mg/kg	Effets sur les enzymes (acide phosphatase, arylsulfatase, β-glucosidase, dehydrogénase et fluorescein diacetate hydrolase). Les effets sont spécifiques aux nano-Ag eux-mêmes et non aux ions Ag.	Shin <i>et al.</i> , 2012
Ag	Sols naturels	0,066 ; 6,6% en masse	Changement de la communauté microbienne et fongique.	Kumar <i>et al.</i> , 2014
Ag revêtement PVP	sol limono-sableux	49 ; 1815 mg/kg	Impacts conséquents sur la diversité du génome et de la fonction microbienne. L'émergence d'une bactérie tolérante au nano-Ag (<i>Rhodanobacter</i> sp) a été observé à partir de 49-287 mg/kg après 14 à 28 jours d'incubation mais n'était plus détectable à 723 et 1815 mg/kg	Samarajeewa <i>et al.</i> , 2017
Ag-300K, AgNO ₃ , Ag ₂ S, Ag et Ag ₂ S-300K	Sol en mélange avec des boues méthanisées et déshydratées	Boues déshydratées : 6,17-7,57 mg (Ag) / kg Boues méthanisées : entre 8,1 et 11,9 mg(Ag)/kg.	Inhibition de l'activité d'un large groupe de micro-organismes et champignons et particulièrement pour un groupe de bactéries oxydantes de l'azote dans le sol. Toutes les formes de NMM d'Ag (après transformation du nano-Ag via le passage dans une STEP pilote) se révèlent toxiques. Les effets ne sont pas immédiats à cause de la sorption des nano-Ag sur les boues. Les nano-Ag sont biodisponibles même s'ils ont été sulfurés lors de leur passage dans les STEP. Les effets ne dépendent pas du mode de traitement des boues avant application sur les sols (déshydratées ou méthanisées).	Schlich <i>et al.</i> , 2018
Ag, Al ₂ O ₃	Sols naturels	5000 (Ag) et 0,5 (Al ₂ O ₃) mg/kg	Changement de la composition microbienne.	Fajardo <i>et al.</i> , 2014
Ag, FeO	Sols naturels	0,1-10 mg/kg	Diminution de l'activité métabolique et de l'efficacité de la nitrification par les nano-Ag. Augmentation de l'activité métabolique et de l'efficacité de la nitrification du nano-FeO	He <i>et al.</i> , 2016
Mélange de Cu, Ag et Si	Sablonneux et tourbeux	220 mg/kg	Réduction de la biomasse C et N et modification de la structure de la communauté bactérienne après 6 mois.	Kumar <i>et al.</i> , 2012
ZnO	Sol	500 mg/kg sol	Diminution de la biomasse microbienne et de la diversité de la communauté. Pas de changement de la respiration des sols.	Ge <i>et al.</i> , 2011

NMM	Type de sol	Concentration dans les sols	Impact des NMM	Sources
ZnO	Sol		L'interaction entre les NMM et la communauté bactérienne dépendent du pH avec le plus grand changement de composition de la communauté bactérienne dans les sols pour un pH bas et moyen (pH 4,8 et 5,9). La communauté du sol au pH le plus élevé (pH 7,2) est moins sensible aux nano-ZnO	Read <i>et al.</i> , 2016
ZnO	Sol	1 000 mg/kg	Les nano-ZnO entraînent la diminution de nombreuses colonies comme les azotobacters, les bactéries qui solubilisent le phosphore et le potassium et inhibent les activités enzymatiques de l'uréase, de la catalase et de la fluoescéine diacetatehydrolysis. L'ammonification est inhibée jusqu'à 37,8 % dans les sols traités avec de nano-ZnO pendant 3 mois	Shen <i>et al.</i> , 2015
ZnO	Sol	1 000 mg/kg	Le nombre de bactéries hétérotrophes et de colonies de champignons diminue après exposition aux NMM. Diminution de l'émission de CO ₂ de 10 %. Les effets toxiques sur la décomposition du couvert végétal provoquent une diminution de l'efficacité de minéralisation de 130 et 122 % pour le carbone et l'azote.	Rashid <i>et al.</i> , 2017
TiO ₂	Limoneux (USA)	500 ; 1 000 ; 2 000 mg/kg	Modification de la structure de la communauté bactérienne.	Ge <i>et al.</i> , 2012
ZnO		50 ; 100 ; 500 mg/kg	Le nano-ZnO a des effets plus importants.	
TiO ₂	Silteux- argileux (Chine)	91 mg/kg	Augmentation de l'activité de l'uréase et diminution de l'activité de la catalase et peroxydase	Du <i>et al.</i> , 2011
ZnO		45 mg/kg	Diminution de l'activité de la protéase, de la catalase et de la peroxydase	
TiO ₂	Sablo-argileux limoneux (USA)	20 g/kg	Diminution de la diversité bactérienne et modification de la structure de la communauté bactérienne	Ge <i>et al.</i> , 2013
TiO ₂	6 sols (sablo-limoneux ; limoneux ; argileux et avec MO)	1 et 500 mg/kg	Diminution de la respiration pour 1 sorte de sol : argile limoneuse avec de forte concentration en MO. Pas d'effet sur l'abondance bactérienne.	Simonin <i>et al.</i> , 2014
TiO ₂	Sol	0,05 et 500 mg/kg	Réduction de l'activité et l'abondance des archaea et les bactéries oxydantes de l'ammonium et les bactéries oxydantes du nitrite même à faible concentration	Simonin <i>et al.</i> , 2017
TiO ₂ , TiSiO ₄ , Boîtes quantiques de CdSe/ZnS, or, fluide magnétique Fe/Co	Sol artificiel au standard de l'OCDE	TiO ₂ et TiSiO ₄ : 5 g/kg BQ CdSe/ZnS et fuide magnétique Fe/Co : 0,5 mg/kg Or : 3,34 mg/kg	Impact plus important sur la diversité structurelle de la communauté bactérienne avec les nano-TiO ₂ et nano-or. Pas d'effet ou des effets limités pour les autres NMM.	Nogueira <i>et al.</i> , 2012
Fer de valence 0	Sol sablonneux – argileux		La structure de la communauté microbienne dans les sols sablonneux est plus vulnérable que dans les sols argileux (l'impact dépend de la présence de matières organiques et de types de minéraux dans le sol).	Pawlett <i>et al.</i> , 2013
Fer de valence 0	Sol naturel	340 000 mg/kg	Changement de la composition et la structure de la communauté microbienne.	Fajardo <i>et al.</i> , 2012
CeO ₂ , Fe ₃ O ₄ , SnO ₂	Sablo-argileux limoneux (Italie)	0 ;10 et 100 mg/kg	Pas d'effet sur la biomasse microbienne C et N.	Vittori Antisari <i>et al.</i> , 2013
Fe ₃ O ₄	Terre arable (Chine)	420 ;840 ; 1 260 mg/kg	Pas d'effet sur l'abondance bactérienne.	He <i>et al.</i> , 2011
Fe ₂ O ₃			Augmentation des activités enzymatiques de l'uréase et de l'invertase.	
Fe ₃ O ₄	Sol provenant des sédiments alluviaux (sol calcaire fluviatique)	0,1 ; 1 ; 10 mg/kg	Diminution de la biomasse et de l'abondance microbienne, ce qui provoque une diminution de la teneur en carbone organique dans le sol.	Jiling <i>et al.</i> , 2016

NMM	Type de sol	Concentration dans les sols	Impact des NMM	Sources
CuO, Fe ₃ O ₄	Sablono-limoneux rouge et rendosol	10 g/kg	Composition de la communauté microbienne affectée, dans les 2 types de sols moins d'impact avec le Fe ₃ O ₄ , changement des substances humiques.	Ben-Moshe <i>et al.</i> , 2013
ZnO, CeO ₂ , Fe ₃ O ₄ , TiO ₂	Sols alcalins salins et sols noirs	0,5 ; 1 ; 2 mg/g	Effets forts sur l'activité enzymatique (invertase, urease, catalase et phosphatase) et les sols alcalins salins sont plus sensibles que les sols noirs. Diminution importante de la communauté bactérienne et perturbation de la composition de la communauté bactérienne.	You <i>et al.</i> , 2018
nano-Ag, nano-ZnO, nano-CuO et nano-TiO ₂	Sols	1 ; 10 ; 100 mg/kg	Le nano-TiO ₂ a un impact faible, diminuant faiblement l'activité, et accompagné d'une faible modification de la composition de la communauté microbienne. Le nano-Ag et l'Ag ⁺ inhibent l'activité enzymatique en particulier à 100 mg/kg, et provoque un changement de la composition de la communauté microbienne	Asadishad <i>et al.</i> , 2018
CuO, ZnO	2 sols : 1 minéral et 1 organique (sablon-limonaux) (GB)	0-220 mmol/g	Nano-CuO provoque la diminution de la croissance bactérienne dans le sol minéral. Nano-ZnO provoque la diminution de la croissance pour les 2 types de sol. Les effets toxiques sont attribués au rejet d'ions.	Rousk <i>et al.</i> , 2012
Cu, ZnO	Terre arable (USA)	550 mg de poudre de NMM	Effet sur la communauté microbienne. Alteration de la structure.	Collins <i>et al.</i> , 2012
Co, Fe, Ni et Ag	Sols agricoles (USA)	Application de 550 mg de NMM	Pas d'effet sur la richesse des microbes du sol mais certains groupes de bactéries sont affectés	Shah <i>et al.</i> , 2014
Ag, Al ₂ O ₃ , SiO ₂	Sol	50 mg/kg	Réduit l'activité de la deshydrogénase et urease et l'abondance des gènes amoA des bactéries et archaea	McGee <i>et al.</i> , 2017
Au	Sablonneux	0,1-100 mg/kg	Effets sur les activités enzymatiques, la communauté bactérienne et le cycle des nutriments	Asadishad <i>et al.</i> , 2017
C ₆₀	Granuleux	1 000 µg/g dans le sol	Pas de changement significatif sur la structure de la communauté microbienne (pendant 180 j).	Tong <i>et al.</i> , 2007
C ₆₀ (agglomérats de 50 nm)	Sol	0 ; 5 ; 25 ; 50 mg/kg de sol sec	Pas d'effet sur la respiration de la communauté pendant 14 jours. Légère modification de la structure des eubactéries et des kinetoplastida Réduction de la croissance des bactéries. La communauté protozoaire est moins sensible. Le changement de la structure de la communauté ne dépendant pas de la concentration du NMM.	Johansen <i>et al.</i> , 2008
C ₆₀	Sols naturels	12,8 mg/L	Changement de la composition microbienne et oxydation par photo-irradiation. Peu d'effet sur la respiration. Pas d'effet sur les enzymes laccase et peroxydase.	Berry <i>et al.</i> , 2016
NTC multicouches	Sol	50 et 200 µg/ml	L'abondance des Bactéroidetes et des firmicutes a augmenté alors que l'abondance des protéobactéries et les Verrucomicorbia a diminué avec l'augmentation de la concentration	Khodakovskaya <i>et al.</i> , 2013
NTC multicouches	Sols naturels	60-300 et 6000 mg/kg	Pas d'impact sur la biomasse microbienne. Changements de la structure microbienne des sols à faible MO.	Tong <i>et al.</i> , 2012
NTC simples-couches	Sol	Jusqu'à 1 000 mg/kg	Entre 300 et 1 000 mg/kg une diminution de l'activité de la plupart des enzymes et diminution de la biomasse microbienne. Les NTC simples couches ont un impact plus fort sur l'activité enzymatique et la biomasse que les NTC multicouches.	Jin <i>et al.</i> , 2013
NTC simples-couches	Sol	1 000 mg/kg	Modification de la composition de la communauté microbienne provoquant une diminution de la biomasse des bactéries gram positives et négatives et de la biomasse des champignons. Les bactéries gram positifs peuvent s'adapter à la perturbation via un changement de la composition des lipides.	Jin <i>et al.</i> , 2014
NTC multicouches	Sol	5 000 mg/kg	L'activité enzymatique comme la biomasse C et N diminue significativement.	Chung <i>et al.</i> , 2011
NTC multicouches	Sol	10-10 000 mg/kg	Pas d'effet sur la respiration du sol, l'activité enzymatique et la structure de la communauté microbienne à 10 ; 100 et 1 000 mg/kg. Diminution d'abondance de certains genres de bactéries dont <i>Derxia</i> , <i>Holophaga</i> , <i>Opiritutus</i> et <i>Waddlia</i> . Augmentation de l'abondance d'autres genres comme <i>Rhodococcus</i> , <i>Cellulomonas</i> , <i>Nocardioides</i> et <i>Pseudomonas</i> .	Shrestha <i>et al.</i> , 2013

2.4.4.3.1.4 Interaction des NMM avec les propriétés des sols et avec les polluants du sol

Les nanoparticules peuvent affecter la mobilité de certains polluants du sol. En interagissant avec ces polluants, les NMM modifient leur impact sur les micro-organismes (Rajput *et al.*, 2018).

Par exemple, les nano-TiO₂ dans l'état cristallin provoquent une influence positive sur la richesse du sol. Le nano-TiO₂ passe de la phase anatase à la phase rutile (TiO₂ associé avec des traces métalliques comme le fer), ce qui fait varier la diversité microbienne du sol. Les nano-TiO₂ interagissent avec des métaux lourds, ce qui diminue leur biodisponibilité et donc augmente la richesse des populations microbiennes du sol. Avec le temps, les interactions diminuent car le nano-TiO₂ a subi sa transformation et la biodisponibilité des métaux lourds augmente à nouveau, ce qui est traduit par une diminution de la richesse de la communauté bactérienne (Shah *et al.*, 2014).

2.4.4.3.1.5 Conclusion

De nombreuses études ont mis en évidence l'impact des NMM sur la communauté microbienne du sol. Les méthodes utilisées, les indicateurs de la mesure ainsi que les sols testés sont très diversifiés.

La toxicité des NMM aux micro-organismes dépend des propriétés du sol (présence d'argile de MO, du pH, de la force ionique, etc.). Si les NMM peuvent être toxiques, l'impact sur la population microbienne dépend de son habilité à résister à cette perturbation. Si les micro-organismes ne sont pas résistants, la communauté microbienne peut être affectée en termes d'activité, par une altération de la synthèse et/ou du fonctionnement des enzymes, via une modification de l'abondance microbienne provoquée par la mortalité des populations les plus sensibles et par une modification de la structure et/ou une perte de la diversité. Cependant, la communauté microbienne peut devenir tolérante à la contamination des NMM et devient résiliente à la perturbation. En cas de résilience, l'impact a lieu sur une courte période. Dans le cas contraire, les effets vont durer sur le long terme avec des effets qui se répercutent sur le fonctionnement de l'écosystème et en particulier sur les cycles géochimiques, sur la fertilité du sol et la régulation (Simonin et Richaume, 2015).

Les NMM inorganiques (métalliques et d'oxydes métalliques) semblent avoir un potentiel toxique plus important que les NMM organiques (fullerènes et NTC) sur les micro-organismes du sol. Les effets négatifs des NMM métalliques sur l'activité, l'abondance et la diversité microbienne sont attestés à de faibles concentrations, c'est-à-dire inférieures à 1 mg/kg. À contrario, les effets des NMM carbonés sont observés à grandes concentrations, c'est-à-dire supérieures à 250 mg/kg (Simonin et Richaume, 2015).

Il existe encore plusieurs axes de recherches nécessaires dans la détermination de la toxicité des NMM aux micro-organismes du sol.

Tout d'abord, plus de recherches sont nécessaires pour déterminer la part de fraction de NMM biodisponible dans les sols. Les techniques pour estimer la fraction biodisponible dans des environnements complexes comme le sol sont actuellement insatisfaisantes et nécessitent plus de développements. De plus, l'identification des paramètres du sol qui influencent la biodisponibilité et la toxicité des NMM est cruciale pour une meilleure compréhension des impacts des NMM.

Ensuite, les données sur les effets des NMM sur les micro-organismes du sol sont issues d'expériences réalisées dans des conditions d'exposition non réalistes, avec des concentrations largement supérieures à celles des estimées dans les sols par les modélisations (Gottschalk *et al.*, 2009 ; Sun *et al.*, 2014). Peu d'études ont réalisé leur test dans des concentrations inférieures à 1 mg/kg et la plupart concernent le nano-Ag. Cependant, elles démontrent que les effets néfastes peuvent avoir lieu même à faible concentration. De nombreuses expériences sont également réalisées dans des conditions contrôlées et sur le court terme et ne traduisent pas totalement l'environnement naturel du sol. Peu d'études ont eu lieu dans les conditions réelles (Simonin et Richaume, 2015). Kwak et An (2016) mettent en avant que les études réalisées sur le microcosme dans des conditions extérieures, c'est-à-dire dans les champs (réalisé par Du *et al.*, 2011 ; Du *et al.*, 2015), sont peu nombreuses car elles requièrent de larges surfaces, de longues périodes de test (quelques mois voire des années), du travail manuel et une très bonne connaissance des paramètres influençant les sols. Ces expériences en extérieur traduisent le mieux les aléas climatiques et sont plus représentatives des paramètres naturels pouvant influencer les NMM, par rapport à des expériences faites sous serre ou en laboratoire (Kwak et An, 2016).

Il y a un manque également d'études réalisées sur le long terme, pour définir si les effets des NMM sont permanents ou non. Cela permettrait de déterminer la résilience et le retour au niveau d'activité relative à l'abondance et à la diversité des communautés microbiennes du sol, face aux perturbations provoquées par les NMM. Les effets sur le long terme pourraient être modélisés (Simonin et Richaume, 2015). De nouvelles données sont nécessaires sur l'exposition chronique et à des concentrations proches de celles actuellement dans les sols.

De nombreux NMM sont également encore absents de la littérature et très peu étudiés et nécessitent la création de nouvelles données (Simonin et Richaume, 2015).

Le schéma ci-dessous, adapté de la publication de Simonin et Richaume (2015), résume les réactions possibles de la communauté microbienne à la contamination des NMM.

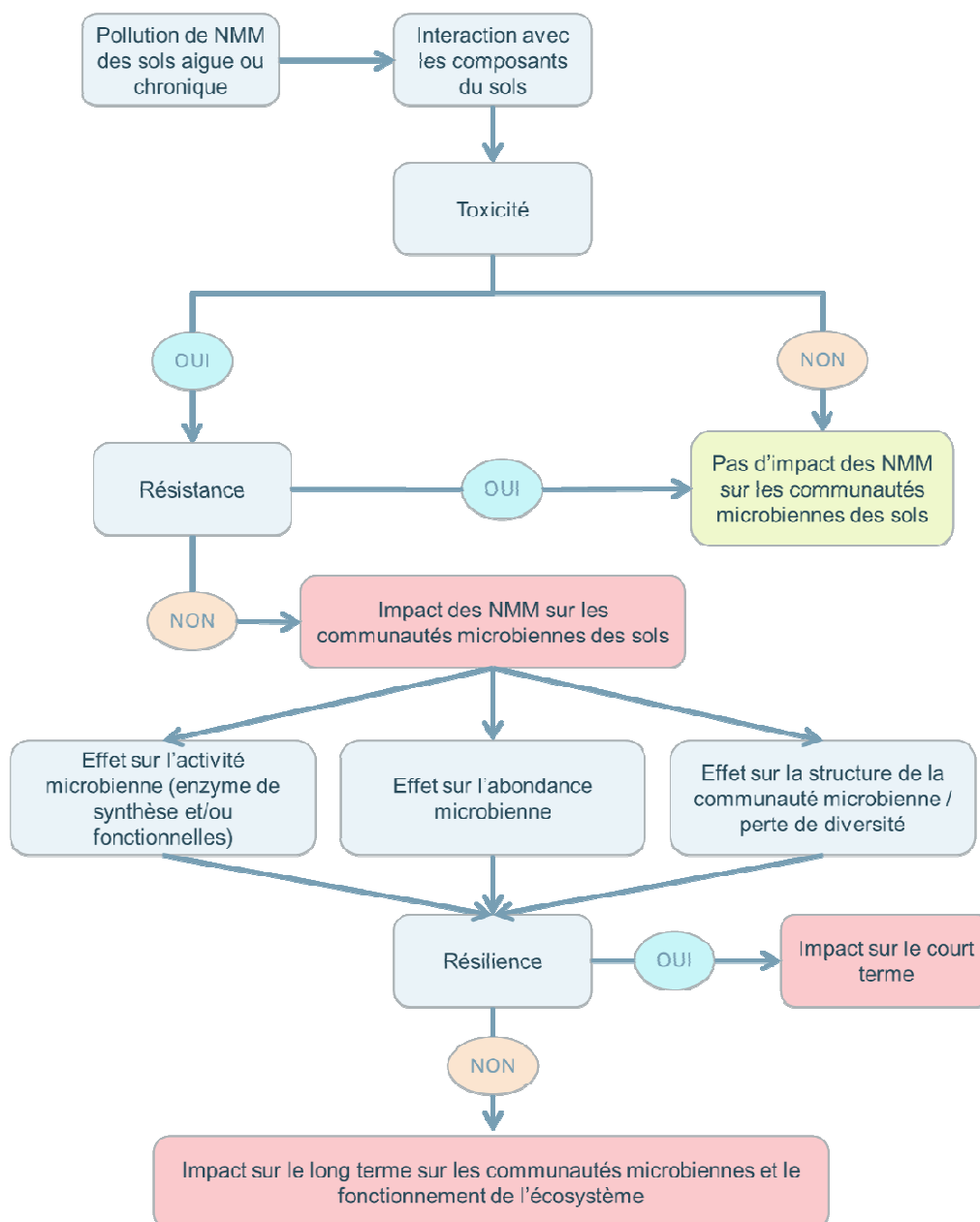


Figure 61. Impacts des NMM sur la communauté microbienne du sol (adapté de Simonin et Richaume, 2015).

2.4.4.3.2 Impact des NMM des boues des STEP sur les invertébrés

Les invertébrés du sol sont très variés et jouent un rôle important dans la structure du sol. Ils sont essentiels dans les fonctions comme : la séquestration du carbone, la stimulation de la croissance des plantes, le maintien de l'activité microbienne, la dégradation de la MO, l'infiltration et le stockage de l'eau (Ruiz, 2011).

Le graphique ci-dessous présente les rôles des invertébrés dans le sol (issu de Ruiz, 2011).

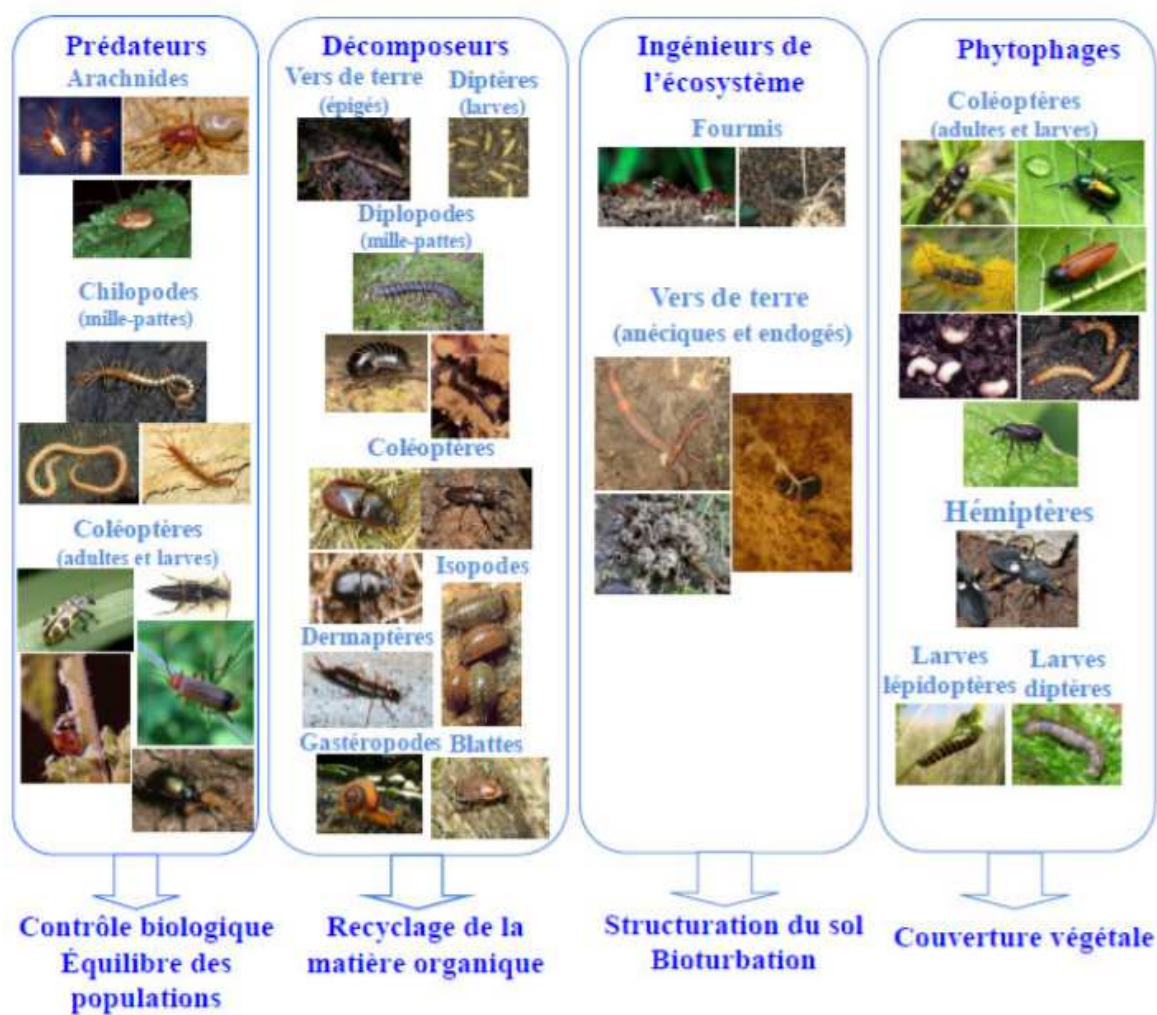


Figure 62. Les invertébrés dans le sol et leur rôle (ADEME, 2011).

L'analyse bibliographique ci-dessous est principalement basée sur l'impact des NMM sur les décomposeurs et les ingénieurs de l'écosystème, qui se nourrissent de matière organique contribuant au cycle des nutriments, ainsi que sur quelques-uns de leurs prédateurs. Les vers de terre sont considérés comme les ingénieurs de l'écosystème en structurant le sol. Ils permettent aux débris organiques d'accéder aux couches inférieures du sol.

Au sein du groupe de décomposeurs se retrouvent, entre autres : des collemboles, des acariens, des insectes, des isopodes, des myriapodes et des oligochètes. En plus d'assurer la formation de l'humus et la fertilité du sol, ils permettent de créer les espaces interstitiels du sol. Ces espaces permettent d'améliorer la capacité de rétention de l'eau dans le sol, de l'aérer, et de permettre la pénétration des racines des plantes. En désagrégeant les débris, les détritivores rendent l'humus disponible pour les micro-organismes qui décomposent et minéralisent également la matière. Parallèlement la croissance des champignons est stimulée. Le cadre de vie de l'ensemble de ces êtres vivants, sous terre, les rend accessibles aux NMM biodisponibles via l'application de boues de STEP (McKee et Filser, 2016).

2.4.4.3.2.1 Assimilation et bioaccumulation des NMM par les invertébrés

Les vers de terre sont les invertébrés terrestres les plus étudiés pour la bioaccumulation à cause de leur rôle structurant dans le sol (Hou *et al.*, 2013a). La bioaccumulation des NMM comme le nano-Ag, le nano-CuO, le nano-TiO₂ et le nano-or a été attestée dans les vers de terre (Unrine *et al.*, 2010 ; Shoultz-Wilson *et al.*, 2010, Hou *et al.*, 2013a) et dans les collemboles (Waalewijn-Kool *et al.*, 2014)

L'Ag et l'Or est assimilé à des concentrations beaucoup plus importantes lorsqu'ils sont présents dans le sol sous forme ionique que sous forme de NMM, pour le *Eisenia Fetida* (vers de terre) (Hou *et al.*, 2013a). Meyer *et al.* (2010) observent que l'assimilation par absorption interne et à la surface est plus importante pour des petits nano-Ag (entre 7 et 21 nm) que pour les nano-Ag plus larges (75 nm) dans le vers *Caenorhabditis Elegans*.

L'isopode *Porcellio scaber* accumule le Zn issu de sa nourriture contenant du nano-ZnO, de la même manière que si le zinc est sous forme macro et ionique (Pipan-Tkalec *et al.*, 2010). L'assimilation du nano-ZnO et nano-Cu dans l'isopode *Porcellio scaber* serait réalisée sous forme ionique (Pipan-Tkalec *et al.*, 2010 ; Golobic *et al.*, 2012), dans le système digestif. L'Ag assimilé par l'isopode *Porcellionides pruinosus*, issu de l'exposition aux nano-Ag via le sol et la nourriture est difficilement éliminé de l'organisme et s'accumule également dans le système digestif, plus spécifiquement dans l'hépatopancreas (Tourinho *et al.*, 2016).

Hu *et al.* (2010) montrent que la bioaccumulation et la toxicité des vers de terre est plus importante pour les nano-ZnO que pour les nano-TiO₂. D'autres NMM comme les NTC sont peu biodisponibles aux vers de terre à la fois dans les sols artificiels et les sols naturels (Peterson *et al.*, 2011).

La bioaccumulation n'est pas vérifiée dans toutes les expériences sur les vers de terre : Lapied *et al.* (2011) observent que la bioaccumulation n'a pas lieu pour le nano-TiO₂ car ils n'ont pas traversé la barrière intestinale épithélium/chlorogène.

L'assimilation et la bioaccumulation sont attestées pour certains NMM dans certains invertébrés. La forme dans laquelle le NMM est assimilée et bioaccumulée n'est cependant pas toujours connue (McKee et Filser, 2016).

2.4.4.3.2.2 Facteurs d'influence de l'assimilation et de la toxicité

L'assimilation et la toxicité dépend des caractéristiques physico-chimiques du sol notamment son pH et l'alcalinité. La toxicité des nano-ZnO est plus importante dans les sols acides que dans les sols neutres et la toxicité est la plus faible dans les sols alcalins (Shen *et al.*, 2015).

Le pH peut influencer la toxicité des nano-ZnO vis-à-vis des collemboles *Folsomia candida* (Waalewijn-Kool *et al.*, 2013). La toxicité ne serait pas dépendante de la taille des NMM. Ils n'observent pas de différence significative quand les NMM sont appliqués aux sols naturels via une solution sèche ou via en suspension dans des solutions (Waalewijn-Kool *et al.*, 2013).

2.4.4.3.2.3 Effets des NMM sur la reproduction

De nombreux invertébrés ont leur reproduction perturbée par les NMM. Cela se mesure dans les expériences en termes de ponte, survie des petits, production de cocon, etc.

Heckmann *et al.* (2011) ont testé plusieurs NMM à 1000 mg/kg sur le *Eisenia Fetida* vis-à-vis de la reproduction. L'effet le plus important est observé avec le nano-Ag, pour lequel la production de cocon est devenue nulle. Exposés à 154 mg/kg de nano-Ag pendant 4 semaines, la perte de poids et la diminution du nombre de cocons sont observés par Van Der Ploeg *et al.* (2011). Aucun des jeunes ne survit. Les effets sur le long terme à plus faible concentration montrent que le nano-Ag provoque des effets pires que l'AgNO₃ dans la même concentration (15,4 mg/kg). A noter que ces concentrations restent très élevées et peu plausibles dans les sols. Pour rappel, l'augmentation annuelle de la concentration de nano-Ag dans les sols en Allemagne prédite par Giese *et al.* (2018) est comprise entre 0,3 et 5,1 µg/kg/an. Il faudrait environ 3 020 années pour atteindre une telle concentration, dans le cas de l'augmentation maximale (hypothèse selon laquelle le NMM ne se dégrade pas dans le sol).

Aucun d'effet sur la survie et la reproduction n'a été observé en dessous de 673 mg/kg de nano-Ag sur les *Folsomia candida* (collemboles) (Waalewijn-Kool *et al.*, 2015).

La reproduction des vers de terre est affectée par les nano-ZnO (Cañas *et al.*, 2011 ; Heggelund *et al.*, 2014 ; Hooper *et al.* 2011 ; Ratnasekhar *et al.*, 2015). Les nano-ZnO ont des effets négatifs sur la reproduction des collemboles *Folsomia candida* à fortes concentrations (Kool *et al.*, 2011).

Le nombre d'œufs produits et le nombre de progénitures des *C. elegans* est réduit en présence de nano-TiO₂ à plus de 47,9 mg/L. Le nombre de progénitures est beaucoup plus faible lorsque le TiO₂ est sous forme de NMM que sous forme macro (Wang *et al.*, 2009).

La reproduction des *C. elegans* est aussi significativement réduit en présence de nano-fer de valence zéro (Sacca *et al.*, 2014), de nano-TiO₂ (Ratnasekhar *et al.*, 2015), de nano-CeO₂ et en présence de nano-Al₂O₃ (Ratnasekhar *et al.*, 2015). Le nano-Al₂O₃ provoque aussi une diminution de la production de cocons des *E. fetida* à 3 000 mg/kg d'exposition. Cet effet est spécifique à la forme NMM de l'Al car le phénomène n'est pas observé lors de l'exposition d'Al à la taille micro (Coleman *et al.*, 2010).

Le nano-Cu a également réduit la production de cocons, l'éclosion et la production de jeunes (Heckmann *et al.*, 2011). Le nano-Cu réduit le taux de reproduction de *E. Albidus* de 70 et 95 % à 100 et 200 mg/kg respectivement, c'est-à-dire dans des proportions plus importantes que les ions Cu (Gomes *et al.*, 2013).

L'exposition au C₆₀ n'a pas affecté la survie des vers de terre adultes mais peut affecter la population en inhibant la production de cocons, la croissance et la survie des jeunes (Van der Ploeg *et al.*, 2011).

2.4.4.3.2.5 Effets des NMM sur la croissance, l'alimentation et la survie

Les nano-TiO₂ à plus de 48 mg/L, les nano-Al₂O₃ à plus de 102 mg/L, les nano-ZnO à plus de 1,6 mg/L, les nano-Fer de valence zéro, entre 0,5 et 10 mg/mL, provoquent la réduction de la croissance des *C. Elegans* (nématodes) (Wang *et al.*, 2009 ; Ratnasekhar *et al.*, 2015).

Les nano-Fer ont augmenté la croissance des vers *C. Elegans* dans les sols pollués avec le zinc (augmentation de la longueur du corps) mais l'effet opposé est observé dans les sols pollués avec du plomb (Fajardo *et al.*, 2015). Les nano-Ag avec des revêtements citrate et PVP ont diminué la croissance du vers à 50 mg/l, et même à 5 mg/L quand le NMM est plus petit (7 nm) (Meyer *et al.*, 2010). Les nano-ZnO n'affectent pas la croissance des vers de terre adultes (Hooper *et al.*, 2011).

Les isopodes *Porcellionides pruinosus* se nourrissent moins en présence de nano-Ag, ce qui provoque une réduction de la biomasse, après 14 jours d'exposition. Les effets du changement de biomasse sont plus faibles quand l'exposition est réalisée via le sol que via la nourriture (Tourinho *et al.*, 2015).

L'exposition aux nano-CeO₂ à 10 jusque 1 000 mg/kg n'a pas affecté la survie des isopodes (Tourinho *et al.*, 2015). A contrario, les nano-TiO₂ réduisent le taux de suivi des *Caenorhabditis elegans*, des nématodes à 1 mg/L chaque lors d'une exposition pendant 24 heures (Roh *et al.*, 2010). La survie du *C. Elegans* (nématodes) après 96 heures est également compromise par la présence des nano-Fer de valence zéro (Sacca *et al.*, 2014). Les nano-ZnO n'affectent pas la mortalité aigue ou chronique (Cañas *et al.*, 2011) et l'activité immunitaire (Hooper *et al.*, 2011) des vers de terre.

2.4.4.3.2.7 Autres effets

Les vers de terre peuvent être impactés au niveau moléculaire : expression des gènes, stress oxydatif, activité enzymatique et réponses métaboliques (Kwak et An, 2014). Novo *et al.* (2015) ont montré que l'expression génétique était altérée en présence de concentrations inférieures à 1 758 mg/kg de nano-Ag et d'AgNO₃. Beaucoup de métabolismes liés au stockage de l'énergie (les sucres, les protéines) sont impactés. Après une exposition de 7 jours aux nano-TiO₂ et nano-ZnO à des concentrations supérieures à 1g/kg, les activités enzymatiques antioxydantes, et liées à la cellulose de *E. fetida*, sont affectées, l'ADN et les mitochondries des cellules de l'intestin sont endommagés.

Les fonctions métaboliques des *C. Elegans* (nématodes) sont modifiés lors d'une exposition aux nano-TiO₂ de 7,7 mg/L pendant 24 heures. Le nano-TiO₂ affecte 9 métabolismes différents. La production de DRO augmente également (Wang *et al.*, 2009).

2.4.4.3.2.8 Phénomènes d'évitement

Plusieurs chercheurs ont observé un comportement d'évitement de la part des vers de terre :

- Les nano-Ag sont évités à partir de concentrations situées entre 10 et 100 mg/kg après 48 heures (Shoults-Wilson *et al.*, 2011), et à partir de 120 et 200 mg/kg par les vers de terre *E. Andrei* (Schlich *et al.*, 2013),
- avec le nano-Al₂O₃ à forte concentration (5 000 mg (Al) /kg) (Colman *et al.*, 2010),
- et entre 1 000 et 10 000 mg/kg de nano-TiO₂ par *E. andrei* (McShane *et al.*, 2012),
- et en présence de nano-Cu à forte concentrations (Gomes *et al.*, 2013).

Le phénomène d'évitement est mis en avant également dans les isopodes pour : *Porcellionides pruinosus* en présence de nano-Ag avec 36 mg/kg de sol sec (Tourinho *et al.*, 2015). Manzo *et al.* (2011) ont observé ce comportement chez les *Folsomia Candida* (collemboles) vis-à-vis du nano-ZnO à 230 mg/kg même s'il est d'ampleur moins importante que vis-à-vis du ZnCl₂.

2.4.4.3.2.9 Conclusion

Les effets des NMM sur les invertébrés ont été attestés dans de nombreuses études. Les effets sur les vers de terre ont reçu le plus d'attention car ils font l'objet de tests standardisés et parce qu'ils jouent un rôle primordial dans la structure du sol. L'impact des NMM sur les vers de terre est cependant controversé. Certaines études montrent que l'effet des NMM sur la croissance et la survie des vers de terre adultes est négligeable alors que d'autres études avancent que l'activité reproductive des vers de terre est réduite en présence de NMM (Fayiga et Saha, 2017). Kwak et An (2015), lors de leur analyse bibliographique de l'impact des NMM sur les vers de terre, confirment cette tendance malgré les différentes conditions d'expérience des études (type de sol, durée d'exposition, concentration d'exposition, espèces testées et spécificités des NMM). Les études sur les nématodes, collemboles etc. sont beaucoup moins nombreuses et ne font pas l'objet de tests standardisés. Certains groupes d'insectes du sol n'ont pas été étudiés, malgré leur intérêt majeur dans le sol.

Les animaux se nourrissant des détritivores peuvent être également impactés par la présence des NMM, si ceux-ci sont accumulés dans les tissus des détritivores. Ces consommateurs secondaires dans les communautés du sol incluent les araignées, les fourmis, les coléoptères, les acariens et les nématodes prédateurs, mais également peuvent être des animaux plus larges comme les oiseaux, les taupes et musaraignes. Ces prédateurs ont un rôle de régulation des populations (McKee et Filser, 2016). Lors de leur analyse bibliographique, McKee et Filser (2016) n'ont pas répertorié d'études sur l'effet des NMM sur la croissance, la survie ou la reproduction des prédateurs du sol.

Le tableau ci-dessous regroupe des publications sur l'impact des NMM sur les invertébrés principaux du sol. Les études datant d'avant 2012 sont issues de l'analyse bibliographique de Tourinho *et al.* (2012), les études datant de 2012 à 2016 sont issues du travail de synthèse de McKee et Filser (2016). Les études publiées après 2016 ou en 2016 sont issues de notre travail de synthèse. Tourinho *et al.* (2012) ont réalisé une analyse bibliographique des publications relatives au devenir, comportement et effets des NMM métalliques sur les invertébrés dans le sol. Cette synthèse regroupe 28 études, qui se focalisent principalement sur la survie, la croissance, la reproduction d'espèces comme les vers de terre, les nématodes, ou des collemboles. Cette synthèse est complétée par McKee et Filser (2016) entre 2012 et 2016. Les tests et études sur des communautés entières du sol à différents niveaux sont rares (McKee et Filser, 2016).

Tableau 42. Impacts des NMM sur les invertébrés (adapté de Touhrino et al., 2012 et McKee et Filser, 2016).

NMM	Propriétés des NMM	Organisme	Concentration en mg/kg	Temps d'exposition	Effets	Référence
Ag	< 100 nm	<i>Caenorhabditis elegans</i>	0,05-0,5 mg/L	24 et 72 heures (reproduction)	Les nano-Ag ont une toxicité élevée contre les <i>C. elegans</i> , et diminuent drastiquement le potentiel de reproduction. L'exposition à 0,1 et 0,5 mg/L de nano-Ag diminue la capacité de reproduction et provoque un stress oxydatif.	Roh et al., 2009
Ag	10 nm et 30-50 nm (revêtement PVP)	<i>Eisenia fetida</i>	10-1000 mg/kg masse sèche	28 jours	Une diminution significative de la reproduction a été observée lorsque les vers de terre sont exposés à 94,21 mg/kg à AgNO ₃ et à 727,6 mg/kg pour le nano-Ag avec revêtement à l'acide oléique et à 773,3 mg/kg pour le nano-Ag avec revêtement PVP. Les concentrations des nano-Ag à partir desquelles les effets ont été observés sont plus élevées que les concentrations prédites de nano-Ag des effluents de STEP. Les vers de terre accumulent l'Ag dans des concentrations différentes en fonction de la source d'Ag : lorsque l'Ag est sous forme de AgNO ₃ , il y a plus d'accumulation que quand l'Ag est sous forme de nano-Ag. Aucune différence n'est observée entre le nano-Ag avec revêtement PVP ou d'acide oléique en termes d'accumulation dans les vers de terre ou de toxicité.	Shoults-Wilson et al., 2011
Ag	10 nm et 30-50 nm (revêtement PVP)	<i>Eisenia fetida</i>	9-54 (10 nm) 0,3-27 (30-50 nm)	2 jours	Les vers de terre (<i>Eisenia fetida</i>) évitent les sols contaminés avec des nano-Ag et les AgNO ₃ à des concentrations similaires d'Ag. Cependant, l'évitement des nano-Ag a lieu après 48 heures alors que l'évitement des AgNO ₃ est immédiat. Les auteurs concluent que les vers de terre peuvent détecter la présence de NMM après 48h d'exposition et choisissent d'éviter l'exposition.	Shoults-Wilson et al., 2011b
Ag, Cu et TiO ₂	30-50 nm (revêtement PVP et d'acide oléique)	<i>Eisenia fetida</i>	1000 mg/kg masse sèche	28 jours	Les nano-Ag, les nano-Cu et les TiO ₂ ont provoqué des effets toxiques sur <i>E. fetida</i> .	Heckmann et al., 2011
Ag	< 100 nm	<i>Caenorhabditis elegans</i>	0,1-1 mg/L	24 et 72 heures (reproduction)	L'exposition aux nano-Ag peut provoquer la formation de stress oxydatif qui induit la diminution de la reproduction.	Lim et al., 2012
Ag	50,3 nm (revêtement citrate)	<i>Caenorhabditis elegans</i>	10-1000mg/L (survie) 1-10 mg/L (reproduction)	24 (survie) et 48 heures (reproduction)	Une diminution de la survie est observée à 100 mg/L et une diminution de la reproduction est observée à 10 mg/L. Pas de preuve d'accumulation de nano-Ag n'est apportée.	Kim et al., 2011
Ag	3-8 nm (revêtement de paraffine)	<i>Folsomia Candida</i>	850	28 jours	Pas d'effet sur la reproduction, la survie et l'élimination plus rapide que le AgNO ₃ .	Waalewijn-Kool, et al. 2014
Ag	3-8 nm (revêtement d'alkane)	<i>Porcellionides prunosus</i>	1-800	14 jours (nourriture) 48 heures d'évitement	Perte de biomasse plus importante en présence de AgNO ₃ que de nano-Ag	Tourinho et al., 2015

NMM	Propriétés des NMM	Organisme	Concentration en mg/kg	Temps d'exposition	Effets	Référence
Ag	3-8 nm (revêtement d'alkane)	<i>Porcellionides pruinosus</i>	30-4499	21 jours + 21 jours de phase d'élimination	Accumulation de nano-Ag	Tourinho <i>et al.</i> , 2016
Ag	15 nm	<i>Eisenia andrei</i>	60-200 (1er test) 15-200 (2eme test)	28 jours d'exposition pour les adultes + 28 jours pour l'incubation des cocons	Diminution de la reproduction dépendant de la dose - AgNO ₃ deux fois plus toxique que le nano-Ag	Schlich <i>et al.</i> , 2013
Ag	15 nm	<i>Lumbricus rubellus</i>	1,5-154	4 semaines ; 10 mois (exposition chronique)	Diminution du poids, de la production de cocons, de la survie des jeunes et du taux de croissance	van der Ploeg <i>et al.</i> , 2014
Ag	30-50 nm (revêtement PVP)	<i>Enchytraeus albidus</i>	100-1000	6 semaines	Diminution de la reproduction, AgNO ₃ plus toxique que le nano-Ag	Gomes <i>et al.</i> , 2013
Ag	50 nm (revêtement PVP)	<i>Eisenia fetida</i>	18-1758	28 jours pour adultes + 4 semaines d'incubation des cocons	Diminution de la reproduction, transcription de l'expression des gènes relatifs à l'endocytose et aux cils cellulaires différente par rapport aux AgNO ₃	Novo <i>et al.</i> , 2015
Ag - Ag ₂ S	Nano-ag de 15 nm avant passage dans la STEP pilote	<i>Porcellio scaber Isopode</i>	Boues issues d'un digesteur pilote 4,02 g nanoAg /kg boues	14 jours	La plupart des Ag mesuré dans le <i>P. scaber</i> à la fin de la phase d'assimilation est dans l'intestin, ce qui indique qu'une petite part de l'ag est assimilé par les isopodes.	Kampe <i>et al.</i> , 2018
Al ₂ O ₃ TiO ₂ ZnO	60 nm	<i>Caenorhabditis elegans</i>	Al ₂ O ₃ : 10,2-407,8 mg/L TiO ₂ : 24-239,6 mg/l ZnO : 0,4-8,1 mg/L	24 h	Les NMM et leurs équivalents sous forme macro ont tous été toxiques, inhibent la croissance et plus spécifiquement la capacité de reproduction des nématodes.	Wang <i>et al.</i> , 2009
Al ₂ O ₃	11 nm	<i>Eisenia fetida</i>	100-10000	28 jours et 2 jours (évitement)	Aucune mortalité n'est observée lors de l'exposition subchronique, même si la reproduction diminue lors de l'exposition à plus de 3000 mg/kg de nano-Al ₂ O ₃ . Aucun effet n'est observé lors de l'exposition au Al ₂ O ₃ sous la forme micro. <i>E. Fetida</i> évitent les sols contenant des nano et micron-Al ₂ O ₃ à plus de 5 000 mg/kg.	Coleman <i>et al.</i> , 2010
CeO ₂ TiO ₂	CeO ₂ : 15 et 45 nm - TiO ₂ : 7 et 20 nm	<i>Caenorhabditis elegans</i>	1 mg/L	24h	Les résultats suggèrent que les nano-CeO ₂ et nano-TiO ₂ ont un potentiel de provoquer l'écotoxicité des <i>C. elegans</i> .	Roh <i>et al.</i> , 2010
CeO ₂	10-50 nm	<i>Porcellionides pruinosus</i> ; <i>Folsomia candida</i>	10-1000	14 jours 28 jours	Pour les 2 espèces : aucun effet	Tourinho <i>et al.</i> , 2015
Cu	20-40 nm et < 100 nm	<i>Eisenia fetida</i>	5-50 mg/kg masse sèche	28 jours et 56 jours (reproduction)	Bioaccumulation.	Unrine <i>et al.</i> , 2010

NMM	Propriétés des NMM	Organisme	Concentration en mg/kg	Temps d'exposition	Effets	Référence
Cu	80 nm	<i>Enchytraeus albidus</i>	400-1000	48h	Les nano-Cu et les sels de Cu induisent des réponses génétiques. Les effets sont provoqués par les nano-Cu eux-mêmes et non pas les ions.	Gomes <i>et al.</i> , 2012
Cu	80 nm	<i>Enchytraeus albidus</i>	130-230	3 et 6 semaines	Les nano-Cu et Cu ioniques peuvent provoquer des changements dans le stockage de la nourriture (de l'énergie) : la quantité de féculents dans les vers. Pas de différence apparente n'est observé entre l'effet du nano-Cu et du CU sous forme de sels.	Amorim <i>et al.</i> , 2012
Cu	< 50 nm (revêtement oxyde)	<i>Porcellio scaber</i>	2000-5000	14 jours d'exposition + 14 jours de phase d'élimination	Forte concentration dans le système digestif, Assimilation identique pour les nano-Cu et les sels de Cu	Golobic <i>et al.</i> , 2012
Cu	66-80 nm et agglomérats de 419 nm	<i>Enchytraeus albidus</i>	30-1030	42 jours (reproduction) + 48 h (évitements)	Survie réduite en présence de concentration > 600 mg/kg, diminution de la reproduction (dépendant de la quantité de nano-Cu) évitement de nano-Cu même à faibles concentrations	Amorim et Scott-Fordsmand, 2012
Fe de valence zéro	< 50 nm revêtement d'acide polyacrylique de sodium	<i>Caenorhabditis elegans</i>	10%	96 heures	Diminution de la croissance dans les sols avec du nano-Fe. Toxicité du Zn diminué lorsque le sol est traité avec du nano-Fe.	Fajardo <i>et al.</i> , 2015
Fe de valence zéro	< 50 nm	<i>Caenorhabditis elegans</i>	0,5-10 mg/mL (in vitro) 17 mg/g (test de sol)	96 h (croissance et survie) - 72 h (reproduction) - 7 jours de test en sol	Diminution de la croissance, de la reproduction et de la survie pendant le test in vitro. Mais augmentation de la croissance et de la reproduction dans le test sur sol.	Sacca <i>et al.</i> , 2014
Or	20 et 50 nm	<i>Eisenia fetida</i>	5-50 mg/kg masse sèche	28 jours	Les nano-Cu oxydés peuvent entrer dans la chaîne alimentaire via le sol (les vers de terre) mais les effets négatifs sur les vers de terre ne sont observés qu'à forte concentration (> 65 mg Cu / kg sol).	Unrine <i>et al.</i> , 2010
TiO ₂	15 nm	<i>Porcellio scaber</i>	0,1-3000 µg/g feuilles sèches	3 jours	L'activité des enzymes antioxydantes comme la catalase (CAT) et la glutathionne-S-transférase (GST), dans les glands digestifs est affecté dépendamment de la quantité de NMM. La taille, le taux d'alimentation, l'efficacité d'assimilation de la nourriture et la survie n'est pas affecté jusqu'à 3 000 mg/g.	Jemec <i>et al.</i> , 2008
TiO ₂	< 25 nm et <75 nm	<i>Porcellio scaber</i>	10-1000 mg ² /g nourriture sèche	14 jours	Les effets des nano-TiO ₂ sont dépendant des concentrations d'exposition et de la durée d'exposition, de la quantité consommée, de la taille et des pré-traitements des NMM. Les concentrations d'exposition de 10-1000 mg TiO ₂ /g nourriture sèche (1.35-1025 mg totalement consommé de TiO ₂ /g d'animal humide) est identifié comme sûre pour les espèces testées après 7 jours.	Drobne <i>et al.</i> , 2009
TiO ₂	10 x 50 nm (revêtement Al(OH) ₃ et siloxane polydiméthyle)	<i>Lumbricus terrestris</i>	1-100 mg/l ; 10 - 100 mg/kg nourriture sèche ; 15 mg/kg sol sec	7 jours	Les nano-TiO ₂ sont issues de cosmétiques (crèmes solaires) vieillis. Les auteurs n'observent pas de mortalité et la bioaccumulation n'est pas observée.	Lapied <i>et al.</i> , 2011

NMM	Propriétés des NMM	Organisme	Concentration en mg/kg	Temps d'exposition	Effets	Référence
TiO ₂	5 10 et 21 nm	<i>Eisenia fetida</i> <i>E. andrei</i>	20-10000	14 jours (survie) 18 semaines (croissance) 28 jours (reproduction) et 48h (évitemment)	L'exposition à des sols issus de champs et des sols artificiels contenant entre 200 et 10 000 mg de nano-TiO ₂ /kg de sol sec n'ont pas eu d'effet significatif sur la survie des jeunes et leur croissance, sur la survie des vers de terre adultes, sur la production de cocoon, la viabilité des cocons et sur le nombre total de jeune ussys de ces cocons. Cependant, les vers de terre évitent les sols artificiels amendés avec du nano-TiO ₂ . La concentration la plus faible à laquelle l'évitement est observé est entre 1000 et 5000 mg/kg. Cet évitement est spécifique à la forme nano des TiO ₂ .	McShane <i>et al.</i> , 2012
TiO ₂	< 25 nm	<i>Caenorhabditis elegans</i>	7,7 et 38,5 µg/mL	24 h - 5 jours (test de reproduction)	9 processus métaboliques affectés - augmentation de la production de DRO - reproduction diminuée	Ratnasekhar <i>et al.</i> , 2015
TiO ₂ ZnO	TiO ₂ : 32 nm ZnO : 40-100 nm	<i>Eisenia fetida</i> <i>E. andrei</i>	0,1-10000 mg/l (survie) 0,1-1000 mg/kg (reproduction)	14 jours	Les nano-ZnO sur le papier filtre est toxique pour les <i>E. fetida</i> alors que les nano-TiO ₂ ne le sont pas. Sur le sable aucun signe de toxicité pour les 2 NMM n'est observé lorsque l'expérience est réalisée dans le sable. Les 2 NMM provoquent des perturbations de la production des vers de terre dans les sols artificiels. Les nano-ZnO sont plus toxiques que les nano-TiO ₂ pour les vers de terre <i>Eisenia fetida</i> .	Cañas <i>et al.</i> , 2011
ZnO	< 50 nm	<i>Folsomia candida</i>	230 mg/kg sol sec	28 jours	<i>H. incongruens</i> est l'organisme le plus sensible au nano-ZnO diminution de la reproduction. Les nano-ZnO semblent avoir un effet toxique plus important dans la forme insoluble vis à vis des organismes terrestres.	Manzo <i>et al.</i> , 2010
ZnO	< 100 nm	<i>Folsomia candida</i>	100-6400 mg/kg sol sec	28 jours	La survi de <i>F. candida</i> n'est pas affectée par les nano-ZnO. La reproduction diminue en fonction de la quantité de nano-ZnO. Les effets toxiques sont provoqués par le rejet d'ions et non pas la taille de la particule de ZnO.	Kool <i>et al.</i> , 2011
ZnO	< 100 nm	<i>Eisenia veneta</i>	250-750 mg/kg sol sec	21 jours	A 750 mg Zn/kg la reproduction diminue par 50% lors de l'exposition aux nano-ZnO. L'activité immunitaire n'est pas affectée par les nano-ZnO. Les nano-ZnO peuvent être assimilés.	Hooper <i>et al.</i> , 2011a
ZnO	1-2,5 nm	<i>Caenorhabditis elegans</i>	10-1625 mg/L	24 h et 72 h (reproduction)	Les nano-ZnO ont une toxicité sur les nématodes similaire au ZnCl ₂ aqueux.	Ma <i>et al.</i> , 2009
ZnO	< 100 nm	<i>Porcellio scaber</i>	2-5 mg/g nourriture sèche	28 jours	La bioaccumulation de Zn dans les isopods exposés aux nano-ZnO dépend probablement de la dissolution de Zn et non de la bioaccumulation des particules nano de ZnO.	Pipan-Tkalec <i>et al.</i> , 2010
NTC multicouches		<i>Eisenia fetida</i>		7 jours	Pas d'impact sur la survie des adultes Réponse antioxydante et enzymatique	Hu <i>et al.</i> 2013
NTC multicouches		<i>Eisenia fetida</i>		14-28 jours	Accumulation	Li <i>et al.</i> , 2013

2.4.4.3.3 Impact des NMM des boues sur les plantes dans le cadre d'un épandage

Les plantes sont les premiers producteurs de biomasse dans le sol. Leurs racines sont une source de nourriture pour de nombreux habitants du sol comme les bactéries, les champignons, etc.

La plupart des effets causés par les NMM et répertoriés dans la littérature sont néfastes pour les plantes. Les caractéristiques physico-chimiques des NMM, les propriétés du sol, et les conditions d'exposition ont un impact sur l'effet des NMM sur les plantes (Pullagurala *et al.*, 2018).

De nombreuses études sur l'effet des NMM sur la germination et la croissance des plantes, ont été répertoriées. Des études reportent à la fois des effets positifs et des effets négatifs sur la croissance des plantes, ce qui prouve encore une fois, que tout dépend du type de NMM, de la plante étudiée, de la concentration de NMM, du temps de contact et de la méthode d'application. La plupart des études ont montré l'effet anti-microbien de certaines NMM sur le rejet des nutriments par la matière organique dans le sol. Les conséquences peuvent se traduire par un dérèglement des relations entre les plantes et les microbes ce qui diminue la fertilité du sol (Fayiga et Saha, 2017).

Certaines études se basent sur l'effet d'un type de NMM directement appliqué au sol. Toutefois, l'effet du NMM seul est différent de celui des NMM présents dans les biosolides. Comme vu dans le chapitre sur les transformations physico-chimiques des NMM dans le sol, les NMM peuvent avoir une biodisponibilité et des propriétés modifiées par les transformations subies. L'extrapolation des résultats peut donc s'avérer délicate et éloignée de la réalité.

Les études se sont focalisées principalement sur la croissance des graines et des pousses, la bio-distribution des NMM et les changements phénotypiques et les dommages sur l'ADN.

La plupart des plantes étudiées sont des plantes de culture et sont donc exposés aux NMM dans des temps relativement courts (McKee et Filser, 2016).

2.4.4.3.3.1 Assimilation et migration des NMM dans les plantes

Les plantes ont tendance à assimiler les substances chimiques présentes dans le sol. Il y a dès à présent de fortes preuves que les NMM sont assimilés par les plantes. L'assimilation est dépendant de la concentration des boues (Judy *et al.*, 2015) ainsi que des paramètres du sol.

Les NMM ont été détectés dans les plantes grâce à une multitude de techniques de mesures comme : la microscopie à transmission électronique, la spectrométrie dispersive en énergie, la microscopie à force atomique, la microscopie à fluorescence X, la microscopie confocale etc. (Hatami *et al.*, 2016).

L'assimilation dépend de la composition du sol, du type d'amendement dans lequel se trouvent les NMM et du type de NMM. Plusieurs paramètres agronomiques influencent l'assimilation des NMM par les plantes. Le type de média dans lequel la plante grandit lors des expériences influence donc l'assimilation des NMM. La présence de certaines substances dans les amendements du sol, comme le charbon de bois ou biochar, peut minimiser l'assimilation des NMM par les plantes (Servin *et al.*, 2017). Par exemple, Wang *et al.* (2016d) ont montré que les nano-Ag (principalement sous forme de nano-Ag₂S) provenant de boues de STEP sont biodisponibles pour les plantes principalement dans les sols ayant de fortes concentrations en Cl, probablement dû à la formation de complexes AgCl_x solubles dans le sol. La biodisponibilité augmente donc dans les sols salins ou quand l'irrigation est réalisée avec de l'eau contenant beaucoup de Cl (Wang *et al.*, 2016d). La biodisponibilité des NMM aux plantes est diminuée par la présence de substances humiques, car les NMM ont tendance à former des agrégats dans le sol (Pullagurala *et al.*, 2018). La présence d'autres contaminants peut également perturber la biodisponibilité des NMM aux plantes (Deng *et al.*, 2017).

L'assimilation des racines des nano-Ag, AgNO₃, nano-Ag₂S est plus importante lorsque les boues sont méthanisées. La décomposition des boues augmente probablement la biodisponibilité des différentes espèces d'ag nano (Schlich *et al.*, 2018). Les nano-Ag transformés sont assimilés par les plantes (Pradas del Real *et al.*, 2016). La sulfuration des nano-Ag n'empêche pas totalement la biodisponibilité, ce qui est confirmé dans l'étude de Schlich *et al.* (2018).

Zhu *et al.*, (2008) ont montré que les plants de courge qui ont poussé en culture hydroponique assimilent plus les nano-Fe₃O₄ magnétiques, que ces mêmes courges qui poussent dans le sable. Aucune assimilation n'est observée pour les courges plantées dans le sol. Ceci est expliqué par l'adhésion des NMM aux grains de sable et en plus forte proportions aux particules du sol. Dans cette

même expérience, les plants de pois n'assimilent pas les nano-Fe₃O₄ : les NMM seraient assimilés de manière différente en fonction du type de plante.

Les NMM ont des mécanismes d'assimilation dans les plantes qui leur sont propres par rapport aux formes macro ou dissoutes. Trujillo-Reyes *et al.*, (2014) ont montré que la laitue assimile plus de Cu lorsqu'il est sous forme de nano-Cu que sous forme ionique.

La **concentration des NMM impacte également l'assimilation** : la quantité de nano-CuO assimilé par le blé augmente avec l'augmentation de la concentration du média (de 5,10,50,100, et 200 mg/kg) (Zhou *et al.*, 2011).

La forme sous laquelle les NMM sont assimilés n'est pas encore connue pour l'ensemble des NMM.

Une faible biodisponibilité a été reportée : dans le maïs pour le nano-CeO₂ (Birbaïum *et al.*, 2010) dans les citrouilles pour le nano-Fe₃O₄ (Zhu *et al.*, 2008) et dans le blé pour le nano-TiO₂ et nano-ZnO (Du *et al.*, 2011). Larue *et al.* (2012) montrent que moins de 0,005% des NTC appliqués sont assimilés par les racines du blé et du colza et transportés aux feuilles, pendant 7 jours d'exposition dans du sable.

L'assimilation est donc impactée principalement par le **type de sol** dans lequel la plante grandit (salinité, acide humique, type de traitement des boues, sol sablonneux, etc.), par le **type** et la **concentration** de NMM. Certains NMM ont un mode d'assimilation qui leur sont propres en comparaison à leur forme macro ou dissoute.

Les propriétés physico-chimiques des NMM comme les aspérités surfaciques, la charge électrique, l'hydrophobicité favorisent le lien et l'assimilation cellulaire des NMM (Hatami *et al.*, 2016).

Les membranes cellulaires sont les principales zones d'interaction par lesquelles les NMM peuvent accéder à l'intérieur de la plante. Néanmoins, les mécanismes d'assimilation exacts ne sont pas encore totalement compris (McKee et Filser, 2016).

Les NMM peuvent former des complexes avec les protéines en charge du transport sur la membrane plasmique qui régulent leur entrée dans les plantes (Hatami *et al.*, 2016).

Hatami *et al.* (2016) reportent que la **taille des pores des cellules des plantes doit avoir un petit diamètre, pour permettre la pénétration directe des NMM**. Les particules plus larges étant limitées pour entrer dans les cellules épidermiques. Les nano-Fe avec revêtement carbone plus grandes que 46 nm ne sont pas transportées le système vasculaire des courges (Hatami *et al.*, 2016). Les fullerols (C₆₀(OH)₂₀) hydrophile de diamètre inférieur ou égal à 24 nm ont été détectés dans le cytoplasme d'un oignon (*Allium cepa* L.) alors que les fullerènes (C₇₀) hydrophobiques de diamètre compris entre 18,2 et 100 nm ont bloqué les pores de la membrane cellulaire et se sont agrégés entre la membrane plasmique et la membrane cellulaire (Chen *et al.*, 2010). Les nano-FeO_x ne sont pas transportés à travers les membranes plasmiques des plantes car ils sont pour la plupart supérieurs à 20 nm (Zuverza-Mena *et al.*, 2017).

À la suite de la pénétration de la membrane cellulaire, les NMM sont diffusés entre les membranes cellulaires et les membranes du cytoplasme. Des en charge du transport comme les aquaporines ou les canaux ioniques peuvent acheminer les NMM.

Certaines études ont également révélé que les mécanismes d'endocytoses (processus cellulaire par lequel une substance est internalisé, en étant entouré par une membrane plasmique) jouent un rôle important dans l'internalisation des NMM. Ces mécanismes sont généralement utilisés pour les fonctions essentielles comme l'assimilation des nutriments, la régulation des récepteurs membranaires etc. (Vázquez Núñez et de la Rosa-Álvarez, 2018).

L'incorporation des NMM par les plantes peut également être réalisée via une pénétration de la membrane des cellules. Les NTC peuvent percer la membrane cellulaire et entrer dans le cytoplasme (Wild et Jones, 2009). Dans le cytoplasme, les NMM interagissent avec leur environnement via les forces électrostatiques, de van der Waals et stérique-polymère. Les protéines peuvent se lier à la surface des NMM former des structures complexes appelées couronne protéique. Ces complexes NMM-endosome-protéine peuvent se déplacer de cellules en cellules via les plasmodesmes, qui font généralement entre 20 et 50 nm de diamètre.

Pendant la germination les NMM peuvent pénétrer les grains via l'espace intercellulaires dans le parenchyme (un des tissus le plus présent dans la plante qui participe aux fonctions de nutrition).

La figure ci-dessous présente l'assimilation des NMM via la voie apoplasmique (à travers les membranes cellulaires) et via la voie symplasmique (via le cytoplasme).

Selon Hatami *et al.* (2016) il n'y a pas de réponse claire dans la littérature pour savoir si les NMM se déplacent préférentiellement via la voie apoplasmique ou via la voie symplasmique. La plupart des données expérimentales relatent un transport via le système apoplasmique.

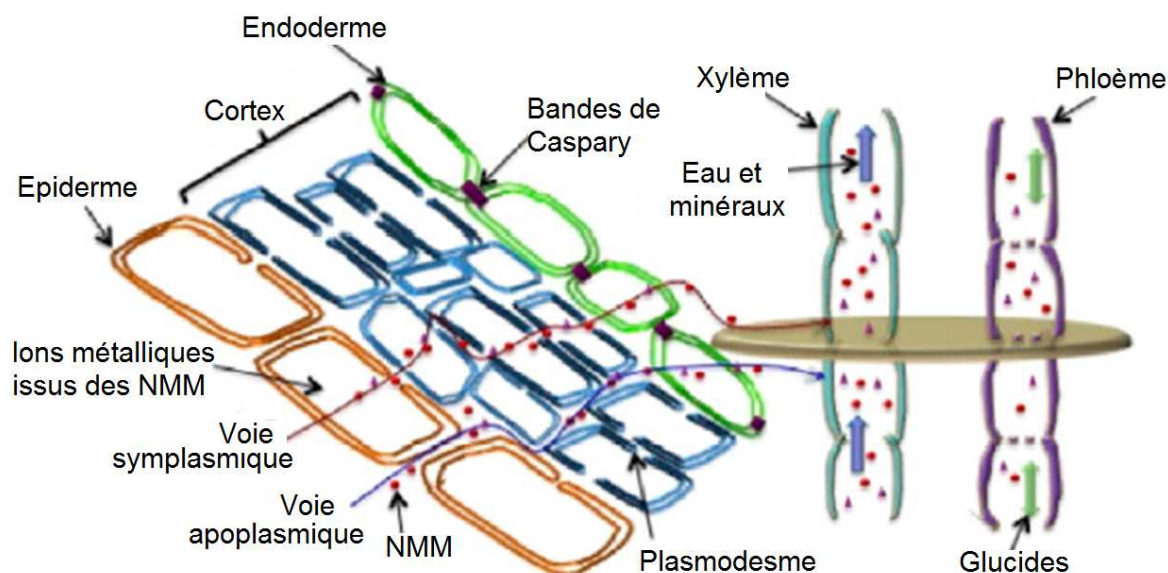


Figure 63. Schéma de coupe de tissu d'une plante et assimilation des NMM (adapté de Hatami *et al.*, 2016).

Les NMM peuvent être assimilés via les racines (Vázquez Núñez et de la Rosa-Álvarez, 2018). Des nano-Cu, des nano-ZnO, des nano-Fe avec revêtement carbone, des nano-Ag, des nano-Ag₂S, des fullerènes (C₇₀), des nano-CeO₂, des nano-TiO₂ ont été détectés dans les racines des plantes (Lee *et al.*, 2008 ; Lin *et al.*, 2008 ; Gonzalez-Melendi *et al.*, 2008 ; Colman *et al.*, 2013 ; Lin *et al.*, 2009).

Certains NMM avec une faible solubilité, comme les nano-TiO₂ et le nano-CeO₂ peuvent rester dans le sol ou être assimilés par les racines sous forme nanoparticulaire.

Les NMM sont transportés des racines aux feuilles ou aux fruits. La mobilité des racines aux tiges pourrait être possible par le xylème, composant le tissu conducteur de la plante. Cependant la mobilité et la biotransformation varient pour chaque type de NMM (Pullagurala *et al.*, 2018). Ce transport des racines aux parties aériennes est attesté pour le nano-CuO (Wang *et al.*, 2012), le nano-ZnO (Priester *et al.*, 2012). Le nano-Ag serait séquestré dans les racines (Schlich *et al.*, 2018).

Les nano-TiO₂ sont assimilés par les racines et migrent jusqu'aux parties aériennes, comme les feuilles et les fruits sans subir de biotransformation (Servin *et al.*, 2012). À *contrario*, les NMM à base de cérium ont tendance à former des ions qui interagissent avec des composés organiques des plantes (Gui *et al.*, 2015). Les nano-Ag s'agrègent à la surface des racines, et lorsque le nano-Ag est lié aux racines, il sert de source d'ions argent. Une fois que les nano-Ag sont dans le système vasculaire, ils sont montés dans les racines jusqu'aux feuilles (Zuverza-Mena *et al.*, 2017).

Plusieurs auteurs ont reporté l'accumulation de Ce issu de nano-CeO₂ dans : les feuilles de coriandre (Morales *et al.*, 2013), les tomates (Wang *et al.*, 2012), le riz (Rico *et al.*, 2013) et le concombre (Zhao *et al.*, 2013). Cependant, Barrios *et al.* (2016a ; 2016b) ont trouvé que les plants de tomates qui ont grandi dans du sol amendé de nano-CeO₂ ne retiennent pas beaucoup de Ce : le contenu de Ce des fruits étant en dessous de la limite détectable.

L'assimilation peut également être réalisée dans les parties aériennes de la plante (feuilles, tiges), via les **stomates** (structures épidermiques des feuilles et des tiges destinées à permettre, mais aussi

réguler, les échanges gazeux) et les **cuticules** (revêtement protecteur des parties aériennes des plantes, lipidique, extracellulaire, hétérogène, et résistant à la biodégradation) (McKee et Filser, 2016). Le transport des NMM est possible des parties aériennes de la plante jusqu'aux racines (Hatami *et al.*, 2016).

Le nano-Ag et le nano-TiO₂ peut être internalisé dans les feuilles de laitue (*Lactuca sativa*) (Larue *et al.*, 2014a ; 2014b) et le nano-CuO est internalisé dans les feuilles de coton transgénique par endocytose (pas dans les feuilles du coton conventionnel) (Le Van *et al.*, 2016). Une transformation chimique a lieu pour les nano-Ag (production d'ions et sulfuration) mais pas pour les nano-TiO₂.

Ci-dessous le schéma est adapté de la revue bibliographique de Zuverza-Mena *et al.* (2017) et reprend les interactions entre la section transversale de la zone d'absorption d'une racine et les voies d'absorption des NMM dans les plantes.

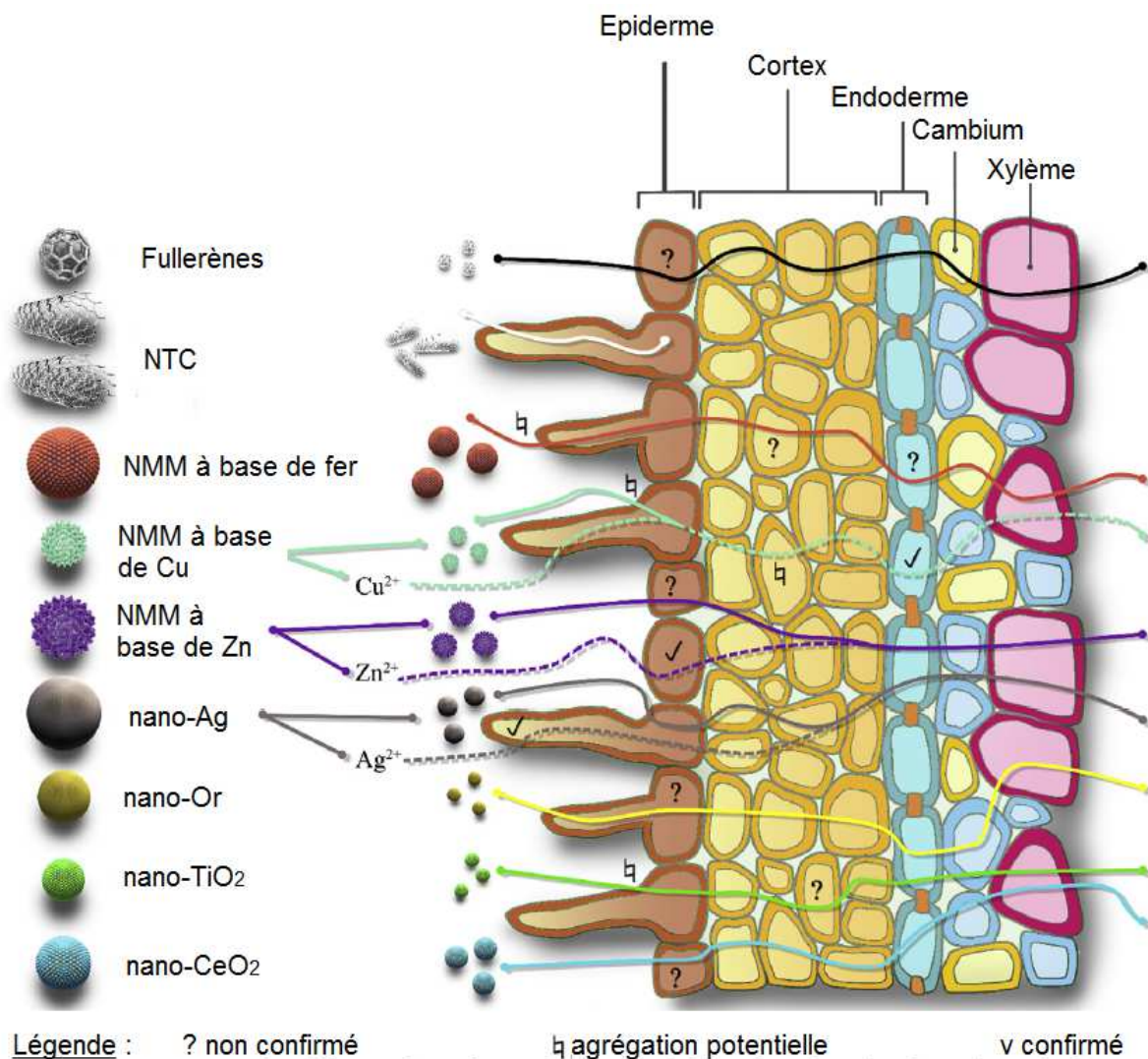


Figure 64. Absorption des NMM dans la zone d'absorption racinaire des plantes (adapté de Zuverza-Mena *et al.*, 2017).

Le tableau ci-dessous, présente les plantes qui assimilent les NMM répertoriées dans la littérature et le lieu où les NMM sont présents.

Tableau 43. Assimilation des NMM par les plantes (adapté de Hatami et al., 2016 ; Zuverza-Mena et al., 2017 et McKee et Filser, 2016).

Type de NMM	Espèce de plante	Partie assimilant	Référence
Nano-Ag, AgNO ₃ , nano-Ag ₂ S	Avoine	Racine	Schilch et al., 2018
Fullerol (C ₆₀ (OH) ₂₀)	melon amer <i>Momordica charantia</i>	Racine, tige, pétiole, feuille, fleur et fruit	Kole et al., 2013
Fullerènes (C ₇₀)	<i>Oriza sativa</i>	Racines	Lin et al., 2009
NTC multi-couche	Courge <i>Cucurbita pepo</i>	NTC observés dans les membranes cellulaires des racines et facilitent le transport de phénanthrène dans les cellules vivantes	Wild et Jones, 2009
NTC	Fève	Feuilles	Wang et al., 2014
NTC multi-couche	Blé et colza	Moins de 0,005% des NTC appliqués sont assimilés par les racines et transportés aux feuilles	Larue et al., 2012a
Fer avec revêtement de carbone	Courge <i>Cucurbita pepo</i>	NMM observés dans les espaces extracellulaires et à l'intérieur des cellules.	Gonzalez-Melendi et al., 2008
Fer avec revêtement de carbone	Courge <i>Cucurbita pepo</i>	NMM ont migré vers les parties aériennes par le système vasculaire. Les particules plus grandes que 46 nm n'ont pas été transportées.	Corredor et al., 2009
Fe et Fe ₃ O ₄	Laitue <i>Lactuca sativa</i>	Agrégation dans les racines	Trujillo-Reyes et al., 2014
Fe ₂ O ₃	Tournesol <i>Helianthus annuus</i>	Peu d'assimilation et de transport de NMM	Martinez-Fernandez et al., 2016a
Fe ₃ O ₄	Citrouille <i>Cucurbita mixta</i>	Transport des NMM à travers les tissus de la plante ; Feuilles, tiges Accumulation à la surface des racines	Zhu et al., 2008
Fe ₃ O ₄	Cresson et pois <i>Lepidium sativum</i> et <i>pisum sativum</i>	Accumulation dans les racines à cause d'une forte adsorption	Bystrzejewska-Piotrowska et al. 2012
Fer de valence zéro	<i>Typha Latifolia</i>	Peu de transport jusqu'aux tiges Pénétration des NMM à travers plusieurs couches de cellules épidermiques.	Ma et al., 2013
Fe ₃ O ₄	<i>Lolium perenne</i> Citrouille <i>Cucurbita mixta</i>	Pas d'assimilation Obstruction des aquaporines	Wang et al., 2011a
Or	Pastèque « black diamond »	Racines, tige, feuille	Raliya et al., 2016
Or	<i>Myriophyllum simulans</i> , <i>Egeria densa</i> , <i>azolla caroliniana</i>	Assimilation par les racines en fonction de la taille et de l'espèce	Glenn et al., 2012
Or	Tabac <i>Nicotiana tabacum</i>	Preuve de biomagnification	Judy et al., 2012
Or	Tabac <i>Nicotiana tabacum</i> Blé <i>triticum aestivum</i>	Accumulation dépendant du type de plante	Judy et al., 2011
Or	Riz <i>Ozyra sativa</i>	NMM observés dans le mésophylle et dans le système vasculaire du centre de la graine	Koelmel et al., 2013
Or	Tabac <i>Nicotiana tabacum</i>	Assimilation sélective vis-à-vis de la taille	Sabo-Attwood et al., 2012
Cuivre et dérivés	Coriandre	Racine, pousse	Zuverza-Mena et al., 2015

Type de NMM	Espèce de plante	Partie assimilant	Référence
CeO ₂	Haricots rouges	Racine, tige, feuilles et autres parties aériennes	Gui <i>et al.</i> , 2015
CeO ₂	Blé	Racine, pousse, grains	Rico <i>et al.</i> , 2017
CeO ₂	Tomate <i>Solanum lycopersicum</i>	Dans les fruits : Ce	Wang <i>et al.</i> , 2012
CeO ₂	Coriandre <i>Coriandrum sativum</i>	Augmentation de l'accumulation du Ce dans les racines et les tiges ;	Morales <i>et al.</i> , 2013
CeO ₂	Soja	Tissus des racines et nodules	Priester <i>et al.</i> , 2012
TiO ₂	Concombre	Racine, pousse	Servin <i>et al.</i> , 2012
TiO ₂	<i>Lactuca sativa</i>	Feuille	Larue <i>et al.</i> , 2014b
TiO ₂	Blé <i>Triticum aestivum</i>	NMM principalement présents à la surface des racines	Du <i>et al.</i> , 2011
TiO ₂	Blé <i>Triticum aestivum</i> , <i>Rumex Crispus</i>	Racines	Jacob <i>et al.</i> , 2013
Cu	<i>Triticum aestivum</i>	Cytoplasme et les membranes cellulaires des racines	Lee <i>et al.</i> , 2008
Cu CuO	Laitue <i>Lactuca sativa</i>	Plus d'accumulation du Cu sous forme de NMM que sous forme ionique	Trujillo-Reyes <i>et al.</i> , 2014
CuO	<i>Elsholtzia splendens</i>	Cu présents principalement sous forme de CuO à l'intérieur des tissus	Shaw <i>et al.</i> , 2014
CuO	<i>Landoltia punctata</i>	Cu présent en quantité plus importante dans les feuilles que dans les racines	Shi <i>et al.</i> , 2011
CuO	Radis, fétuque annuel et fétuque vivace	Racine, pousse	Atha <i>et al.</i> , 2012
CuO	<i>Halimione portulacoides</i> , <i>phragmites australis</i>	Pas de transfert de Cu dans les racines de <i>H. portulacoides</i> Moins d'accumulation dans les racines quand le Cu est sous la forme de NMM, le transfert de Cu varie entre les différentes espèces de plantes Les Cu peuvent s'agréger et donc réduisent leur disponibilité	Andreotti <i>et al.</i> , 2015
CuO	<i>Triticum aestivum</i> Blé	Bioaccumulation du Cu	Dimkpa <i>et al.</i> , 2012
CuO	<i>Triticum aestivum</i> Blé	L'assimilation augmente avec la concentration	Zhou <i>et al.</i> , 2011
CuO	<i>Microcystis aeruginosa</i>	Cu dans les plantes principalement sous forme de Cu ₂ O A priori, l'internalisation n'affecte pas la cellule	Wang <i>et al.</i> , 2011a,b
Ag	<i>Phaseolus radiatus</i>	Racines	Lee <i>et al.</i> , 2012
Ag	<i>Carex Lurida</i> , <i>Juncus Effusus</i> , et <i>Panicum virgatum</i>	Tissus de la plante.	Colman <i>et al.</i> , 2013
Ag	<i>Arabidopsis</i>	Taches brunes sur les racines Transport jusqu'aux tissus interne de la racine	Geisler-Lee <i>et al.</i> , 2014
Ag	<i>Lactuca sativa</i>	Feuille	Larue <i>et al.</i> , 2014a
ZnO	<i>Lolium perenne</i>	Membranes cellulaires des racines	Lin <i>et al.</i> , 2008
ZnO	Maïs <i>Zea mays</i>	Racines et tiges Internalisation du Zn par la voie apoplasmique	Zhao <i>et al.</i> , 2012

2.4.4.3.3.2 Mécanismes de toxicité des NMM sur les plantes

Comme expliqué dans le paragraphe 2.4.4.3.3.1 Assimilation et migration des NMM dans les plantes, les NMM peuvent entrer dans la cellule, via plusieurs processus (en se liant avec les protéines en charge du transport, via les canaux ioniques, via endocytose, rupture de la membrane) et entrer dans le cytoplasme (Hatami *et al.*, 2016).

Les microfilaments du cytosquelette (un réseau filamenteux à l'intérieur d'une cellule, lui conférant ses propriétés mécaniques comme la rigidité) peuvent être perturbés par certains NMM, comme le nano-TiO₂, ce qui affecte la viabilité du plasmodesme (Hatami *et al.*, 2016).

Les mécanismes provoquant la toxicité des NMM dans les cellules des plantes sont résumés dans le schéma ci-dessous de la Figure 65.

L'exposition des NMM provoque une toxicité pour la cellule. Les NMM peuvent effectivement pénétrer la cellule des plantes et provoquer des stress oxydatifs via la production de Dérivés Réactifs de l'Oxygène (DRO). Ceci va en conséquence interférer avec les différents processus métaboliques dans la cellule en attaquant les membranes, les lipides, l'ADN et les protéines. Les mécanismes de défense de la plante contre la surproduction de DRO sont à la fois enzymatiques (production d'enzymes antioxydantes permettant une détoxification) et non enzymatiques (activation des gènes qui permettent à la plante de s'adapter) (Hatami *et al.*, 2016).

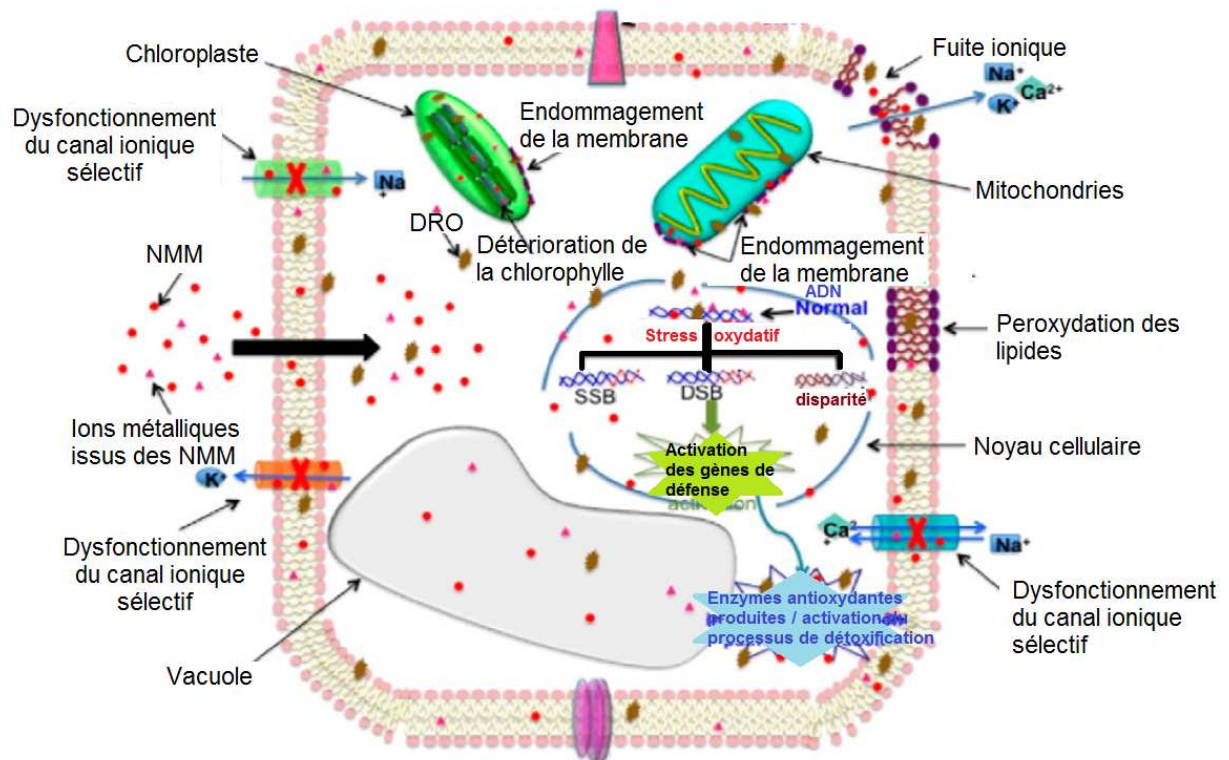


Figure 65. Effets des NMM sur la cellule de la plante et mécanismes de défense mis en jeu par la cellule (adapté de Hatami *et al.*, 2016).

Tous les NMM (carbonés et à base de métaux) sont capables de produire un stress oxydatif et générer un excès de DRO, qui peut potentiellement affecter la structure des protéines (Hatami *et al.*, 2016).

Amplification du stress oxydatif et modification de l'activité des enzymes régulatrices des oxydo-réductions

Rappel : L'importance de la régulation des processus d'oxydation dans les cellules des êtres vivants

« Dans les conditions physiologiques, un équilibre existe entre la génération d'espèces dérivés réactives de l'oxygène (DRO) et les systèmes de défense antioxydants. Cependant, de nombreuses causes peuvent rompre cet équilibre et être à l'origine d'une augmentation du taux de DRO dans la cellule. Ce processus est appelé « stress oxydatif » ou encore « stress oxydant ». Les DRO sont de puissants oxydants qui vont induire dans la cellule des dommages au niveau des macromolécules, être responsables de la peroxydation lipidique, de l'apparition d'une porosité membranaire et de la cytolyse cellulaire, ainsi que d'une diminution du métabolisme protéique et de l'oxydation des nucléotides. Selon le niveau des dommages générés, la cellule peut s'engager soit vers un processus de réparation soit vers la mort cellulaire. » (Poinso A., 2016).

Les régulateurs cellulaires du stress oxydatif existent et notamment une enzyme majeure du maintien de l'homéostasie cellulaire est la superoxyde dismutase (SOD).

« Grâce à son activité antioxydante majeure, la SOD est un élément fondamental dans la lutte contre le stress oxydatif. Chaque organisme privilégie cependant le type de SOD - au fer, au cuivre-zinc ou au manganèse- qui correspond le mieux à son milieu de vie. » (Poinso A., 2016).

Certains NMM sont phytotoxiques à cause de leur dissolution, provoquant le rejet d'ions toxiques ce qui provoque la production d'un excès de DRO (Pullagurala *et al.*, 2018) responsables des réactions oxydo-réductions, la formation de liaisons et l'oxydation de biomolécules (Fayiga et Saha, 2017).

En présence de DRO, les cellules des plantes ont tendance à mourir à cause de dommages dans leur ADN et de dénaturation des protéines. Atha *et al.* (2012) ont reporté la formation de plusieurs lésions de l'ADN lors de l'exposition des radis et des fêtuques aux NMM à base de cuivre. D'autres biomolécules comme les protéines et les glucides ont également été affectés par les NMM. Les nano-CuO peuvent provoquer la formation de DRO et provoquer un stress oxydatif qui endommage d'ADN (Zuverza-Mena *et al.*, 2017).

Les nano-or amplifient le stress oxydatif du *Brassica Juncea* dans des concentrations supérieures ou égales à 10 mg/kg (McKee et Filser, 2016). A 125 et 500 mg/kg les nano-ZnO provoquent un stress oxydatif des pois verts (McKee et Filser, 2016). Les nano-TiO₂ provoquent une augmentation de l'activité de superoxydation dismutase dans les tomates entre 50 et 5 000 mg/kg. L'augmentation de cette enzyme est également observée pour les nano-Ag à 100 et 1 000 mg/kg dans les tomates (McKee et Filser, 2016). Cette activité est synonyme d'un stress oxydatif fort. Les NTC augmentent l'activité de la peroxydase dans les semences de *Onobrychis arenaria* (Smirnova *et al.*, 2012).

Les plantes activent les enzymes antioxydantes dans le cadre d'un mécanisme de détoxification. Par exemple Trujillo-Reyes *et al.* (2014) ont trouvé que les racines de laitue exposées aux nano-CuO et nano-Cu, augmentent l'activité de la catalase alors que l'activité de la peroxydase ascorbate diminue.

Majumdar *et al.* (2015) ont reporté une augmentation de l'activité de stress des enzymes dans les plantes. En effet, les haricots rouges exposés aux nano-CeO₂ subissent une peroxydation des lipides et une augmentation de la présence d'enzymes antioxydantes à cause d'une augmentation des DRO. L'augmentation de DRO a été également répertorié sous exposition de *Brassica juncea* aux nano-Ag (Sharma *et al.*, 2012), *Spirodela polyrhiza* (Jiang *et al.*, 2014), et *A. thaliana* couplée d'une augmentation des concentrations d'acide aminés (Wen *et al.*, 2016).

Tous les NMM carbonés peuvent potentiellement modifier l'expression génétique inclus dans les réponses aux stimuli (Zuverza-Mena *et al.*, 2017). Par exemple, les NTC impactent l'expression des gènes impliqués dans la réponse au stress des tomates (Lahiani *et al.*, 2015).

Les NTC modifient la structure de l'ADN dans les tissus des plantes. Les NTC à plusieurs couches déclenchent des aberrations chromosomiques dans les racines d'*Allium cepa*, ce qui provoque l'expression différentielle des gènes de la division cellulaire et de l'apoptose (Ghosh *et al.*, 2011).

Tableau 44. Dommages créés par l'entrée des NMM (adapté de Hatami et al., 2016 ; Zuverza-Mena et al., 2017 et McKee et Filser, 2016).

Type de NMM	Concentrations	Media de croissance	Espèce de plante	Temps d'exposition	Partie assimilant	Référence
Graphène	500-2 000 mg/L	Hoagland medium Papier filtre avec de la solution de graphène	Tomate - <i>Solanum lycopersicum</i> ; Chou - <i>Brassica oleracea</i> ; Epinard rouge - <i>Amaranthus dubius</i> ; Laitue - <i>Lactuca sativa</i>	20 jours	Production de DRO dépendante de la concentration de NMM et mort cellulaire	Begum et al., 2011
Graphène	40 – 90 mg/L	JPL medium	Arabidopsis	7 jours	Noyau fragmenté, endommagement de la membrane cellulaire et dysfonctionnement des mitochondries	Begum et Fugetsu, 2013
NTC multicouches	10 ; 20 et 50 µg/ml	Aqueux	Oignon - <i>Allium sepa</i>	24h	Aberrations chromosomiques, fragmentation de l'ADN et apoptose dans les cellules des racines	Ghosh et al., 2011
NTC multicouches	0,005-0,5 mg/L	MS médium agar	Cellules de tabac	30 jours	Augmentation de la croissance cellulaire Régulation de la division cellulaire et de la croissance par activation de l'acheminement de l'eau et la division cellulaire.	Khodakovskaya et al., 2012
CuO	>100 mg/L	Agar	Haricots mung – <i>Vigna radiata</i>	21 jours	Augmentation de la peroxydation des lipides et de l'H ₂ O ₂ . Augmentation de la présence de DRO avec augmentation des concentrations de nano-CuO. Modulation de l'expression des gènes	Nair et al., 2014
CuO	20 ; 50 ; 100 ; 200 ; 400 ; 500 mg/L	Agar	<i>Arabidopsis</i>	21 jours	Excès de production de DRO	Nair et Chung, 2014
CuO	1 mg/L	Solution Hoagland	<i>Landoltia punctata</i>	9 jours	Stress oxydatif, qui à son tour provoque des dommages des membranes cellulaires et de l'ADN.	Shi et al., 2011
CuO	40 ; 80 et 120 mg/L	MS medium	Orge -	20 jours	Rejet de DRO, endommagement de la membrane cellulaire, Activité enzymatique insuffisante pour gérer le stress généré par l'exposition au nano-CuO pendant 20 jours	Shaw et al., 2014
CuO	500 mg/kg	Sable	Blé - <i>Triticum aestivum</i>	14 jours	Stress oxydatif	Dimkpa et al., 2012
CuO	10, 100, 500 1 000 mg/L	Média aqueux	Radis, fêtuque annuel et fêtuque vivace	6 jours	Endommagement de l'ADN	Atha et al., 2012
CuO	1 mg/L	Solution Hoagland	<i>Landoltia punctata</i>	9 jours	Stress oxydatif à cause d'un changement de la répartition du Cu dans la plante Endommagement de la membrane cellulaire et de l'ADN	Shi et al., 2011
Fe Fe ₃ O ₄	10, 20 mg/L	Hydroponie	Laitue <i>Lactuca sativa</i>	15 jours	Augmentation de l'activité enzymatique à cause d'un stress provoqué par un changement de la composition des minéraux, ce qui provoque la réduction de la taille des racines, une diminution de l'accumulation de la chlorophylle. Agrégation des NMM aux racines affectant l'entrée d'eau.	Trujillo-Reyes et al., 2014
Or	100 ; 200 ; 300 et 400 mg/L	MS media	Moutarde - <i>Brassica juncea</i>	10 jours	Augmentation du stress et des radicaux libres et de la proline	Gunjan et al., 2014
ZnO	125, 250, 500 mg/kg	Sol	Pois - <i>Pisum sativum</i>	25 jours	Des nano-ZnO dopés avec du Fe produisent moins de DRO	Mukherjee et al., 2014
ZnO	50 mg/kg	Sable	Blé - <i>Triticum aestivum</i>	7 mois	Augmentation de la production de DRO	Du et al., 2011
ZnO	2 000 – 4 000 mg/kg	Hydroponie	Mesquite	15 jours	Augmentation de la production de DRO	Hernandez-Viezcas et al., 2011

2.4.4.3.3.3 Impact des NMM sur la germination des plantes

Les NMM peuvent perturber la germination des plantes. Cependant, en fonction des modes opératoires, les résultats peuvent être contradictoires.

L'exposition aux NMM de cuivre affecte la germination et les paramètres agronomiques comme la taille des racines et des pousses dans les plants de coriandre (Zuverza-Mena *et al.*, 2015).

Les nano-Ag ont un effet toxique sur les plants de riz, dépendant de la taille et de la quantité de nano-Ag. L'augmentation de la concentration des nano-Ag de 0,1 à 1 000 mg/l et l'augmentation de la taille des nano-Ag au-delà de 20-150 nm de diamètre augmente l'effet d'inhibition sur la germination des graines et la croissance des semences (Thuesombat *et al.*, 2014).

Les nano-SiO₂ augmentent la germination des graines et stimulent le système antioxydant de la courge dans des conditions de salinité forte, sous stress de NaCl (Siddiqui *et al.*, 2014).

Khodakovskaya *et al.* (2011) ont observé une accélération de la germination de *Lycopersicon esculentum* après une exposition aux NTC. Les semences de tomates exposées à des NTC ont un plus grand taux de germination et une production de biomasse plus élevée, grâce à la capacité des NTC de pénétrer le tégument (tissu formant une enveloppe autour de divers organes)²¹ épais de la graine et favorise l'absorption de l'eau à l'intérieur de la graine (Khodakovskaya *et al.*, 2009).

En fonction des NMM, différents résultats ont été montrés : les nano-Al₂O₃ et nano-SiO₂ n'ont pas d'effet sur la germination de *A. thaliana*, alors qu'une interruption de la germination est observée lors de l'exposition aux nano-ZnO (Ma H. *et al.*, 2013).

Les effets de la germination en présence de nano-ZnO sont contradictoires : Prasad *et al.* (2012) reportent une augmentation de la germination et de la vigueur des semis lors de l'exposition à 1 000 mg/l de nano-ZnO dans une suspension pendant 3 heures alors qu'une inhibition de la germination est reportée par Lin et Xing, (2007) lorsque les grains de maïs sont exposés à 2 000 mg/l de nano-ZnO pendant 2 heures dans une suspension.

Les effets de la germination liés aux nano-TiO₂ sont également contradictoires dans la littérature. Les nano-TiO₂ permettent d'accélérer la croissance des racines (partie du germe destinée à former des racines) et des plumules (partie du germe destinée à former la tige) des semis de canola (*Brassica napus*) (Mahmoodzadeh *et al.*, 2013a). Feizi *et al.* (2012) quant à eux ne trouvent pas de changement dans la germination des grains de blé exposés aux nano-TiO₂ à 1-500 mg/l. cependant, au cours du temps est observé une diminution du temps de germination à 10 mg/L (Feizi *et al.*, 2012). Castiglione *et al.* (2011) trouvent une augmentation du temps de germination des semences de *Vicia narbonensis* exposés aux nano-TiO₂.

Le Tableau 45 résume les impacts des NMM sur la germination des plantes.

²¹ tissu formant une enveloppe autour de divers organes

Tableau 45. Effets des NMM sur la germination des plantes (adapté de Hatami et al., 2016 ; Zuverza-Mena et al., 2017 et McKee et Filser, 2016).

NMM	Concentration de NMM	Media de croissance	Espèce de plante	Effet sur la germination des plantes	Référence
NTC	50 µg/ml	Agar et le Medium Murashige et Skoog (MS)	<i>Lycopersicum esculentum</i> Tomate	Accélération de la germination	Khodakovskaya et al. (2011)
NTC multicouches	2 000 mg/L	Médium aqueux – assiette de pétri	Colza, radis, fêtuque, laitue, maïs, concombre	Germination non affectée	Lin et Xing, 2007
NTC couche simple	0,025 ; 0,05 et 0,1 mg/L	Medium Murashige et Skoog (MS)	Orge, maïs, riz, soja, millet vivace (<i>Panicum virgatum</i>) tomate et cellules de tabac	Germination active et augmentation de la croissance des semis	Lahiani et al., 2015
NTC multicouches	0,01 ; 0,1 et 0,5 % en masse dans les boues de STEP	Boues de STEP	Cresson, sorgho, tomate, radis, et concombre (<i>Lepidium sativum</i> , <i>Sorghum saccharatum</i> , <i>Solanum lycopersicon</i> , <i>Raphanus sativus</i> et <i>Cucumis sativus</i>)	Augmentation de la germination des graines à différents niveaux en fonction du type de boues	Oleszczuk et al., 2011
NTC multicouches oxydés	2,3 µg/L	Solution de NTC oxydés	Moutarde	Temps de germination raccourcis Augmentation de croissance des racines et du développement des tiges	Mondal et al., 2011
NTC multicouches	40 à 2560 mg/L	Assiettes de pétri avec agar	Luzerne et blé	Augmentation de la germination et de l'élongation des racines	Miralles et al., 2012
NTC multicouches	5 ; 10 ; 20 ; 40 ; 60 mg/L	Agar bactériologique et agarose	Maïs	A faible concentration : augmentation de la germination	Tiwari et al., 2014
				A forte concentration : diminution de la germination	
NTC multicouches + Fullerol	50 mg/L	Suspension de gel d'agarose	Tomate	Augmentation de germination et la taille des semences	Ratnikova et al., 2015
				La couche externe des graines perd de sa perméabilité	
Nano-TiO ₂			Canola	Augmentation de la croissance des racines et des plumules	Mahmoodzadeh et al., 2013a
Nano-TiO ₂	0, 0,1, 1, 2,5, 5%	Agar	Tabac	Inhibition de la germination	Frazier et al., 2014
Nano-SiO ₂	8 g/l	Présence de NaCl et sans NaCl	<i>Lycopersicum esculentum</i> (tomate)	Augmentation de la germination des graines Augmentation de la résistance aux stress oxydatifs	Siddiqui et al., 2014
Nano-Ag	0.1-1000 mg/l 20-150 nm		Riz	Inhibition de la germination. Effet qui devient plus important avec l'augmentation de la concentration et de la taille des NMM	Thuesombat et al., 2014
Nano-Ag	0, 125, 250, 500 mg/L	Aqueux	Radis	Germination non affectée	Zuverza-Mena et al., 2016
Nano-Ag	800 mg/kg	Sol	Pois faba	Diminution de la germination	Abd-Alla et al., 2016
ZnO	400, 2 000 et 4 000 mg/L	Agar	arabidopsis	Effets inhibitoires sur la germination et sur l'élongation des racines et le nombre de feuilles	Lee et al., 2010a
ZnO	100 mg/L	MS medium	arabidopsis	Effets inhibitoires sur la germination, retard de la nodulation, de la taille des racines et des tiges	Landa et al., 2012
ZnO	0,1 – 1 000 mg/L	In vitro	Maïs et chou	Germination et taille des racines moins affectées par les	Pokhrel et Dubey, 2013

				nano-ZnO que par les ions Zn	
ZnO	0-4 000 mg/L	In vitro	Mesquite, Palo Verde, et tumbleweed	Germination pas significativement affectée	De La Rosa <i>et al.</i> , 2011
ZnO	1000 mg/L	Sol	Cacahuète	Augmentation de la germination et de la vigueur des graines germées	Prasad <i>et al.</i> , 2012
ZnO	2 000 mg/L	In vitro	Colza, radis, fêtuque, laitue, maïs et concombre	Inhibition de la germination et réduction de la taille des racines	Lin et Xing, 2007
ZnO	10, 100, 500 et 1 000 mg/L	In vitro	Riz	Pas d'effet sur la germination Taille et quantité de racine réduite	Booyanitipong <i>et al.</i> , 2011
ZnO	0, 500, 1 000, 2 000, et 4 000 mg/L	Média aqueux	Colza	Pas d'effet sur la germination	Lopez-Moreno <i>et al.</i> , 2010b
ZnO	1 600 mg/L	In vitro	Luzerne, tomate et concombre	Germination du concombre augmentée de 10 %	De La Rosa <i>et al.</i> , 2013
				Germination des tomates et de la luzerne diminuée de 20 et 40 % respectivement	
ZnO	100-1 000 mg/L	In vitro et culture	Pois	Pas d'impact sur la germination	Raliya <i>et al.</i> , 2015
Nano-Cu Nano-CuO	0, 20 et 80 mg/kg	Sol	Coriandre	Réduction de la germination pour le nano-CuO Nano-Cu n'affecte pas la germination à 80 mg/L mais réduit l'élongation des tiges	Zuverza-Mena <i>et al.</i> , 2015
Cu	130-660 mg/kg	Sol	Laitue – <i>Lactuca sativa</i>	Pas d'effet quand les semis sont réalisés le même jour que le sol est amendé.	Shah et Belozerova 2008
CuO	40, 80 et 120 mg/L	Média aqueux	Riz	Diminution des racines, de la croissance des tiges et de la germination	Shaw et Hossain, 2013
CuO	2 ; 5 ; 10 ; 20 ; 30 ; 40 ; 50 100 mg/L	Hydroponie	Maïs	Pas d'effet sur la germination	Wang <i>et al.</i> , 2012a ;b
Fe ₃ O ₄	116 µg/mL	Non précisé	Laitue et concombre	Faible impact sur la germination	Barrena <i>et al.</i> , 2009
Fe ₃ O ₄	0,67 mg/mL	Non précisé	Laitue, radis, épinard et concombre	Inhibition totale de la germination	Garcia <i>et al.</i> , 2011
Fe ₃ O ₄	0 ;100 ; 250 ; 500 ; 1 000 ; 2 000 ; 5 000 mg/L ou mg/kg	Milieu aqueux ou sol	Orge, fêtuque, lin	Inhibition de la germination variant en fonction de la plante et du type de sol	EI-Temsah et Joner, 2012

2.4.4.3.3.4 Impact des NMM sur la morphologie et la croissance des plantes

Les perturbations de la morphologie ont été répertoriées dans la littérature au niveau des racines et des parties aériennes de la plante.

L'épandage avec des boues contenant des NMM de TiO₂, Ag et ZnO a provoqué la réduction de la formation de nodules sur les racines du légume *Medicago truncatula*. Les auteurs concluent que leurs résultats sont liés à une forte bioaccumulation de Zn à cause du nano-ZnO (Chen *et al.*, 2015). De la même manière, l'exposition de nano-ZnO provoque une réduction de la longueur des racines des pois (Huang *et al.*, 2014). La taille des racines est également réduite pour les semis de radis, colza, fêtuque, laitue, maïs, et de concombre, après exposition aux nano-ZnO (Zuverza-Mena *et al.*, 2017) et pour le soja lors de la présence de 100 à 1 000 mg/kg de nano-CeO₂ (McKee et Filser, 2016).

Lorsque les racines des plantes sont exposées à du nano-Ag, des altérations de la morphologie des cellules ainsi qu'un changement notable de couleur au bout des racines apparaissent. Ces effets sont attribués à l'adsorption des nano-Ag (Zuverza-Mena *et al.*, 2017). De plus, la croissance des racines dans les plantes *monocotyledonous* et *dicotyledonous* est inhibée par les nano-Ag transformés (principalement Ag₂S et Ag₂S organique et/ou amorphe) dans un sol mélangé avec des boues de STEP (Schlich *et al.*, 2018).

Des perturbations de la croissance ont été répertoriées dans de nombreuses plantes en présence notamment de nano-Ag et nano-Ag sulfurés, de nano-ZnO, certains NMM carbonés, de NMM de silice, de boîtes quantiques et de Nano-TiO₂. Les impacts sont aussi observés sur la quantité de biomasse que va produire la plante lors de sa croissance. De nombreux auteurs répertorient une augmentation ou une réduction de la biomasse en présence de NMM.

De nombreuses espèces dérivée du nano-ag présentent des effets négatifs sur la croissance des plants de tomate et les champignons mycorrhizal comme sur la structure des communautés microbiennes des sols qui sont amendés par les boues de STEP (Judy *et al.*, 2015). Nano-Ag₂S est moins toxique que Ag⁺ et nano-Ag avec revêtement PVP.

La taille des plants de *Solanum lycopersicum* augmente lorsque le sol est amendé avec des nano-ZnO dans des concentrations de 250 mg/kg. Au-delà de cette concentration, la taille des racines est également affectée (Raliya *et al.*, 2015).

Les nano-ZnO inhibent significativement la croissance des plants de soja à 3 000 mg/kg (Wang *et al.*, 2015) et de champignons phytopathogènes (Dimkpa *et al.*, 2013). Les effets du nano-ZnO sur la croissance du maïs dépendent également de la quantité de nano-ZnO (Lui *et al.*, 2015) : entre 100 et 200 mg/kg, les nano-ZnO stimulent ces paramètres ; à 400 mg/kg ils n'ont pas d'effet et finalement ils sont toxiques entre 800 et 3 200 mg/kg.

La croissance des pois dit cornille est réduite en présence de nano-TiO₂ à 500 mg/kg. En fonction de la taille des nano-TiO₂ testés et du mode d'application, les effets varient (McKee et Filser, 2016). La présence de nano-TiO₂ limite l'assimilation des nutriments et par conséquent réduit la croissance de la plante (Du *et al.*, 2011). Cependant, à moins de 200 mg/kg nano-TiO₂ n'affecte pas la croissance des maïs et du soja dans le sol naturel (Burke *et al.*, 2014). Les nano-TiO₂ augmentent même la croissance du blé (Chen H. *et al.*, 2014b).

Les NMM peuvent être bénéfiques pour les plantes. Par exemple les boîtes quantiques de graphène améliorent le taux de croissance des plants d'ail et de coriandre (McKee et Filser, 2016). Les NMM comme les silices stimulent également la croissance des plantes. Cela peut être dû au fait que certains éléments de transition sont essentiels pour la croissance de la plante. De plus, ils peuvent augmenter le rendement d'une culture et aider à limiter l'invasion des pathogènes (Pullagarala *et al.*, 2018). Les nano-SiO₂ augmentent aussi la croissance de la plante et son développement en augmentant l'échange gazeux et les paramètres de la fluorescence de la chlorophylle, comme le taux de photosynthèse, le taux de transpiration, la conductance stomatique, l'efficacité photochimique réelle et efficace et le taux de transport des électrons (Siddiqui *et al.*, 2014).

Les tableaux ci-après présentent les résultats de certaines études sur l'impact des NMM sur la croissance Tableau 46 et sur la quantité de biomasse dans les plantes Tableau 47.

Tableau 46. Différents effets des NMM sur la croissance des plantes (adapté de Hatami et al., 2016 ; Zuverza-Mena et al., 2017 et McKee et Filser, 2016).

NMM	Concentration de NMM	Média de croissance	Espèce de plante	Effet sur la croissance des plantes	Référence
Fe ₂ O ₃	25 mg/l	sol	<i>Arabidopsis thaliana</i>	Réduit les semis et la longueur des racines	Bombin et al., 2015
TiO ₂	10 mg/l		<i>Vigna radiata</i> (haricot mungo)	Augmente la croissance du plant	Raliya et al., 2015
Or			<i>Arabidopsis thaliana</i>	Croissance et augmentation du rendement	Kumar et al., 2013
NTC multicouches	2 000 mg/L	Médium aqueux	Colza, radis, fêtuque, laitue, maïs, concombre	Croissance des racine pas significativement affectée	Lin et Xing, 2007
NTC multicouches	0,01 ; 0,1 et 0,5 % en masse dans les boues	Boues de STEP	Cresson, sorgho, tomate, radis, et concombre	Augmentation de la croissance à différents niveaux en fonction du type de boues	Oleszczuk et al., 2011
NTC couche simple	9 ; 56 ; 315 et 1750 mg/L	Boites de pétri	Carottes, chou, concombre, laitue, oignon, et tomate	Les NTC fonctionnalisés ont inhibé la croissance des racines de la tomate mais ont augmenté la croissance des concombres et de l'oignon. Les NTC non fonctionnalisés ont inhibé la croissance des racines de laitue	Cañas et al., 2008
NTC multicouches	20 ; 200 ; 1 000 et 2 000 mg/L	Hydroponie	Epinard rouge - <i>Amaranthus dubius</i> ; Laitue - <i>Lactuca sativa</i> ; Riz - <i>oryza sativa</i> ; Chili - Soja ; Concombre - <i>cucumis sativus</i> ; <i>Abelmoschus esculentus</i>	Retard de croissance Taille des racines de laitue et d'épinard particulièrement affectée à partir de 1000 et 2000 ppm	Begum et al., 2012
NTC multicouches	125 ; 250 ; 500 ; 1 000 mg/L	Hydroponie	Epinard rouge - <i>Amaranthus dubius</i>	Inhibition de la croissance et changement de la structure des tissus	Begum Fugetsu., 2012
Graphène	500-2 000 mg/L	Hoagland medium	Tomate - <i>Solanum lycopersicum</i> ; Chou - <i>Brassica oleracea</i> ; Epinard rouge - <i>Amaranthus dubius</i> ; Laitue - <i>Lactuca sativa</i>	Inhibition de la croissance et réduction de la biomasse	Begum et al., 2011
CuO	10 mg/l		<i>Brassica napus</i> (canola)	Augmente la croissance	Rahmani et al., 2016
CuO	40 ; 80 et 120 mg/L	MS medium	Orge	Diminution de la croissance des racines et des tiges	Shaw et al., 2014
CuO	100, 200, 500, 1 000 mg/L	Hydroponie	<i>Elsholtzia splendens</i>	Diminution de la croissance	Shaw et al., 2014
CuO	1 mg/L	Solution Hoagland	<i>Landoltia punctata</i>	Inhibition de la croissance	Shi et al., 2011
CuO	>100 mg/L	Agar	Haricots mung	Réduction de la taille des racines	Nair et al., 2014
CuO	100, 250, 500 ppm	Sable	<i>Phaseolus vulgaris</i> - Haricot	Inhibition de la croissance	Dimkpa et al., 2015
CuO	500 mg/kg	Sable	<i>Triticum aestivum</i> - Blé	Inhibition de la croissance de racines et des tiges	Dimkpa et al., 2012
CuO	20 ; 50 ; 100 ; 200 ; 400 ; 500 mg/L	agar	Arabidopsis	Retard de croissance des racines	Nair et Chung, 2014
CuO	40 ; 80 et 120 mg/L	MS medium	Orge	Diminution de la croissance des racines et des tiges	Shaw et al., 2014
CuO	10, 100, 500 1 000 mg/L	Média aqueux	Radis, fêtuque annuel et fêtuque vivace	Inhibition de la croissance	Atha et al., 2012
CuO	20 ; 50, 100, 200 ; 400 ; 500 mg/L	Agar	Moutarde - <i>brassica juncea</i>	Réduction de la croissance de la racine et réduction de leur taille	Nair et Chung, 2015
Cu	100 et 500 mg/L	Hydroponie	Courge -	Croissance et transpiration diminuées de 60 et 70 % Effet identique observé pour le nano-Cu et le Cu macro. Plus de rejet d'ions Cu avec du cuivre à l'état macro que nano.	Musante et White, 2012

				L'acide humique augmente les ions Cu dans le cas des nano-Cu	
ZnO	400-80 mg/kg	Sol	Concombre	Pas d'impact sur la croissance	Zhao <i>et al.</i> , 2013
ZnO	1, 10, 20, 50 mg/L	Hydroponie	<i>Salvinia natans</i>	Pas d'impact particulier sur la croissance	Hu <i>et al.</i> , 2014
ZnO	500 mg/kg	Sol	Colza	Réduction des racines et des tiges	Yoon <i>et al.</i> , 2014
ZnO	100-1 000 mg/L	In vitro et culture	Pois	Réduction de la taille des racines et de la nodulation	Raliya <i>et al.</i> , 2015
ZnO	200-300 mg/l		<i>Arabidopsis</i>	Réduit la croissance du plant	Wang <i>et al.</i> , 2016
ZnO	Entre 0 et 1000 mg/L	Sol	Tomate – <i>Solanum lycopersicum</i>	Augmentation de 24 % de la taille des plantes à 250 mg/kg et augmentation de la taille des racines lorsque les nano-ZnO sont aspergés sur les feuilles Les concentrations au-dessus de 250 mg/kg modifient la taille des racines quelque soit la méthode d'application (via boues ou en aspergeant)	Raliya <i>et al.</i> , 2015
ZnO	50 mg/kg	Sable	Blé - <i>Triticum aestivum</i>	Réduction de la croissance des racines	Du <i>et al.</i> , 2011
Ag	10-100 mg/l		<i>Oryza sativa</i> (riz)	Inhibe la croissance du plant	Thuesombat <i>et al.</i> , 2014
Ag	5, 10, 20, 40 mg/L	Sol artificiel	Pois Mung – <i>Phaseolus radiates</i> ; Sorghum – <i>Sorghum bicolor</i>	Inhibe la croissance	Lee <i>et al.</i> , 2012
Ag	0, 125, 250, 500 mg/L	Aqueux	Radis	Diminution de la taille des racines et des tiges	Zuverza-Mena <i>et al.</i> , 2016
Ag	100 et 1 000 mg/L	Hydroponie	Tomate - <i>Solanum lycopersicum</i>	Diminution de la croissance des racines	Song <i>et al.</i> , 2013
Ag	25 ; 50 ; 100 ; 200 400 mg/L	Aqueux	Moutarde <i>Brassica juncea</i>	Augmentation de la taille des racines	Sharma <i>et al.</i> , 2012
Or	10 µg/L	Hydroponie	Orge – <i>hordeum vulgare</i>	Diminution de la croissance des racines	Feichtmeier <i>et al.</i> , 2015
Or	10, 25, 50 et 100 mg/kg	Dans les champs	Moutarde <i>Brassica juncea</i>	Augmentation de la croissance, augmentation de la quantité de feuille par plante	Arora <i>et al.</i> , 2012

Tableau 47. Effet des NMM sur la quantité de biomasse (adapté de Hatami *et al.*, 2016 ; Zuverza-Mena *et al.*, 2017 et McKee et Filser, 2016).

NMM	Concentration	Média de croissance	Type de plante	Effet sur la biomasse	Source
ZnO	100 mg/L	MS medium	<i>Arabidopsis</i>	Réduction de la biomasse de 81,4 %	Landa <i>et al.</i> , 2012
ZnO	250 ; 500 ; 750 mg/kg	Sol	Luzerne – <i>medicago sativa</i>	Réduction de la biomasse des racines de 80 %	Bandyopadhyay <i>et al.</i> , 2015
ZnO	10 – 1 000 mg/L	Hydroponie	Fétuque - <i>Lolium perenne</i>	Biomasse réduite	Lin et Xing, 2008
ZnO	500 mg/kg	Sol	Soja – <i>Glycine max</i>	Pas d'impact sur la biomasse aérienne La biomasse du sol a été augmentée	Priester <i>et al.</i> , 2012
ZnO	50 mg/kg	Sable	Blé - <i>Triticum aestivum</i>	Biomasse réduite	Du <i>et al.</i> , 2011
ZnO	1 000 mg/l	Hydroponie	Courgette – <i>Cucurbita pepo</i>	78-90% de réduction de la biomasse	Stampoulis <i>et al.</i> , 2009
Fe ₂ O ₃	4 mg/kg	Agar	<i>Arabidopsis</i>	Diminution de la biomasse de la plante	Marusenko <i>et al.</i> , 2013
Fe ₂ O ₃	0, 0,25 ; 0,5 ; 0,75 ; 1 g/L	Dans les champs	Soja – <i>glycine max</i>	Augmentation du poids sec des feuilles et des cosses	Sheykhbaglou <i>et al.</i> , 2010

Graphène	500-2 000 mg/L	Hoagland medium Papier filtre avec de la solution de graphène	Tomate - <i>Solanum lycopersicum</i> ; Chou - <i>Brassica oleracea</i> ; Epinard rouge - <i>Amaranthus dubius</i> ; Laitue - <i>Lactuca sativa</i>	Diminution de la biomasse	Begum <i>et al.</i> , 2011
NTC multicouches	1, 10, 100, 1 000 mg/L	Solution Hoagland-hydroponie	Courgette – <i>cucurbita pepo</i>	Affectation de la production de biomasse et de la transpiration	Stampoulis <i>et al.</i> , 2009
Fullerènes C ₆₀	500, 1 000 et 5 000 mg/kg	Sol	Courgette – <i>cucurbita pepo</i> ; Maïs – <i>Zea mays</i> ; Tomates – <i>Solanum Lycopersicum</i> ; Soja – <i>Glycine max</i>	Diminution de la biomasse dans le maïs et dans le soja à 500 mg/kg	De La Torre-Roche <i>et al.</i> , 2013
CuO	20 ; 50 ; 100 ; 200 ; 400 ; 500 mg/L	Agar	Arabidopsis	Diminution de la biomasse	Nair et Chung, 2014
CuO	20 ; 50 ; 100 ; 200 ; 500 mg/L	Agar	Haricots mung	Diminution de la biomasse et de la taille des racines	Nair <i>et al.</i> , 2014
CuO Cu	10, 50, 100, 500 1 000 mg/l	Hydroponie	Concombre – <i>cucumis sativus</i>	Diminution de la biomasse des jeunes plants de 75 % par le nano-CuO et de 30 % par le nano-Cu	Kim <i>et al.</i> , 2012
CuO	50, 100, 200 ; 400 ; 500 mg/L	Agar	Soja – <i>glycine max</i>	Diminution du poids et de la taille des racines – augmentation de la lignification des racines	Nair et Chung, 2014a
TiO ₂	91 mg/kg	Sol calcaire	Blé <i>Triticum aestivum</i>	Réduction de la biomasse	Du <i>et al.</i> , 2011
Ag	100 500 mg/L	Hydroponie	Courgette – <i>cucurbita pepo</i>	Réduction de la biomasse et de la transpiration par 66 et 84 %	Musante et White, 2012
CeO ₂	1 000 et 2 000 mg/L	Agar	Arabidopsis	Diminution de la biomasse	Ma <i>et al.</i> , 2013

2.4.4.3.3.5 Impact des NMM sur la prise d'eau et des nutriments et leur assimilation

L'assimilation de l'azote est essentielle pour la plante, car l'azote un composant important des éléments des cellules comme : les protéines, l'ADN, l'ARN, les enzymes, les vitamines, les hormones, les alcaloïdes et les amides. Les plantes assimilent l'azote sous forme de NO_3^- et NH_4^+ . Des enzymes entrent en jeu dans cette assimilation. La nitrate réductase catalyse le NO_3^- en NH_4^+ , et la glutamate déshydrogénase et la glutamine synthétase sont les principales enzymes d'assimilation du NH_4^+ et sont incorporées aux acides aminés et s'accumulent en tant que protéines dans les tissus des plantes. La capacité des NMM à changer le taux de métabolisation de l'azote provient de leur capacité d'intervention lors de la biosynthèse et l'activation de ces enzymes (Hatami *et al.*, 2016).

L'application de nano-TiO₂ augmente significativement les activités de la nitrate réductase, glutamate déshydrogénase, la glutamine synthétase et de la glutamique-pyruvique transaminase lors de la période de croissance des épinards (*Spinacia oleracea*). En conséquence, l'assimilation du nitrate est favorisée, la conversion de l'azote inorganique (NO_3^- et NH_4^+) en composés azotés organiques (protéines et chlorophylle) est augmentée, et en conséquence augmente la biomasse de la plante (Hatami *et al.*, 2016).

Certains NMM peuvent perturber l'assimilation des nutriments par les plantes via obstruction des zones d'assimilation des nutriments, à la racine des plantes par exemple.

Les nano-FeO_x et leurs agrégats adhèrent à la surface des racines chargée négativement par attraction électrostatique et bouchent les sites d'échange de cation. Cette agrégation des nano-FeO_x à la surface des racines de la plante provoque un effet d'obstruction ce qui diminue la conductivité hydraulique et donc réduit l'assimilation d'eau. Martinez-Fernandez *et al.* (2016) montrent une diminution de l'assimilation de macronutriments (Ca, K, Mg et S) par les racines de tournesols. Les auteurs suggèrent que cela est dû à l'effet de colmatage du passage de l'eau par les nano-FeO_x ce qui diminue l'apport de nutriments dissouts dans l'eau.

Cette perturbation de l'apport en minéraux pourrait créer des réactions indirectes comme l'augmentation les activités des enzymes antioxydantes, comme suggèrent Trujillo-Reyes *et al.* (2014) lors de l'application de nano-Fe₃O₄. De la même manière, l'augmentation de la peroxydation des lipides a été attribuée au blocage des aquaporines (protéines membranaires qui permettent le passage de l'eau) et à l'affectation du taux de respiration des racines à cause des nano-Fe₃O₄ (Wang *et al.*, 2011).

L'exposition aux NMM à base de cuivre peut affecter l'équilibre des éléments nutritifs contenus dans les plantes (Dimkpa *et al.*, 2015). Les effets semblent dépendre de l'espèce en contact avec les NMM. Hong *et al.* (2016) reportent que les NMM à base de cuivre augmentent le contenu en soufre et phosphore dans les racines de luzerne, alors que la quantité de fer et de phosphore diminue dans les pousses de laitue. De la même manière qu'avec les laitues, le contenu de phosphore diminue dans les pousses de coriandre exposées à plusieurs types de NMM à base de cuivre (Zuverza-Mena *et al.*, 2015).

Les nano-Ag agrégés ont été trouvés dans le plasmodesme (canal traversant la paroi cellulaire des plantes, constituant les voies de passage de l'eau, des solutés, des phytohormones et des virus phytopathogènes qui se répandent à travers la plante) et dans la membrane cellulaire (Geisler-Lee *et al.*, 2013). Ceci suggère qu'il pourrait y avoir une fuite à travers la membrane et que la communication entre cellule pourrait être bloquée pas la présence de nano-ag agrégés, limitant le transport intracellulaire et des nutriments (Zuverza-Mena *et al.*, 2017).

De la même manière que les nano-Ag, les agrégats de nano-or assimilés par les plantes peuvent provoquer des perturbations mécaniques, s'ils viennent à se loger dans le plasmodesme et limitent le transfert de nutriments et autres molécules (Zhai *et al.*, 2014). La présence de nano-ZnO a réduit l'assimilation du phosphore par le maïs (Jing *et al.*, 2016).

La présence de nano-TiO₂ dans les cellules des plantes ou l'accumulation sur les membranes cellulaires des racines du blé ont changé les conditions biochimiques de la zone de contact avec le sol, ce qui affecte la disponibilité des nutriments (Du *et al.*, 2011). Zhao *et al.* (2015) ont reporté que l'exposition aux nano-CeO₂ modifie la localisation des nutriments dans le maïs.

Tableau 48. Impacts des NMM sur l'accumulation des nutriments par les plantes (adapté de Hatami et al., 2016 ; Zuverza-Mena et al., 2017 et McKee et Filser, 2016).

NMM	Concentration	Milieu de croissance	Plante	Effet des NMM sur les nutriments	Source
Nano-Ag	0, 125, 250, 500 mg/L	Aqueux	Radis	Diminution du contenu en eau Pas de changement des nutriments	Zuverza-Mena et al., 2016
Fe ₂ O ₃	50 – 100 mg/L	Culture Hydroponique	Tournesol - <i>Helianthus annuus</i>	Diminution de la conductivité hydraulique des racines	Martinez-Fernandez et al., 2016a
Fe Fe ₃ O ₄	10, 20 mg/L	Culture Hydroponique	Laitue - <i>Lactuca sativa</i>	Augmentation de l'activité enzymatique à cause d'un stress provoqué par un changement de la composition des minéraux, ce qui provoque la réduction de la taille des racines, une diminution de l'accumulation de la chlorophylle. Agrégation des NMM aux racines affectant l'entrée d'eau dans la plante.	Trujillo-Reyes et al., 2014
Cu CuO	10, 20 mg/L	Culture Hydroponique	Laitue - <i>Lactuca sativa</i>	Perturbation de la quantité de nutriments et d'eau Plus de Cu, Al et S mais moins de Mn, P et Ca	Trujillo-Reyes et al., 2014
CuO	500 ppm	Sable	<i>Phaseolus vulgaris</i> – Haricot	Equilibre des métaux perturbés dans les racines. Na augmente Fe, Mn, Zn et Ca diminuent	Dimkpa et al., 2015
CuO	10-200-1000 mg/L	Solution nutritive	Coton transgénique et coton conventionnel	Eléments nutritionnels affectés : réduction de Mo, Mn, Mg, Zn et Fe dans le xylème.	Le Van et al., 2016
Cu CuO Cu(OH) ₂	5 10 20 mg/L	Culture hydroponique	Luzerne	Diminution de Cu, P et S dans les tiges	Hong et al., 2016a
Nano-maghemite	1%	Sol	<i>Helianthus annuus</i>	Pas d'augmentation de l'accumulation des prolines ou des acides aminés	Fernandez et al., 2015
TiO ₂	0,1-0,4%	Sol	<i>Ulmus elongata</i>	Favorise l'accumulation de Cu dans les feuilles	Gao et al., 2013
TiO ₂	20-160 mg/kg	Sol	Tomate	Pas d'impact sur le Ce, K, Mg, Na, P et S dans les racines Augmentation de la quantité de Ca, Mg, P et S dans les tiges et de P et S dans les feuilles	Antisari et al., 2015
CeO ₂	20 mg/kg	Sol	Tomate	Augmentation des concentrations de Ca, K, Mg, P dans les racines Augmentation de Ca, Mg dans les tiges - diminution de Na dans les tiges. Diminution des concentrations de K, Na, P et S dans les feuilles de tomate	Antisari et al., 2015
CeO ₂	50-1000 mg/kg	Sol	Laitue	Pas d'effet sur la présence de protéines Augmentation de la quantité de nitrate à 1 000 mg/kg Diminution de la biomasse et de la présence en sucre soluble à 1 000 mg/kg	Gui et al., 2015
CeO ₂	62.5-500 mg/kg	Sol	Coriandre - <i>Coriandrum sativum</i>	Augmentation de l'activité de la catalase dans les tiges et de la peroxydase ascorbate dans les racines ; changement de quantité de glucides, lipides et lignine et provoque des changements de conformation	Morales et al., 2013
CeO ₂	400 - 800 mg/kg	sol	<i>Cucumis sativum</i>	Augmentation de la l'amidon à 400 mg/kg Faibles concentrations provoque une augmentation de la globuline et diminue la glutéine	Zhao et al., 2014
Oxydes de Graphène	250 – 1500 mg/L	Culture hydroponique	Triticum aestivum	Diminution des N, K, Mg, Ca, Zn, Cu et Fe.	Zhang et al., 2016
ZnO	400 - 800 mg/kg	sol	<i>Cucumis sativum</i>	Pas d'effet sur les sucres Augmentation de la l'amidon à 400 mg/kg Pas d'impact sur le fractionnement des protéines	Zhao et al., 2014
ZnO	0-500 mg/kg	Sol	Soja – <i>glycine max</i>	Présence de Fe diminue significativement Mg et K diminuent à 500 mg/kg	Peralta-Videoa et al., 2014

2.4.4.3.3.6 Impact des NMM sur la photosynthèse

Les NMM peuvent avoir des effets positifs ou négatifs sur la photosynthèse, la fluorescence photochimique, et sur le rendement quantique mais également sur le rôle des pigments photosynthétiques de la plante (Hatami *et al.*, 2016).

La photosynthèse est un processus qui permet de produire de l'énergie chimique à partir de l'énergie lumineuse. Les cellules photosynthétiques contiennent des chloroplastes dans lesquels des pigments photosensibles, la chlorophylle et le caroténoïde, capturent l'énergie du soleil pour produire de l'énergie chimique sous forme de sucres. Les pigments photosynthétiques sont situés dans la membrane des thylakoïdes, dans les chloroplastes. Les réactions photosynthétiques ont lieu dans les chloroplastes : absorption de lumière, séparation de charge induite par la lumière, transfert d'électron entre les photosystèmes I et II, dégagement d'oxygène, photolyse de l'eau et assimilation du CO₂)

Certaines études ont montré que les NMM peuvent améliorer l'efficacité de la photosynthèse en augmentant la teneur en chlorophylle et l'absorption de lumière et également augmenter le spectre de lumière capturée par la plante (Hatami *et al.*, 2016). D'autres études reportent des effets négatifs sur la photosynthèse comme la diminution de la chlorophylle ou la perturbation des réactions qui sont en jeu lors de la photosynthèse, ce qui impacte les échanges gazeux de la plante et la production de sucres. De plus l'accumulation de NMM à la surface des feuilles peut provoquer une altération des échanges gazeux et d'eau à cause d'un blocage des stomates (Hatami *et al.*, 2016).

De plus, les perturbations de l'activité photo-catalytique peuvent provoquer un stress oxydatif avec en conséquence une réponse de la part du système de défense anti-oxydant (Rico *et al.*, 2015). Ce stress oxydatif et la peroxydation des lipides de la membrane cellulaire peut provoquer la dégradation des chloroplastes (Hatami *et al.*, 2016). La chlorophylle est un pigment très sensible à la photo-dégradation. La diminution de la chlorophylle dans les plantes peut être vue comme un indicateur de la toxicité des NMM relatifs à la croissance.

Plusieurs études ont montré les effets positifs du nano-TiO₂ sur la photosynthèse et la biosynthèse des pigments (Chen H. *et al.*, 2014b). Par exemple, dans les feuilles d'épinard, les nano-TiO₂ ont augmenté l'activité des chloroplastes en augmentant l'absorption de la lumière dans les chlorophylles, le transfert d'électron et le taux d'évolution de l'oxygène (Zuverza-Mena *et al.*, 2017). Les nano-TiO₂ interfèrent dans le transfert d'électrons et l'absorption d'eau et de lumière, et en conséquence le processus de photosynthèse. Les effets sur la photosynthèse par les nano-TiO₂ sont attribués à ses propriétés de conductivité photo-catalytique et thermique (Zuverza-Mena *et al.*, 2017), à l'augmentation de l'absorption de l'eau, à l'amélioration de l'absorption de la lumière dans les chlorophylles et à l'augmentation du taux de dégagement d'oxygène (Rico *et al.*, 2015b). L'effet des nano-TiO₂ est expliqué par leur action sur les pigments des chloroplastes pour améliorer l'absorption de la lumière, par l'excitation des électrons ce qui déclenche la photolyse de l'eau (Hatami *et al.*, 2016). De plus, les nano-TiO₂ peuvent améliorer l'absorption des nutriments inorganiques, favoriser la dégradation des nutriments organiques et agir sur la production des radicaux libre d'oxygène lors du processus de photosynthèse et par conséquent améliorer l'efficacité de la photosynthèse (Hatami *et al.*, 2016).

Les NTC peuvent également améliorer l'efficacité de la photosynthèse. Les chloroplastes absorbent plus de photons qu'ils ne peuvent convertir en électrons. Les NTC multicouches peuvent absorber la lumière sous un spectre large de longueur d'onde dans l'ultraviolet, la lumière visible et l'infrarouge, à certaines longueurs d'onde que ne captent pas les chloroplastes. Les NTC multicouches semi-conducteurs peuvent convertir cette énergie en excitons qui peuvent transférer les électrons générés au processus de photosynthèse (Hatami *et al.*, 2016). Les NTC simples-couches peuvent être internalisés et sont localisés dans l'enveloppe lipidique des chloroplastes, et en conséquence augmentent de près de 3 fois les performances de la photosynthèse et les taux de transport d'électrons (Giraldo *et al.*, 2014).

À contrario, d'autres études montrent que les NMM, comme le nano-Ag, le nano-FeO_x, le nano-ZnO, le nano-Cu et nano-CuO, le nano-or, peuvent nuire à la photosynthèse.

Le Tableau 49 reprend les impacts référencés dans la littérature sur la photosynthèse par les NMM.

Tableau 49. Impacts des NMM sur la photosynthèse (adapté de Hatami et al., 2016 ; Zuverza-Mena et al., 2017 et McKee et Filser, 2016).

NMM	Concentration	Substrat de croissance	Plante	Impacts des NMM sur la photosynthèse	Source
Fe Fe ₃ O ₄	10, 20 mg/L	Hydroponie	Laitue	Diminution de l'accumulation de la chlorophylle	Trujillo-Reyes et al., 2014
Fe ₂ O ₃	4 mg/kg	Agar	Arabidopsis	Diminution de la chlorophylle	Marusenko et al., 2013
Fe ₂ O ₃	50-2 000 mg/L	Sol	<i>Glycine max</i>	Augmentation du taux de photosynthèse grâce à une augmentation de l'ouverture des stomates (plus probable que grâce à une augmentation de l'absorption du CO ₂ par les chloroplastes)	Alidoust et Isoda, 2013
Fe ₃ O ₄ CoFe ₂ O ₄			Tournesols	Diminution de la chlorophylle	Ursache-Oprisan et al., 2011
CoFe ₂ O ₄	62,5-1000 mg/l	Solution Hoagland	<i>Lycopersicum esculentum</i>	Pas d'effet sur la chlorophylle	Lopez-Moreno et al., 2016
CuO	>100 mg/L	Agar	<i>Vigna radiate</i>	Diminution de la chlorophylle	Nair et al., 2014
CuO	40 ; 80 et 120 mg/L	MS medium	Orge - <i>Hordeum vulgare</i>	Alteration du rendement de la photosynthèse	Shaw et al., 2014
CuO	1 mg/L	Solution Hoagland	<i>Landoltia punctata</i>	Diminution de la chlorophylle	Shi et al., 2011
CuO	1 mg/L	Nano-CuO en suspension	<i>Elodea densa</i>	Altération de la photosynthèse	Nekrasova et al., 2011
CuO	0,1-10 g/L	Média de croissance	<i>Landoltia punctata</i>	Diminution de la chlorophylle et augmentation de la quantité de caroténoïde total, provoquant une décoloration et une pigmentation de la fronde Changement de la structure de la cellule – mitochondrie irrégulier en taille	Lalau et al., 2015
CuO	2,5-1000 mg/L	Solution Hoagland	<i>Oryza sativa</i>	Diminution du taux de photosynthèse de la transpiration, de la conduction des stomates, du rendement quantique des PSII et de la présence des pigments photosynthétiques	Da Costa et Sharma, 2016
ZnO	400-80 mg/kg	Sol	Concombre	Pas d'impact sur la quantité de chlorophylle ni sur les échanges gazeux	Zhao et al., 2013
ZnO	400 et 800 mg/kg	Sol	Maïs <i>Zea mays</i>	Diminution du taux de photosynthèse de 12 % à 800 mg/kg, de la conductance des stomates de 15 % et de la quantité de chlorophylle par 10 % au 20ème jour	Zhao et al., 2012
ZnO	10 mg/L (exposition sur les feuilles)	Sol	Pois guar <i>Cyamopsis tetragonoloba</i>	Augmentation de la chlorophylle de 276 % et du contenu en protéines solubles de la feuille de 27 %	Raliya et Tarafdar, 2013
ZnO	1, 10, 20, 50 mg/L	Hydroponie	<i>Salvinia natans</i>	Diminution de la présence de pigments photosynthétiques	Hu et al., 2014
ZnO	400-3200 mg/kg	Sol	<i>Zea mays</i>	Diminution de la chlorophylle et du caroténoïde dans les feuilles à 3200 mg/kg - Pas d'effet à 400 mg/kg	Wang et al., 2016
ZnO	125, 250, 500 mg/kg	Sol	Pois <i>Pisum sativum</i>	Des nano-ZnO dopé avec du Fe ont moins d'impact sur la chlorophylle	Mukherjee et al., 2014
SiO ₂	1,5-7,5 g/L	Filtre à papier dans des plaques de pétri	<i>Cucurbita pepo</i>	Augmentation du taux de transpiration, de l'efficacité d'utilisation de l'eau, des chlorophylles de la proline et de l'activité de l'anhydrase carbonique	Siddiqui et al., 2014
Ag	100 mg/L	Hydroponie	Asperge <i>Asparagus</i>	Augmentation de la quantité d'acide ascorbique et de chlorophylle	An et al., 2008
Ag	25 ; 50 ; 100 ; 200 400 mg/L	Aqueux	Moutarde <i>Brassica juncea</i>	Augmentation du rendement quantique des PSII	Sharma et al., 2012
Ag	100 et 1 000 mg/L	Hydroponie	Tomate <i>Lycopersicum esculentum</i>	Diminution de la quantité de chlorophylle	Song et al., 2013
Ag	0,5 – 1 – 10 mg/l	In vitro	<i>Spirodela polyrhiza</i>	Stress oxydatif affectant la structure des chloroplastes	Jiang et al., 2014

				Réduction des thylakoïdes inter-grains dans les chloroplastes	
Ag	1-100 mg/L		<i>Eichhornia crassipes</i>	Pas de changement significatif dans le contenu de glucides et de protéines Augmentation significative des phénols et de la chlorophylle	Chittaranjan <i>et al.</i> , 2013
Or	3,6 à 17,3 µM	Sol	Soja <i>Glycine max</i>	Diminution du rendement quantique dans les PSII	Falco <i>et al.</i> , 2011
TiO ₂	2-10 mg/l	Sol	<i>Cicer arietinum</i>	Augmentation de la stabilité des chlorophylles et des caroténoïdes pendant un stress du au froid	Mohammadi <i>et al.</i> , 2014
TiO ₂	50- 5 000 mg/L	Sol commercial	Tomate <i>Lycopersicum esculentum</i>	Pas d'influence sur la quantité de chlorophylle	Song <i>et al.</i> , 2013
TiO ₂	0,01-5 mg/L	Média de croissance normé	<i>Lemna minor</i>	Pas d'effet sur la quantité de chlorophylle même à forte concentration	Rani <i>et al.</i> , 2016
TiO ₂	0,25 %	Champs	<i>Spinacia oleracea</i>	Augmentation des zones de réception de la lumière dans les membranes thylakoïdes, augmentation du rendement quantique de fluorescence, augmentation du taux de dégagement d'oxygène des PSII, amélioration du transfert d'énergie	Lei <i>et al.</i> , 2007
TiO ₂	0,1-0,4%	Sol	<i>Ulmus elongata</i>	Taux de photosynthèse diminué mais non provoqué par une limitation des stomates Augmente la production de glucides et de lipides	Gao <i>et al.</i> , 2013
TiO ₂	0,25%	Solution Hoagland	<i>Spinacia oleracea</i>	Augmentation du nitrogène total, du NH ₄ ⁺ , de l'oxygène, de la chlorophylle et des protéines.	Yang <i>et al.</i> , 2007
TiO ₂	0,25%	Sol	Épinard - <i>Spinacia oleracea</i>	Diminution de l'accumulation de O ₂ ⁻ et H ₂ O ₂ et par conséquent diminution de la peroxydation des lipides par les chloroplastes	Zheng <i>et al.</i> , 2008
TiO ₂	0,025-0,6 %	Solution Hoagland	<i>Spinacia oleracea</i>	Accélération du taux de réaction et de dégagement d'oxygène dans les chloroplastes et promotion de la photosynthèse	Hong <i>et al.</i> 2005
CeO ₂	62,5 ; 125 ; 250 ; 500 mg/L	Média aqueux (boîte de pétri)	Riz <i>Oryza sativa</i>	Ratio de chlorophylle augmente mais la quantité de chlorophylle diminue	Rico <i>et al.</i> , 2013b
CeO ₂	1 000 et 2 000 mg/L	Agar	<i>Arabidopsis</i>	Diminution de la quantité de chlorophylle	Ma <i>et al.</i> , 2013 a, b
CeO ₂	400 et 800 mg/kg	Mélange de sol sablonneux, de sable et de sol organique	Concombre <i>Cucumis sativus</i>	Pas d'impact sur la photosynthèse (par rapport à la chlorophylle et à l'échange gazeux).	Zhao <i>et al.</i> , 2013
CeO ₂	400 et 800 mg/kg	Sol	Maïs <i>Zea mays</i>	Pas d'impact sur la photosynthèse (par rapport à la chlorophylle et à l'échange gazeux).	Zhao <i>et al.</i> , 2015
CeO ₂	100 et 400 mg/kg	Sol	Blé <i>Triticum aestivum</i>	Change la microstructure des cellules de la feuille : chloroplastes grossissant, noyau compressé	Du <i>et al.</i> , 2015
CeO ₂	100 et 500 mg/L	Solution nutritive	Coton transgénique – <i>Bacillus thuringiensis</i>	Chloroplastes qui se gonflent et sont détruits	Le Van <i>et al.</i> , 2015
CeO ₂	10 mg/L	Solution Hoagland	Radis	Diminution de la chlorophylle mais pas d'impact sur le rendement quantique des PSII	Zhang <i>et al.</i> , 2015
Oxydes de Graphène	250 – 1500 mg/L	Culture hydroponique	<i>Triticum aestivum</i>	Diminution de la chlorophylle et de l'activité des PSII	Zhang <i>et al.</i> , 2016
Oxydes de Graphène	0,01-10 mg/l	BG-11	<i>Chlorella vulgaris</i>	Augmentation de l'accumulation des acides gras insaturés et inhibition de la métabolisation des sucres et des acides aminés dans les cellules, réduction de la division cellulaire et endommagement de la structure des chloroplastes	Hu <i>et al.</i> , 2014a
NTC			<i>Arabidopsis thaliana</i>	Augmentation du spectre d'absorption de la lumière et du taux de transport des électrons	Lee <i>et al.</i> , 2010

2.4.4.3.3.7 Impact des NMM sur la production de fruits et de graines

La présence de NMM permet d'augmenter le rendement en grains de certaines plantes. Cependant, la littérature reporte également des retards de floraison et des diminutions de rendement de production de grains. Le Tableau 50 résume les impacts des NMM sur la floraison et la production de fruits.

Tableau 50. Impacts des NMM sur la floraison et la production de fruits (adapté de Hatami *et al.*, 2016 ; Zuverza-Mena *et al.*, 2017 et McKee et Filser, 2016).

NMM	Concentration de NMM	Espèce de plante	Effet sur la croissance des plantes	Référence
NTC multi couches	2,5 – 800 mg/L	Riz	Délai de floraison d'au moins 1 mois Taux de dépôt des graines diminué de 10,5 %	Lin <i>et al.</i> , 2009
Fe ₂ O ₃	0 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,75 ; 1g/L -	Soja (Plantes aspergées à différentes phases de maturité)	Augmentation de 48% du rendement en grains	Sheykhbaglou <i>et al.</i> , 2010
Ag	500-3000 mg/kg	Concombre	Augmente le rendement en fruits	McKee et Filser, 2016
Ag	20-60 mg/kg	Bourrache	Augmente le rendement en graine	McKee et Filser, 2016
Or	25 mg/kg	<i>Brassica Juncea</i>	Augmente le rendement en grain	McKee et Filser, 2016
ZnO	500 mg/kg	Colza	Pas de production de graines	Yoon <i>et al.</i> , 2014
ZnO	133 mg/kg	Cacahuète	Augmente le rendement des cosses	McKee et Filser, 2016
CeO ₂	800 mg/kg	Concombre	Réduction du rendement de fruits	Zhao <i>et al.</i> , 2013
CeO ₂	62,5 ; 125 ; 250 ; 500 mg/kg	Haricot rouge	Augmente le rendement en graine	Majumdar <i>et al.</i> , 2015
CeO ₂	100 et 400 mg/kg	Blé	Retard en floraison	Du <i>et al.</i> , 2015
CeO ₂	0-500 mg/kg	<i>Orzya sativa</i>	Changement dans la composition des acides gras et en amidon dans les graines ; moins de Fe, S, prolamine, glutéline, acides valérique et laurique et amidon. Réduction des antioxydants sauf les flavonoïdes.	Rico <i>et al.</i> , 2013
CeO ₂	125 ; 250 ; 500 mg/L	<i>Orge</i>	Augmentation du Ca, K, Zn, Mg, Cu, Al, Fe, P et S dans les grains	Rico <i>et al.</i> , 2015
CeO ₂	62,5-500 mg/kg	<i>Phaseolus vulgaris</i>	Diminution des protéines des graines	Majumdar <i>et al.</i> , 2015
CeO ₂	125 ; 250 ; 500 mg/kg	Blé – <i>triticum aestivum</i>	Changement dans la quantité de S et Mn dans les grains, de la composition des acides aminés et des acides linoléiques	Rico <i>et al.</i> , 2014
TiO ₂	250 500 750 mg/kg	<i>Concombre</i>	Augmentation de la disponibilité des P et K dans les fruits des plants de concombres	Servin <i>et al.</i> , 2013

2.4.4.3.3.8 Conclusion de l'impact des NMM sur les plantes

L'impact des NMM sur les plantes doit être déterminé au cas par cas. Étant donné le manque de méthode standardisée pour évaluer l'effet des NMM sur les plantes, et la diversité des conséquences de l'exposition des NMM aux plantes, une généralisation de l'impact des NMM sur les plantes n'est pas possible (Zuverza-Mena *et al.*, 2017). Les aspects comme la quantité d'exposition, les conditions expérimentales et le type de plante ont le potentiel d'influencer les résultats. Le rôle des NMM dans les plantes n'est pas encore bien compris (Fayiga et Saha, 2017).

Certains NMM augmentent le taux de germination et de croissance, d'autres le diminuent et provoquent des effets négatifs, qui pourraient se transmettre aux générations futures de plantes. Des mécanismes essentiels pour les plantes sont tout de même impactés par les NMM, comme la photosynthèse, l'assimilation des nutriments. Les stress oxydatifs peuvent être provoqués par tous les types de NMM (métalliques et carbonés) étudiés dans la littérature.

La plupart des résultats proviennent d'expériences en laboratoire ou en serre, dans des conditions maîtrisées. Il est donc difficile de prédire le comportement dans des milieux naturels, ou dans les champs (Zuverza-Mena *et al.*, 2017).

2.4.4.3.4 Conclusion de l'impact des NMM sur le vivant

La littérature a mis en avant que les micro-organismes, les plantes et les invertébrés du sol peuvent être impactés par la présence des NMM en fonction du type de NMM et de ses propriétés, de sa concentration, des propriétés physico-chimiques du sol et de chaque être vivant.

L'impact est lié à une assimilation et au transport des NMM au sein de l'être vivant, et notamment de la racine vers les parties aériennes dans le cas des plantes. Les NMM assimilés vont être toxiques pour les êtres vivants via plusieurs mécanismes dont la production d'ions toxiques (notamment dans le cas des NMM métalliques et d'oxydes métalliques), de dérivés réactifs de l'oxygène provoquant un stress oxydatif au sein des cellules, de perturbation des membranes cellulaires, modification de l'ADN et de sa réplication, etc. Les êtres vivants du sol ont des mécanismes de réponse à ses perturbations (production d'enzymes, et autres mécanismes de défense), leur permettant de les endiguer ou non. Dans certains cas les impacts des NMM peuvent provoquer des perturbations du métabolisme, de la croissance, de la reproduction (ponte, production de fruits et de légumes, etc.) et d'autres paramètres essentiels au développement comme par exemple la photosynthèse, l'assimilation de nutriments.

Les risques potentiels d'exposition des NMM aux sols ne sont pas encore totalement compris à cause de nombreux facteurs comme la complexité des transformations existantes, la prise de mesure limitée, le manque d'études sur le long terme, etc. (Lead *et al.*, 2018).

Les études actuelles sur l'impact des NMM sur le vivant se focalisent sur une espèce en particulier en prenant en compte un seul type de NMM. Il semble nécessaire de réaliser davantage de recherches des environnements naturels complexes, qui intègrent plusieurs types d'organismes vivants à plusieurs échelles.

Des études sur le long terme sont nécessaires afin d'acquérir des données sur la toxicité chronique causée par les NMM, car les processus en jeu entre les NMM et le sol sont relativement lents (Lead *et al.*, 2018). Dans le cadre de cette étude, les transferts trophiques des NMM via la chaîne alimentaire n'ont pas été évoqués mais font l'objet de publications dans la littérature. Il existe notamment des analyses bibliographiques traitant de ce sujet (McKee et Filser, 2016 ; Kwak et An, 2016). Les études répertorient les NMM à travers 2 voire 3 niveaux trophiques. N'ont pas été évoqués également les perturbations des symbioses existants entre les différents être vivants du sol, liés la présence des NMM dans les sols.

L'interaction des NMM avec les particules du sol, comme l'hétéro-agrégation avec les minéraux de sol et la MOD est attestée et conduit à mettre en doute les études sur l'écotoxicologie des NMM menées avec des NMM purs et non transformés. L'effet des revêtements de la taille, et de la forme des NMM seuls sur la toxicité des organismes du sol est donc peu fiable s'il n'est pas considéré avec des NMM transformés (Lead *et al.*, 2018).

Les NMM subissent des transformations lors de leur passage dans les STEP. Il est important de connaître les espèces nouvellement issues de ces transformations et d'estimer leur impact dans le sol, qui peut être différent des NMM d'origine. Par exemple, les nano-Ag sont sulfurés dans les boues de STEP, mais également dans le sol. Plusieurs études ont conclu que les nano-Ag₂S représentent un effet toxique moins important par rapport au nano-Ag et au Ag⁺ sur la symbiose entre plante et micro-organismes (Judy *et al.*, 2015), sur les plantes (Doolette *et al.*, 2015 ; Wang *et al.*, 2016) sur les micro-organismes du sol (Judy *et al.*, 2015 ; Doolette *et al.*, 2016) et sur les invertébrés du sol (Starnes *et al.*, 2015, 2016). Cependant, les effets ne sont pas négligeables.

2.4.4.3.4 Conclusion de l'impact des NMM lors de l'épandage des boues

Les recherches suggèrent qu'une grande variété de NMM se trouve dans les boues des STEP. Les boues de STEP peuvent être traitées de différentes manières (incinération, enfouissement, valorisation organique). Ce chapitre est une analyse bibliographique des études menées sur le comportement et l'influence des NMM lors de la valorisation organique des boues de STEP : pendant la méthanisation, le compostage et l'épandage.

L'influence des NMM sur la méthanisation a été prouvée dans la littérature pour différents NMM, mais à des concentrations globalement fortes et peu réalistes de différents NMM. Toutes les phases de la méthanisation peuvent être impactées. Au sein du digesteur, ces perturbations se traduisent par une chute ou une augmentation de la production de biogaz, liées à une augmentation ou une baisse la production de méthane, une réduction de la formation de l' H_2S et/ou une stimulation de la production d' H_2 .

La performance du traitement biologique anaérobie des boues des STEP contenant des NMM dépend de la **résilience et de la susceptibilité des micro-organismes présents, des concentrations de NMM, du temps d'exposition, des conditions opératoires (pH, température etc.), et de l'aspects des boues**. L'impact d'un NMM est spécifique et non transposable à d'autres, car chaque NMM a des propriétés uniques. L'impact de certains NMM dans les boues de STEP lors de la méthanisation n'ont pas encore été étudiés. Par ailleurs, les études ont souvent été réalisées à l'échelle laboratoire, avec des concentrations élevées et sans prendre en considération l'évolution des NMM (cas des nano-Ag qui se transforment en Ag_2S dont l'impact sur la méthanisation est moindre). L'impact réel en méthaniseur est donc difficilement extrapolable.

Les rares études relatives à l'impact sur le compostage n'indiquent pas de perturbation majeure du procédé de compostage. La qualité du compost pourrait néanmoins être impactée car certains NMM influent sur la décomposition de la matière organique et peuvent perturber la transformation de l'azote et sa minéralisation pendant le compostage. Plus de recherches sont indispensables pour déterminer le devenir des NMM lors du compostage.

Lors de l'épandage des boues, les NMM peuvent être libérés dans les sols et en conséquence avoir un impact sur la faune et la flore du sol. La mobilité des NMM dans les sols dépend du type et des caractéristiques des NMM et du type et des propriétés physico chimiques des sols (pH, force ionique, présence d'argile, matière organique, saturation, teneur en eau, aération, etc.). Les processus qui gouvernent le devenir des NMM dans les sols sont relativement similaires à ceux dans les environnements aquatiques c'est-à-dire : dissolution, transformation, agrégation et désagrégation. Toutefois à ces mécanismes s'ajoutent des procédés propres aux environnements terrestres : le dépôt / la rétention, la mobilité, la compression, et le transport diffus.

Il existe encore un certain nombre de lacunes sur la compréhension du comportement et du devenir des NMM dans les sols. Notamment, le manque de données sur les concentrations de NMM dans les sols est mis en avant. Ceci est principalement lié à un manque de capacité analytique, de modélisation, de réalisation d'études sur le terrain, à cause de la complexité des phénomènes qui ont lieu dans le sol. Une connaissance accrue du type et de la quantité de NMM dans les boues de STEP est indispensable pour attester au mieux le comportement des NMM dans le sol.

Les NMM peuvent interagir avec d'autre polluants organiques ou inorganiques du sol et favoriser ou non leur mobilité dans les sols. Une meilleure connaissance du comportement des NMM entre eux et avec les autres polluants du sol serait bénéfique pour identifier les impacts réels dans le sol.

La littérature a mis en avant que les micro-organismes, les plantes et les invertébrés du sol peuvent être impactés par la présence des NMM en fonction du type de NMM et de ses propriétés, de sa concentration, des propriétés physico-chimiques du sol et de chaque être vivant. Les NMM sont assimilés et transportés dans les êtres vivants. Les NMM assimilés peuvent être toxiques via plusieurs mécanismes (production d'ions toxiques, de dérivés réactifs de l'oxygène provoquant un stress oxydatif au sein des cellules, de perturbation des membranes cellulaires, modification de l'ADN et de sa réplication, etc.). Des mécanismes de défense existent et permettent aux organismes de lutter contre la toxicité des NMM. Certains êtres vivants sont résistants et résilients à l'impact des NMM.

Dans certains cas les NMM peuvent provoquer des perturbations du métabolisme, de la croissance, de la reproduction (ponte, production de fruits et de légumes, etc.) et d'autres paramètres essentiels

au développement comme la photosynthèse et l'assimilation de nutriments. L'impact d'une espèce en particulier (que ce soit une plante, un micro-organisme, un invertébré) peut perturber l'ensemble de l'écosystème, tous les êtres vivants du sol étant interdépendants.

Certains NMM sont bénéfiques : de nombreuses recherches ont été menées sur l'utilisation des NMM dans l'agriculture. L'augmentation des rendements des cultures pourrait être liée à la stimulation de la croissance des plantes, de l'assimilation des nutriments, etc. par les NMM. L'utilisation des NMM à l'échelle industrielle dans l'agriculture n'est cependant pas encore en place.

Une meilleure compréhension du comportement des NMM dans les sols est indispensable pour attester de l'impact des NMM sur le vivant. Les risques potentiels liés à l'exposition des NMM ne sont pas encore totalement compris et déterminés à cause de nombreux facteurs comme la complexité des transformations existantes, la prise de mesure limitée, le manque d'études sur le long terme, etc.

L'interaction des NMM avec les particules du sol, comme l'hétéro-agrégation avec les minéraux de sol et la MOD est attestée. De nouveau, cela met en doute la pertinence des études éco-toxicologiques réalisées avec NMM purs et non transformés.

L'approfondissement des recherches est nécessaire pour mettre en place des méthodologies standardisées d'étude dans des environnements naturels complexes, à grande échelle, qui intègrent l'ensemble des communautés d'êtres vivants du sol, sur le long terme.

Références bibliographiques chapitres 2.3 et 2.4

Abd-Alla, M.H., Nafady, N.A., Khalaf, D.M., (2016) Assessment of silver nanoparticles contamination on faba bean-Rhizobium leguminosarum bv. viciae-Glomus aggregatum symbiosis: implications for induction of autophagy process in root nodule. *Agric. Ecosyst. Environ.* 218, pp. 163-177.

Abdul-Talib S., Hvitved-Jacobsen T., Vollertsen J., Ujang Z, (2002) Anoxic transformations of wastewater organic matter in sewers – process kinetics, model concept and wastewater treatment potential. *Water Science and Technology* Vol 45 No 3 pp. 53–60.

ACTIBIO (2018) Traitement biologique par biomasse fixée immergée, disponible via :

http://www.actibio.fr/procedure_biologique.php

Adrian Y.F., Schneidewind U., Bradford S.A., Simunek J., Fernandez-Steeger T.M., Azzam R. (2018) Transport and retention of surfactant and polymer-stabilized engineered silver nanoparticles in silicate-dominated aquifer material. *Environ. Pollut.* 236, pp. 195–207.

Ahmed F., Rodrigues D.F. (2013) Investigation of acute effects of graphene oxide on wastewater microbial community: a case study, *J. Hazard. Mater.* 256–257, pp. 33–39.

Ahmed, T., Imdad, S., Yaldram, K., Butt, N.M., Pervez, A., (2014) Emerging nanotechnology-based methods for water purification: a review. *Desalin. Water Treat.* 52, pp. 4089-4101.

Aiken G.R., Hsu-Kim H., Ryan J.N. (2011) Influence of dissolved organic matter on the environmental fate of metals, nanoparticles, and colloids, *Environ. Sci. Technol.* 45, pp. 3196–3201.

Akhbarizadeh, R., Shayestefar, M.R., Darezereshk, E. (2014) Competitive removal of metals from wastewater by maghemite nanoparticles: a comparison between simulated wastewater and AMD. *Min. Water Environ.* 33, pp. 89-96.

Alidoust, D., Isoda, A., (2013) Effect of $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles on photosynthetic characteristic of soybean (*Glycine max* L. Merr.): foliar spray versus soil amendment. *Acta Physiol. Plant.* 35, pp. 3365–3375.

Alito C.L., Gunsch C.K. (2014) Assessing the effects of silver nanoparticles on biological nutrient removal in bench-scale activated sludge sequencing batch reactors. *Environ. Sci. Technol.* 48, pp. 970–976

Al-Kattan A., Wichser A., Vonbank R., Brunner S., Ulrich A., Zuin S., Nowack B, (2013) Release of TiO_x from paints containing pigment-TiO₂ or nano-TiO₂ by weathering., *Environ. Sci.: Processes Impacts*, 15 pp. 2186-2193.

Al-Kattan A., Wichser A., Vonbank R., Brunner S., Ulrich A., Zuin S., Arroyo Y., Golanski L., Nowack B, (2015) Characterization of materials released into water from paint containing nano-SiO₂. *Chemosphere* 119 pp. 1314–1321.

Almeida L. et Ramos D. (2017) Health and safety concerns of textiles with nanomaterials, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 254 102002.

AMORCE (2012) Boues de Station d'épuration : Technique de traitement, valorisation et élimination, Série Technique, DT 51.

Amorim M, Gomes S, Soares A, Scott-Fordsmand J. (2012) Energy basal levels and allocation among lipids, proteins, and carbohydrates in *Enchytraeus albidus*: Changes related to exposure to Cu salt and Cu nanoparticles. *Water, Air, Soil Pollut* 223, pp. 477–482.

Amorim MJB, Scott-Fordsmand JJ. (2012) Toxicity of copper nanoparticles and CuCl₂ salt to *Enchytraeus albidus* worms: Survival, reproduction and avoidance responses. *Environ. Pollut.* 164, pp. 164–168.

Andreotti, F., Mucha, A.P., Caetano, C., Rodrigues, P., Gomes, C.R., Almeida, C.M.R. (2015) Interactions between salt marsh plants and Cu nanoparticleseffects on metal uptake and phytoremediation processes. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 120, pp. 303-309.

Anjum, N.A., Singh, N., Singh, M.K., Sayeed, I., Duarte, A.C., Pereira, E., Ahmad, I., (2014) Single-layer graphene oxide sheet impacts and underlying potential mechanism assessment in germinating faba bean (*Vicia faba* L.). *Sci. Total Environ.* 472, pp. 834-841.

Anjum M., Miandad R., Waqas M., Gehany F., Barakat M.A. (2016) Remediation of wastewater using various nano-materials. *Arabian Journal of Chemistry*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.10.004>.

Antisari, L.V., Carbone, S., Gatti, A., Vianello, G., Nannipieri, P., (2015) Uptake and translocation of metals and nutrients in tomato grown in soil polluted with metal oxide (CeO₂, Fe₃O₄, SnO₂, TiO₂) or metallic (Ag, Co, Ni) engineered nanoparticles. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, pp. 1841-1853

Arnaout CL, Gunsch CK. (2012) Impacts of silver nanoparticle coating on the nitrification potential of *Nitrosomonas europaea*. *Environ Sci Technol*, 46, pp. 5387–5395.

Arora, S., Sharma, P., Kumar, S., Nayan, R., Khanna, P.K., Zaidi, M.G.H., (2012) Goldnanoparticle induced enhancement in growth and seed yield of *Brassica juncea*. *Plant Growth Regul.* 66, pp. 303-310.

Aruoja, V., Dubourguier, H.C., Kasemets, K., Kahru, A., (2009) Toxicity of nanoparticles of CuO, ZnO and TiO₂ to microalgae *Pseudokirchneriella subcapitata*. *Sci. Total Environ.* 407, pp. 1461-1468.

Asadishad B., Chahal S., Akbari A., Cianciarelli V., Azode M., Ghoshal S., Tufenkji N. (2018) Amendment of agricultural soil with metal nanoparticles: effects on soil enzymes activity and microbial community composition. *Environ Sci Technol* 52(4), pp. 1908-1918.

Atha D.H., Wang H., Petersen E.J., Cleveland D., Holbrook R.D., Jaruga P., Dizdaraoglu B., Xing B., Nelson B.C., (2012) Copper oxide nanoparticle mediated DNA damage in terrestrial plant models. *Environ. Sci. Tech.* 46 (3), 1819–1827.

Baalousha M., (2009) Aggregation and disaggregation of iron oxide nanoparticles: influence of particle concentration, pH and natural organic matter, *Sci. Total Environ.* 407, pp. 2093–2101.

Bandyopadhyay S., Plascencia-Villa G. Mukherjee A., Rico C.M., José-Yacamán M., Peralta-Videa J.R., Gardea-Torresday J.L. (2015) Comparative phytotoxicity of ZnO NPs, bulk ZnO, and ionic zinc onto the alfalfa plants symbiotically associated with *Sinorhizobium meliloti* in soil. *Sci Total Environ.* 2015 May 15;515-516:60-9.

Barrena, R., Casals, E., Colon, J., Font, X., Sanchez, A., Puentes, V., (2009) Evaluation of the ecotoxicity of model nanoparticles. *Chemosphere* 75, pp. 850-857.

- Barrios, A.C., Rico, C.M., Trujillo-Reyes, J., Medina-Velo, I.A., Peralta-Videa, J.R., Gardea-Torresdey, J.L., (2016a). Effects of uncoated and citric acid coated cerium oxide nanoparticles, bulk cerium oxide, cerium acetate, and citric acid on tomato plants. *Sci. Total Environ.* **11.143**.
- Barrios, A.C., Medina-Velo, I.A., Zuverza-Mena, N., Dominguez, O.E., Peralta-Videa, J.R., Gardea-Torresdey, J.L., (2016b) Nutritional quality assessment of tomato fruits after exposure to uncoated and citric acid coated cerium oxide nanoparticles, bulk cerium oxide, cerium acetate and citric acid. *Plant Physiol. Biochem.* <http://dx.doi.org/10.1016/j.plaphy.2016.04.017>.
- Barton L E., Auffan M., Bertrand M., Barakat M., Santaella C., Masion A., Borschneck D., Olivi L., Roche N., Wiesner M R., Bottero J-Y., (2014) Transformation of Pristine and Citrate-Functionalized CeO₂ Nanoparticles in a Laboratory-Scale Activated Sludge Reactor, *Environ. Sci. Technol.* **48**, 13, pp. 7289-7296.
- Barton L E. (2014) fate and transformation of metal-(oxide) nanoparticles in wastewater treatment, thèse pour obtenir le grade de docteur de l'université aix marseille.
- Barton L E., Auffan M., Durenkamp M., McGrath S., Bottero J-Y., Wiesner M.R., (2015) Monte Carlo simulations of the transformation and removal of Ag, TiO₂, and ZnO nanoparticles in wastewater treatment and land application of biosolids, *Science of the Total Environment* **511** pp. 535–543.
- Barton L E., Auffan M., Olivi L., Bottero J-Y., Wiesner M-R., (2015) Heteroaggregation, transformation and fate of CeO₂ nanoparticles in wastewater treatment, *Environmental Pollution* **203** pp. 122-129.
- Bassompierre C. (2007) Procédé à boues activées pour le traitement d'effluents papetiers : de la conception d'un pilote à la validation de modèles. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, disponible via : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00130907/document>.
- Batley G.E., Kirby J.K., McLaughlin M.J., (2013) Fate and risks of nanomaterials in aquatic and terrestrial environments, *Acc. Chem. Res.* **46** (3) pp. 854–862.
- Bayat A. E., Junin R., Shamshirband S., Chong W. T. (2015) Transport and retention of engineered Al₂O₃, TiO₂ and SiO₂ nanoparticules through various sedimentary rocks, *Scientific reports* **5**:14264, DOI: 10.1038/srep14264.
- Bayat H., Kolahchi Z., Valaey S., Rastgou M., Mahdavi S. (2018) Novel impacts of nanoparticules on soil properties: tensile strength of aggregates and compression characteristics of soils, *Archives of Agronomy and Soil Science*, Volume 64, Issue 6.
- Begum, P., Ikhtari, R., Fugetsu, B., (2011) Graphene phytotoxicity in the seedling stage of cabbage, tomato, red spinach, and lettuce. *Carbon* **49**, pp. 3907-3919.
- Begum, P., Fugetsu, B., (2012) Phytotoxicity of multi-walled carbon nanotubes on red spinach (*Amaranthus tricolor* L) and the role of ascorbic acid as an antioxidant. *J. Hazard. Mater.* **243**, pp.212-222.
- Begum, P., Ikhtari, R., Fugetsu, B., Matsuoka, M., Akasaka, T., Watari, F. (2012) Phytotoxicity of multi-walled carbon nanotubes assessed by selected plant species in the seedling stage. *Appl. Surf. Sci.* **262**, pp. 120-124.
- Begum, P., Fugetsu, B., (2013) Induction of cell death by graphene in *Arabidopsis thaliana* (Columbia ecotype) T87 cell suspensions. *J. Hazard. Mater.* **260**, pp. 1032-1041.
- Bernard C, Nguyen T, Pellegrin B, Holbrook R, Zhao M, Chin J. (2011) Fate of grapheme in polymer nanocomposite exposed to UV radiation. *J Phys: Conf Ser*, **304**:012063.
- Berry, T.D., Clavijo, A.P., Zhao, Y., Jafvert, C.T., Turco, R.F., Filley, T.R., (2016) Soil microbial response to photo-degraded C60 fullerenes. *Environ. Pollut.* **211**, pp. 338–345
- Bettach A. (2013) Traitement des eaux usées domestiques par biodénitrification : effet du nitrate, accédé en juin 2018, disponible via : https://www.memoireonline.com/11/13/7765/m_Traitement-des-eaux-usees-domestiques-par-biodenitrification--effet-du-nitrate9.html.

Bellon-Fontaine M-N., Briandet R., Meylheuc T. (2018) Les biofilms - Des communautés microbiennes adhérentes et très organisées, Dossier Technique, Le site de l'Ultra-propreté, accédé en juin 2018, disponible via : <http://www.ultraproprete.com/dossiers-techniques/contaminants/biofilms.html>

Ben-Moshe, T., Dror, I., and Berkowitz, B. (2010). Transport of metal oxide nanoparticles in saturated porous media. *Chemosphere* 81, pp. 387–393.

Benn T.M., Westerhoff P. (2008) Nanoparticle silver released into water from commercially available sock fabrics. *Environ. Sci. Technol.* 42, pp. 4133-4139.

Benn, T., Cavanagh, B., Hristovski, K., Posner, J.D., Westerhoff, P. (2010) The release of nanosilver from consumer products used in the home. *J. Environ. Qual.* 39, 1875.

Benoit R., Wilkinson K.J., Sauvé S., (2013) Partitioning of silver and chemical speciation of free Ag in soils amended with nanoparticles, *Chem. Cent. J.* 7, 75.

Bielefeldt, A.R., Stewart, M.W., Mansfield, E., Summers, R.S., Ryan, J.N. (2013) Effects of chlorine and other water quality parameters on the release of silver nanoparticles from a ceramic surface. *Water Res.* 47, pp. 4032-4039.

Bioazul (2018) les réacteurs séquentiels discontinus, accédé en juin 2018, disponible via : <https://www.bioazul.com/fr/solutions/technologies-et-produits/reacteur-sequentiel-a-alimentation-discontinue-rsd/>

Birbaïum K, Brogioli R, Schellenberg M, Stark W, Gunther D, Limbach L. (2010) No evidence for cerium dioxide nanoparticle translocation in maize plants. *Environ Sci Technol* 44, pp. 8718–8723.

Bletsou A.A., Asimakopoulos A.G., Stasinakis A.S., Thomaidis N.S., Kannan K., (2013) Mass loading and fate of linear and cyclic siloxanes in a wastewater treatment plant in Greece, *Environmental Science & Technology* 2013, 47, 4, pp. 1824-1832.

Bombin S., LeFebvre M., Sherwood J., Xu Y., Bao Y., Ramonell K.M. (2015) Developmental and Reproductive Effects of Iron Oxide Nanoparticles in *Arabidopsis thaliana*, *Int J Mol Sci.* 2015 Oct; 16(10), pp. 24174–24193.

Boonyanitipong, P., Kositsup, B., Kumar, P., Baruah, S., Dutta, J., (2011) Toxicity of ZnO and TiO₂ nanoparticles on germinating rice seed *Oryza sativa* L. *Int. J. Biosci. Biochem. Bioinform.* 1, 282.

Bossa N. (2015) Nanotechnologies et matériaux de construction : Mécanismes de relargage des nanomatériaux durant l'utilisation et la dégradation des ciments photocatalytiques – THESE Aix-Marseille Université - Centre de Recherche et d'Enseignement de Géosciences de l'Environnement.

Bossa N., Chaurand P., Levard C., Borschneck D., Michel H., Vicente J., Geantet C., Aguerre-Chariol O., Michel F.M., Rose J. (2017) Environmental exposure to TiO₂ nanomaterials incorporated in building material. *Environmental Pollution* 220, pp. 1160-1170.

Botarela (2012) Le mécanisme de la photosynthèse, disponible via : <http://botarela.fr/Poaceae/Famille/Photosynthese-2.html>

Botta C, Labille J, Auffan M, Borschneck D, Miche H, Cabie M et al (2011) TiO₂-based nanoparticles released in water from commercialized sunscreens in a life-cycle perspective: structures and quantities. *Environ Pollut* 159, pp. 1543–1548.

Bottero J-Y., Auffan M., Borschnek D., Chaurand P., Labille J., Levard C., Masion A., Tella M., Rose J., Wiesner M.R. (2014) Nanotechnology, global development in the frame of environmental risk forecasting. A necessity of interdisciplinary researches, *C. R. Geoscience* 347 pp. 35–42.

Blaser, S.A., Scheringer, M., MacLeod, M., Hungerbühler, K. (2008) Estimation of cumulative aquatic exposure and risk due to silver: contribution of nanofunctionalized plastics and textiles. *Sci. Total Environ.* 390, pp. 396-409.

Brar S.K., Verma M., Tyagi R.D., Surampalli R.Y. (2010) Engineered nanoparticles in wastewater and wastewater sludge – Evidence and impacts. *Waste Management* 30 pp. 504–520.

Brunetti G., Donner E., Laera G., Sekine R., Scheckel K.G., Khaksar M., Vasilev K., Mastro G.D., Lombi E. (2015) Fate of zinc and silver engineered nanoparticles in sewerage networks, *Water Research* 77 pp. 72-84.

Burke D.J., Zhu S., Pablico-Lansigan M.P., Hewins C.R., Samia A.C. (2014) Titanium oxide nanoparticle effects on composition of soil microbial communities and plant performance, *Biology and Fertility of Soils* 50(7), pp. 1169-1173.

Busquets-Fité M, Fernandez E, Janer G, Vilar G, Vázquez-Campos S, Zanasca R, Citterio C, Mercante L, Puentes V. (2013) Exploring release and recovery of nanomaterials from commercial polymeric nanocomposites. *J Phys: Conf Ser*, 429:012048.

Bystrzejewska-Piotrowska, G., Asztemborska, M., Steborowski, R., Polkowska-Motrenko, H., Danko, B., Ryniewicz, J., (2012) Application of neutron activation for investigation of Fe₃O₄ nanoparticles accumulation by plants. *Nukleonika* 57, pp. 427-430.

Caballero-Guzman A., Nowack B. (2016) A critical review of nanomaterial release data: are current data useful for material flow modeling? *Environmental Pollution* 213, pp. 502-517.

Caballero-Guzman A., Sun T., Nowack B. (2015) Flows of engineered nanomaterials through the recycling process in Switzerland. *Waste Manage.* 36, pp. 33-43.

Calner J-P. (2017) Mécanismes d'élimination de l'azote et du phosphore par la boue activée. Iresta. Disponible via : http://www.eaumartinique.fr/IMG/pdf_Irstea_-_Boues_actives_Azote_phosphore_-_2017.pdf.

Campos-Garcia J, Martinez DST, Alves OL, Leonardo AFG, Barbieri E: Ecotoxicological effects of carbofuran and oxidised multiwalled carbon nanotubes on the freshwater fish Nile tilapia: nanotubes enhance pesticide ecotoxicity (2015) *Ecotoxicol Environ Saf* 111, pp. 131–137.

Cañas, J.E., Long, M., Nations, S., Vadan, R., Dai, L., Luo, M., Ambikapathi, R., Lee, E.H., Olszyk, D., (2008) Effects of functionalized and nonfunctionalized single-walled carbon nanotubes on root elongation of select crop species. *Environ. Toxicol. Chem.* 27, pp. 1922-1931.

Cañas JE, Qi B, Li S, Maul JD, Cox SB, Das S, Green MJ. (2011). Acute and reproductive toxicity of nano-sized metal oxides (ZnO and TiO₂) to earthworms (*Eisenia fetida*). *J Environ Monit* 13, pp. 3351–3357.

Castiglione, M.R., Giorgetti, L., Geri, C., Cremonini, R., (2011) The effects of nano-TiO₂ on seed germination, development and mitosis of root tip cells of *Vicia narbonensis* L. and *Zea mays* L. *J. Nanopart. Res.* 13, pp. 2443-2449.

Cervantes-Avilés P. et Cuevas-Rodríguez G. (2017) Changes in nutrient removal and flocs characteristics generated by presence of ZnO nanoparticles in activated sludge process, *Chemosphere* 182, pp. 672-680.

Chae, S.-R., Xiao, Y., Lin, S., Noeiaghahi, T., Kim, J.-O., and Wiesner, M. R. (2012). Effects of humic acid and electrolytes on photocatalytic reactivity and transport of carbon nanoparticle aggregates in water. *Water Res.* 46, pp. 4053–4062.

Chakravarty D, Erande M, Late DJ (2015). Graphene quantum dots as enhanced plant growth regulators: Effects on coriander and garlic plants. *J Sci Food Agric* 95, pp. 2772-2778

Chaúque EFC., Zvimba JN., Ngila JC., Musee N, (2016) Fate, behaviour, and implications of ZnO nanoparticles in a simulated wastewater treatment plant. *Water SA* vol.42 n.1.

Chekli L., Brunetti G., Marzouk E.R., Maoz-Shen A., Smith E., Naidu R., Shon H.K., Lombi E., Donner E. (2016) Evaluating the mobility of polymer-stabilized zero-valent iron nanoparticles and their potential to co-transport contaminants in intact soil cores. *Environ Pollut* 216, pp. 636–645.

Chen, K. L., and Elimelech, M. (2007). Influence of humic acid on the aggregation kinetics of fullerene (C-60) nanoparticles in monovalent and divalent electrolyte solutions. *J. Colloid Interface Sci.* 309, pp. 126–134.

- Chen, K. L., Mylon, S. E., and Elimelech, M. (2007). Enhanced aggregation of alginate-coated iron oxide (hematite) nanoparticles in the presence of calcium, strontium, and barium cations. *Langmuir* 23, 5920–5928.
- Chen L.X., Sabatini D.A., Kibbey T.C.G., (2008) Role of the air-water interface in the retention of TiO₂ nanoparticles in porous media during primary drainage, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) pp. 1916–1921.
- Chen, K. L., and Elimelech, M. (2008). Interaction of fullerene (C-60) nanoparticles with humic acid and alginate-coated silica surfaces: Measurements, mechanisms, and environmental implications. *Environ. Sci. Technol.* 42, pp. 7607–7614.
- Chen, K. L., Smith, B. A., Ball, W. P., and Fairbrother, D. H. (2010). Assessing the colloidal properties of engineered nanoparticles in water: case studies from fullerene C60 nanoparticles and carbon nanotubes. *Environ. Chem.* 7, 10–27.
- Chen Y, Su Y, Zheng X, Chen H., Yang H. (2012a). Alumina nanoparticles-induced effects on wastewater nitrogen and phosphorus removal after short term and long-term exposure. *Water Res.* 46, pp. 4379–86.
- Chen Y, Wang D, Zhu X, Zheng X., Feng L. (2012b). Long-term effects of copper nanoparticles on wastewater biological nutrient removal and N₂O generation in the activated sludge process. *Environ Sci Technol*, 46, pp. 12452–8.
- Chen H., Chen Y., Zheng X., Li X., Luo J. (2014a) How does the entering of copper nanoparticles into biological wastewater treatment system affect sludge treatment for VFA production, *Water Research* 63, pp. 125-134.
- Chen H, Seiber JN, Hotze M. (2014b) ACS select on nanotechnology in food and agriculture: A perspective on implications and applications. *J Agri Food Chem* 62, pp. 1209-1212.
- Chen Y., Mu H., Zheng X., (2014) Chronic response of waste activated sludge fermentation to titanium dioxide nanoparticles, *Chin. J. Chem.* 22, pp. 1162–1167.
- Chen J., Tang Y-Q., Li Y., Ni Y., Hou L., Li X-Q., Wu X-L., (2014) Impacts of different nanoparticles on functional bacterial community in activated sludge, *Chemosphere* 104, pp. 141-148.
- Chen C., Unrine J.M., Judy J.D., Lewis R.W., Guo J., McNear Jr. D.H., Tsyusko O.V, (2015) Toxicogenomic Responses of the Model Legume *Medicago truncatula* to Aged Biosolids Containing a Mixture of Nanomaterials (TiO₂, Ag, and ZnO) from a Pilot Wastewater Treatment Plant. *Environ. Sci. Technol.*, 49 (14), pp 8759–8768.
- Chen D., Wang X., Yang K., Wang H., (2016) Response of a three-dimensional bioelectrochemical denitrification system to the long-term presence of graphene oxide, *Bioresour. Technol.* 214, pp. 24–29.
- Chittaranjan, K., Phullara, K., Manoj, K.R., Poonam, C., Ramakrishna, P., Pu-Chun, K., Apparao, M.R., Richard, K.M. (2013) Nanobiotechnology can boost crop production and quality: first evidence from increased plant biomass, fruit yield and Phytomedicine content in bitter melon (*Momordica charantia*). *BMC Biotechnol.* 13, 37.
- Choi S., Johnston M.V., Wang G-S., Huang C.P (2017) Looking for engineered nanoparticles (ENPs) in wastewater treatment systems: Qualification and quantification aspects, *Science of the Total Environment* 590–591 (2017) pp. 809–817.
- Chowdhury, I., Cwiertny, D. M., and Walker, S. L. (2012). Combined factors influencing the aggregation and deposition of nano-TiO₂ in the presence of humic acid and bacteria. *Environ. Sci. Technol.* 46, pp. 6968–6976.
- Chowdhury I., Duch M.C., Mansukhani N.D., Hersam M.C., Bouchard D., (2013) Colloidal properties and stability of graphene oxide nanomaterials in the aquatic environment, *Environ. Sci. Technol.* 47, pp. 6288–6296.
- Chung H, Son Y, Yoon TK, Kim S, Kim W (2011) The effect of multiwalled carbon nanotubes on soil microbial activity. *Ecotoxicol Environ Saf* 74(4), pp. 569–575.

Chunjaturas, W., Ferguson, J.A., Rattanapichai, W., Sadowsky, M.J., Sajjaphan, K., (2014) Shift of bacterial community structure in two Thai soil series affected by silver nanoparticles using ARISA. *World J. Microbiol. Biotechnol.* 30, pp. 2119–2124.

Coleman JG, Johnson DR, Stanley JK, Bednar AJ, Weiss CA, Boyd RE, Steevens JA. (2010) Assessing the fate and effects of nano aluminum oxide in the terrestrial earthworm, *Eisenia fetida*. *Environ Toxicol Chem* 29, pp. 1575–1580.

Colman B.P., Arnaout C.L., Anciaux S., Gunsch C.K., Hochella Jr. M.F., Kim B., Lowry G.V., McGill B.M., Reinsch B.C., Richardson C.J., Unrine J.M., Wright J.P., Yin L., Bernhardt E.S, (2013) Low Concentrations of Silver Nanoparticles in Biosolids Cause Adverse Ecosystem Responses under Realistic Field Scenario, *PLoS ONE* 8(2) : p. 57189.

Colman B. P., Espinasse B., Richardson C. J., Matson C. W., Lowry G. V., Hunt D. E., Wiesner M. R., Bernhardt E. S. (2014) Emerging contaminant or an old toxin in disguise? silver nanoparticules impacts on Ecosystems, *Environmental Science & Technology* 48, pp. 5229-5236.

Collins, D., Luxton, T., Kumar, N., Shah, S., Walker, V., Shah, V. (2012) Assessing the impact of copper and zinc oxide nanoparticles on soil: a field study. *Plos One* 7.

Commissariat général au développement durable – Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable, des Transports et du Logement (2011) Chiffres et statistiques – Le service d'assainissement en France : principales données 2008, disponible via : <http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/publications/p/1806/1168/service-dassainissement-france-principales-donnees-2008.html>.

Concha-Guerrero S.I., Brito E.M.S., Piñón-Castillo H.A., Tarango-Rivero S.H., Caretta C.A., Luna-Velasco A., Duran R., Orrantia-Borunda E. (2014) Effect of CuO nanoparticles over isolated bacterial strains from agricultural soil. *J Nanomater* 2014:13.

Corredor, E., Testillano, P.S., Coronado, M., Gonzalez-Melendi, P., Fernandez-Pacheco, R., Marquina, C., Ibarra, M.R., de la Fuente, J.M., Rubiales, D., Perez-de-Luque, A., Risueño, M.C., (2009) Nanoparticle penetration and transport in living pumpkin plants: in situ subcellular identification. *BMC Plant Biol.* 9, 45.

Cornelis G., Kirby J.K., Beak D., Chittleborough D., McLaughlin M.J., (2010) A method for determination of retention of silver and cerium oxide manufactured nanoparticles in soils, *Env. Chem.* 7 (3), pp. 298–308.

Cornelis G., Doolette C., Thomas M., McLaughlin M.J., Kirby J.K., Beak D.G., Chittleborough D. (2012) Retention and dissolution of engineered silver nanoparticles in natural soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 76, pp. 891–902.

Cornelis G., Pang L., Doolette C., Kirby J.K., McLaughlin M.J. (2013) Transport of silver nanoparticles in saturated columns of natural soils, *Sci. Total Environ.* 463–464 pp. 120–130.

Cornelis G., Hund-Rinke K., Kuhlbusch T., Van den Brink N., Nickel C. (2014) Fate and bioavailability of engineered nanoparticles in soils: a review. *Crit Rev Environ Sci Technol* 44, pp. 2720–2764.

Coutris, C., Joner, E. J., and Oughton, D. H. (2012). Aging and soil organic matter content affect the fate of silver nanoparticles. *Sci. Total Environ.* 420, pp. 327–333.

Darlington, T. K., Neigh, A. M., Spencer, M. T., Nguyen, O. T., and Oldenburg, S. J. (2009). Nanoparticle characteristics affecting environmental fate and transport through soil. *Environ. Toxicol. Chem.* 28, pp. 1191–1199.

Da Costa, M.V.J., Sharma, P.K., (2016) Effect of copper oxide nanoparticles on growth, morphology, photosynthesis, and antioxidant response in *Oryza sativa*. *Photosynthetica* 54 (1), pp. 110–119.

De La Rosa, G., Lopez-Moreno, M.L., Hernandez-Viezcas, J.A., Montes, M.O., Peralta- Videá, J., Gardea-Torresdey, J.L. (2011) Toxicity and biotransformation of ZnO nanoparticles in the desert plants *Prosopis juliflora-velutina*, *Salsola tragus* and *Parkinsonia florida*. *Int. J. Nanotechnol.* 8, pp. 492-506.

De la Rosa, G., Lopez-Moreno, M.L., de Haro, D., Botez, C.E., Peralta-Videa, J.R., Gardea-Torresdey, J.L. (2013) Effects of ZnO nanoparticles in alfalfa, tomato, and cucumber at the germination stage: root development and X-ray absorption spectroscopy studies. *Pure Appl. Chem.* 85, pp. 2161-2174.

De La Torre-Roche, R., Hawthorne, J., Deng, Y., Xing, B., Cai, W., Newman, L.A., Wang, Q., Ma, X., Hamdi, H., White, J.C., (2013). Multiwalled carbon nanotubes and C60 fullerenes differentially impact the accumulation of weathered pesticides in four agricultural plants. *Environ. Sci. Technol.* 47 (21), pp. 12539-12547.

Demirel M.C., Cetinkaya M., Pena-Francesch A., Jung H. (2015) Recent Advances in nanoscale bioinspired materials. *Macromol Biosci* 15(3), pp. 300-311.

Demirel B. (2016) The Impacts of engineered nanomaterials (ENMs) on anaerobic digestion process, *Process Biochemistry* 51, pp. 308-303.

Deng R., Lin D., Zhu L, Majumdar S., White J.C., Gardea-Torresdey J.L., Xing B. (2017) Nanoparticle interactions with co-existing contaminants; joint toxicity, bioaccumulation and risk, *Nanotoxicology* 11(5), pp. 591-612.

Devlin, T., Wei, V., Oleszkiewicz, J., (2015) Impact of Nanoparticle Silver in a Sequencing Batch Reactor Removing Phosphorus and Ammonia. *J. Environ. Eng.* 141, 06015001. doi:10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000942

Djelal H., Rigail M., Boyer L. (2008) Les effluents industriels et leur traitement, *Management & Avenir* 2008/6 (n° 20), pp. 275-288.

Dimkpa, C.O., McLean, J.E., Latta, D.E., Manangon, E., Britt, D.W., Johnson, W.P., Boyanov, M.I., Anderson, A.J., (2012). CuO and ZnO nanoparticles: phytotoxicity, metal speciation, and induction of oxidative stress in sand-grown wheat. *J. Nanopart. Res.* 14, pp. 1-15.

Dimkpa C.O., McLean JE, Britt DW, Anderson AJ. (2013) Antifungal activity of ZnO nanoparticles and their interactive effect with a biocontrol bacterium on growth antagonism of the plant pathogen *Fusarium graminearum*. *BioMetals* 26, pp. 913-924.

Dimpka C.O. (2014) Can nanotechnology deliver the promised benefits without negatively impacting soil microbial life? *Journal of Basic Microbiology*, volume 54, issue 9, pp. 889-904.

Dimkpa, C.O., McLean, J.E., Britt, D.W., Anderson, A.J., (2015) Nano-CuO and interaction with nano-ZnO or soil bacterium provide evidence for the interference of nanoparticles in metal nutrition of plants. *Ecotoxicology* 24, pp. 119-129.

Direction Régionale de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement – BRETAGNE (2008) La pollution de l'eau d'origine industrielle, accédé en juin 2018, disponible via : http://www.bretagne.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/pano_20072008_4_Eau_cle037b3c.pdf.

Direction Régionale de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement – BRETAGNE (2012) Etudes d'impact des projets - Stations d'épuration et choix des filières de traitement, accédé en juin 2018, disponible via : http://www.bretagne.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/fiche_STEP_04_2012_cle5581ad.pdf.

Dhoke SK, Mahajan P, Kamble R, Khanna A, (2013) Effect of nanoparticles suspension on the growth of mung (*Vigna radiata*) seedlings by foliar spray method. *Nanotechnol Dev* 3:1.

Dong B., Xia Z., Sun J., Dai X., Chen X., Ni B.-J. (2019) The inhibitory impacts of nano-graphene oxide on methane production from waste activated sludge in anaerobic digestion, *Science of the Total Environment* 646, pp. 1376-1384.

Donner, E., Scheckel, K., Sekine, R., Popelka-Filcoff, R.S., Bennett, J.W., Brunetti, G., Naidu, R., McGrath, S.P., Lombi, E., (2015) Non-labile silver species in biosolids remain stable throughout 50 years of weathering and ageing. *Environ. Pollut.* 205, pp. 78-86.

Doolette C.L., McLaughlin M.J., Kirby J.K., Batstone D.J., Harris H.H., Ge H. and Cornelis G. (2013) Transformation of PVP coated silver nanoparticles in a simulated wastewater treatment process and the effect on microbial communities, *Chemistry Central Journal* 2013, 7:46.

- Drobne D, Jemec A, Pipan Tkalec Z. (2009). In vivo screening to determine hazards of nanoparticles: nanosized TiO₂. *Environ Pollut* 157, pp. 1157–1164.
- Du W, Sun Y, Ji R, Zhu J, Wu J, Guo H. (2011). TiO₂ and ZnO nanoparticles negatively affect wheat growth and soil enzyme activities in agricultural soil. *J Environ Monit* 13, pp. 822–828.
- Du W, Gardea-Torresdey JL, Ji R, Yin Y, Zhu J, Peralta-Videa JR, Guo H. (2015) Physiological and biochemical changes imposed by CeO₂ nanoparticles on wheat: A life cycle field study. *Environ Sci Technol* 49, pp. 11884–11893.
- Duester, L., Prasse, C., Vogel, J. V., Vink, J. P. M., and Schaumann, G. E. (2011). Translocation of Sb and Ti in an undisturbed floodplain soil after application of Sb₂O₃ and TiO₂ nanoparticles to the surface. *J. Environ. Monit.* 13, pp. 1204–1211.
- Durenkamp M., Pawlett M., Ritz K., Harris J.A., Neal A.L., McGrath S.P, (2016) Nanoparticles with in WWTP sludges have minimal impact on leachate quality and soil microbial community structure and function. *Environmental Pollution* 211 pp. 399-405.
- Eau Seine Normandie (2014) Chapitre 3 – les usages de l'eau, disponible via : <http://www.septiemecontinent.com/pedagogie/wp-content/uploads/2014/10/Les-stations-epuration.pdf>
- Eduok S., Martin B., Villa R., Nocker A., Jefferson B., Coulon F., (2013) Evaluation of engineered nanoparticle toxic effect on wastewater microorganisms: Current status and challenges, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 95 pp. 1–9.
- Eduok S., Hendry C., Ferguson R., Martin B., Villa R., Jefferson B. et Coulon F. (2015) Insights into the effect of mixed engineered nanoparticles on activated sludge performance, *FEMS Microbiology Ecology*, Vol. 91, No. 7.
- Eduok S., Ferguson R., Jefferson B., Villa R., Coulon F. (2017) Aged-engineered nanoparticules effet on sludge anaerobic digestion performance and associated microbial communities, *Science of the Total Environment* 609, pp. 232-241.
- El Badawi A.M., Luxton T.P., Silva R.G., Scheckel K.G., Suidan M.T., Tolaymat T.M., (2010) Impact of environmental conditions (pH, ionic strength, and electrolyte type) on the surface charge and aggregation of silver nanoparticles suspensions, *Environ. Sci. Technol.* 44, pp. 1260–1266.
- El-Jaafari A., Boutaleb N., Bahlaouan B., Taiek T., Cheikh A.A., Jada A., Bennani M., Lazar S., El antri S. (2015) Ecailles de poissons : nouveau support de biomasse dans les bioréacteurs à lit mobile pour le traitement des effluents des laiteries, *Déchets Sciences et Techniques - N°70*, pp. 29-37.
- El-Temsah, Y.S., Joner, E.J., (2012) Impact of Fe and Ag nanoparticles on seed germination and differences in bioavailability during exposure in aqueous suspension and soil. *Environ. Toxicol.* 27, pp. 42-49.
- Eymard-Vernain E., Lelong C., Pradas del Real A-E., Soulas R., Bureau S., Suarez V. T., Gallet B., Proux O., Castillo-Michel H., Sarret G. (2018) Impact of a Model Soil Microorganism and of Its Secretome on the Fate of Silver Nanoparticles, *Environ. Sci. Technol.* 52 (1), pp 71–78.
- Fabrega, J., Renshaw, J.C., Lead, J.R., (2009) Interactions of silver nanoparticles with *Pseudomonas putida* biofilms. *Environmental Science & Technology* 43 (23), pp. 9004-9009.
- Fajardo C., Sacca M.L., Martinez-Gomariz M., Costa G., Nande M., Martin M. (2013) Transcriptional and proteomic stress responses of a soil bacterium *Bacillus cereus* to nanosized zero-valent iron (nZVI) particles. *Chemosphere*.93, pp. 1077–1083.
- Fajardo, C., Saccà, M.L., Costa, G., Nande, M., Martin, M., (2014) Impact of Ag and Al₂O₃ nanoparticles on soil organisms: in vitro and soil experiments. *Sci. Total Environ.* 473–474, pp. 254–261.
- Fajardo C., Gil-Díaz M., Costa G., Alonso J., Guerrero A. M., Nande M., Lobo M. C. and Martín M. (2015) Residual impact of aged nZVI on heavy metal-polluted soils. *Sci. Total Environ.* 535, pp. 6–11.

- Falco, W.F., Botero, E.R., Falcão, E.A., Santiago, E.F., Bagnato, V.S., Caires, A.R.L., (2011) In vivo observation of chlorophyll fluorescence quenching induced by gold nanoparticles. *J. Photochem. photobiol. A: Chem.* 225, pp. 65–71.
- Falco, W.F., Queiroz, A.M., Fernandes, J., Botero, E.R., Falcão, E.A., Guimarães, F.E.G., M'Peko, J.C., Oliveira, S.L., Colbeck, I., Caires, A.R.L., (2015). Interaction between chlorophyll and silver nanoparticles: a close analysis of chlorophyll fluorescence quenching. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 299, pp. 203–209.
- Farkas J, Peter H, Christian P, Urrea JAG, Hasselov M, Tuoriniemi J. (2011) Characterization of the effluent from a nanosilver producing washing machine. *Environ Int* 37:1057–1062.
- Farré M., Pèrez S., Gajda-Schrantz K., Osorio V., Kantiani L., Ginebreda A., Barceló D. (2010) First determination of C60 and C70 fullerenes and N-methylfulleropyrrolidine C60 on the suspended material of wastewater effluents by liquid chromatography hybrid quadrupole linear ion trap tandem mass spectrometry. *Journal of Hydrology* 383, pp. 44-51.
- Fayiga A. O., Saha U. K. (2017) Nanoparticles in Biosolids: Effect on Soil Health and Crop Growth, *Peertechz J Environ Sci Toxicol* 2(2), pp. 059-067.
- Fang J., Shan X.Q., Wen B., Lin J.M., Owens G., (2010) Stability of titania nanoparticles in soil suspensions and transport in saturated homogeneous soil columns, *Environ. Pollut.* 157 (4) (2009) pp. 1101–1109.
- Fang J, Zhang K, Sun P, Lin D, Shen B, Luo Y. (2016) Co-transport of Pb²⁺ and TiO₂ nanoparticles in repacked homogeneous soil columns under saturation condition: effect of ionic strength and fulvic acid. *Sci Total Environ* 2016, 571, pp. 471–478.
- Fang J., Wang M., Shen B., Zhang L., Lin D. (2017) Distinguishable cotransport mechanisms of phenanthrene and oxytetracycline with oxidized-multiwalled carbon nanotubes through saturated soil and sediment columns: vehicle and competition effects. *Water Res.* 108, pp. 271–279.
- Feichtmeier N.S., Walther P., Leopold K. (2015) Uptake, effects, and regeneration of barley plants exposed to gold nanoparticles, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 22(11), pp. 8549-8558.
- Feizi, H., Moghaddam, P.R., Shahtahmassebi, N., Fotovat, A., (2012) Impact of bulk and nanosized titanium dioxide (TiO₂) on wheat seed germination and seedling growth. *Biol. Trace Elem. Res.* 146, pp. 101-106.
- Feizi H, Kamali M, Jafari L, Rezvani Moghaddam P (2013) Phytotoxicity and stimulatory impacts of nanosized and bulk titanium dioxide on fennel (*Foeniculum vulgare* Mill). *Chemosphere* 91, pp. 506–511.
- Feng Y, Cui X, He S, Dong G, Chen M, Wang J, Lin X. (2013) The role of metal nanoparticles in influencing arbuscular mycorrhizal fungi effects on plant growth. *Environ Sci Technol* 47, pp. 9496–9504.
- Feng, X., Yan, Y., Wan, B., Li, W., Jaisi, D.P., Zheng, L., Zhang, J., Liu, F., (2016) Enhanced dissolution and transformation of ZnO nanoparticles: the role of inositol hexakisphosphate. *Environ. Sci. Technol.* 50, pp. 5651–5660.
- Fernández, M.D., Alonso-Blázquez, M.N., García-Gómez, C., Babin, M. (2014) Evaluation of zinc oxide nanoparticle toxicity in sludge products applied to agricultural soil using multispecies soil systems. *Sci. Total Environ.* 497–498, pp. 688–696.
- Florentino, B., Golanski, L., Guiot, A., Damlencourt, J.F., Boutry, D., (2015) Influence of paints formulations on nanoparticles release during their life cycle. *J. Nanoparticle Res.* 17.
- Frazier, T.P., Burklew, C.E., Zhang, B., (2014) Titanium dioxide nanoparticles affect the growth and microRNA expression of tobacco (*Nicotiana tabacum*). *Funct. Integr. Genomics* 14, pp. 75-83.
- Frenk, S., Ben-Moshe, T., Dror, I., Berkowitz, B., Minz, D. (2013) Effect of metal oxide nanoparticles on microbial community structure and function in two different soil types. *PLoS One* 8 (12), e84441.

Froggett S.J., Clancy S.F., Boverhof D.R., Canady R.A. (2014) A review and perspective of existing research on the release of nanomaterials from solid nanocomposites, *Particle and Fibre Toxicology*, pp. 11-17.

Ganesh R., Smeraldi J., Hosseini T., Khatib L., Olson B.H., Rosso D. (2010) Evaluation of nanocopper removal and toxicity in municipal wastewaters, *Environmental Science & Technology* 44, 20, pp. 7808-7813.

García, A., Espinosa, R., Delgado, L., Casals, E., Gonzalez, E., Puntos, V., Carlos, B., Font, X., Sanchez, A., (2011) Acute toxicity of cerium oxide, titanium oxide and iron oxide nanoparticles using standardized tests. *Desalination* 269, pp. 136-141.

García A, Delgado L, Torà JA, Casals E, González E, Puntos V, Font X, Carrera J, Sánchez A: (2012) Effect of cerium dioxide, titanium dioxide, silver, and gold nanoparticles on the activity of microbial communities intended in wastewater treatment. *J Hazard Mater* 2012, 199–200:64–72.

Gardea-Torresdey, J.L., Rico, C.M., White, J.C. (2014) Trophic transfer, transformation, and impact of engineered nanomaterials in terrestrial environments. *Environ. Sci. Technol.* 48, pp. 2526–2540.

Gartiser S., Flach F., Nickel C., Stintz M., Damme S., Schaeffer A., Erdinger A., Kuhlbusch T A.J. (2014) Behavior of nanoscale titanium dioxide in laboratory waste water treatment plants according to OECD 303 A, *Chemosphere* 104 pp 197–204.

Ge, Y., Priester, J.H., Van De Werfhorst, L.C., Walker, S.L., Nisbet, R.M., An, Y.-J., Schimel, J.P., Gardea-Torresdey, J.L., Holden, P.A., (2014) Soybean plants modify metal oxide nanoparticle effects on soil bacterial communities. *Environ. Sci. Technol.* 48, pp. 13489–13496.

Ge, Y., Schimel, J.P., Holden, P.A. (2011) Evidence for negative effects of TiO₂ and ZnO nanoparticles on soil bacterial communities. *Environ. Sci. Technol.* 45, pp. 1659–1664.

Ge, Y., Schimel, J.P., Holden, P.A. (2012) Identification of soil bacteria susceptible to TiO₂ and ZnO nanoparticles. *Appl. Environ. Microbiol.* 78, pp. 6749–6758

Geranio, L., Heuberger, M., Nowack, B., (2009) The behavior of silver nanotextiles during washing. *Environ. Sci. Technol.* 43, pp. 8113-8118.

Geisler-Lee, J., Wang, Q., Yao, Y., Zhang, W., Geisler, M., Li, K., Huang, Y., Chen, Y., Kolmakov, A., Ma, X. (2013) Phytotoxicity, accumulation and transport of silver nanoparticles by *Arabidopsis thaliana*. *Nanotoxicology* 7 (3), pp. 323-337.

Ghosh, M., Chakraborty, A., Bandyopadhyay, M., Mukherjee, A., (2011) Multi-walled carbon nanotubes (MWCNT): induction of DNA damage in plant and mammalian cells. *J. Hazard. Mater.* 197, pp. 327-336.

Giao N.T., Limpiyakorn T., Kunapongkiti P., Thuptimdang P., Siripattanakul-Ratpukdi S. (2017) Influence of silver nanoparticles and liberated silver ions on nitrifying sludge: ammonia oxidation inhibitory kinetics and mechanism. *Environ Sci Pollut Res* 24 pp. 9229-9240.

Giraldo, J.P., Landry, M.P., Faltermeier, S.M., McNicholas, T.P., Iverson, N.M., Boghossian, A.A., Reuel, N.F., Hilmer, A.J., Sen, F., Brew, J.A., Strano, M.S., (2014) Plant nanobionics approach to augment photosynthesis and biochemical sensing. *Nat. Mater.* 13, pp. 400–408.

Gitipour, A., El Badawy, A., Arambewela, M., Miller, B., Scheckel, K., Elk, M., Ryu, H., Gomez-Alvarez, V., Santo Domingo, J., Thiel, S. (2013) The impact of silver nanoparticles on the composting of municipal solid waste. *Environ. Sci. Technol.* 47 (24), pp. 14385–14393.

Glenn JB., White SA., Klaine SJ. (2012) Interactions of gold nanoparticles with freshwater aquatic macrophytes are size and species dependent. *Environ Toxicol Chem.* 2012 Jan;31(1):194-201. doi: 10.1002/etc.728.

Göhler D, Nogowski A, Fiala P, Stintz M. (2013) Nanoparticle release from nanocomposites due to mechanical treatment at two stages of the life-cycle. *J Phys: Conf Ser*, 429:012045.

- Golobič M., Jemec A., Drobne D., Romih T., Kasemets K. and Kahru A., *Environ. Sci. Technol.*, (2012) Upon Exposure to Cu Nanoparticles, Accumulation of Copper in the Isopod *Porcellio scaber* Is Due to the Dissolved Cu Ions Inside the Digestive Tract, *Environ Science Technology* 46, pp. 12112–12119.
- Gomes SIL, Novais SC, Scott-Fordsmand JJ, De Coen W, Soares AMVM, Amorim MJB. (2012) Effect of Cu-nanoparticles versus Cu-salt in *Enchytraeus albidus* (Oligochaeta): Differential gene expression through microarray analysis. *Comp Biochem Physiol Part C: Toxicol Pharmacol* 155, pp. 219–227.
- Gomes S.I.L., Soares A.M.V.M., Scott-Fordsmand J.J., Amorim M.J.B. (2013) Mechanisms of response to silver nanoparticles on *Enchytraeus albidus* (Oligochaeta): Survival, reproduction and gene expression profile. *J. Hazard. Mater.* 2013;254–255:336–344.
- Gómez-Rivera F., Field J A., Brown D., Sierra-Alvarez R., (2012) Fate of cerium dioxide (CeO₂) nanoparticles in municipal wastewater during activated sludge treatment, *Bioresource Technology* 108 pp. 300–304.
- Goncalves A.G., Jarrais B., Pereira C., Morgado J., Freire C., Pereira M.F.R. (2012) Functionalization of textiles with multi-walled carbon nanotubes by a novel dyeing-like process. *J Mater Sci* 47, pp. 5263–5275.
- Gondikas AP, Kammer F, Reed RB, Wagner S, Ranville JF, Hofmann T (2014) Release of TiO₂ nanoparticles from sunscreens into surface waters: a one-year survey at the old Danube recreational lake. *Environ Sci Technol* 48, pp. 5415–5422.
- Gonzalez-Estrella J., Sierra-Alvarez R., Field J., (2013) Toxicity assessment of inorganic nanoparticles to acetoclastic and hydrogenotrophic methanogenic activity in anaerobic granular sludge, *J. Hazard. Mater.* 260, pp. 278–285.
- Gonzalez-Melendi, P., Fernandez-Pacheco, R., Coronado, M.J., Corredor, E., Testillano, P.S., Risueño, M.C., Marquina, C., Ibarra, M.R., Rubiales, D., Perez-de-Luque, A., 2008. Nanoparticles as smart treatment-delivery systems in plants: assessment of different techniques of microscopy for their visualization in plant tissues. *Ann. Bot.* 101, pp. 187-195.
- Gorham J, Nguyen T, Bernard C, Stanley D, Holbrook R. (2012) Photo-induced surface transformations of silica nanocomposites. *Surf Interface Anal* 44, pp. 1572–1581.
- Gottschalk, F., Sonderer, T., Scholz, R.W., Nowack, B., (2009) Modeled environmental concentrations of engineered nanomaterials (TiO₂, ZnO, Ag, CNT, fullerenes) for different regions. *Environmental Science and Technology* 43, pp. 9216-9222.
- Gottschalk F., Sonderer T., Ort C., Scholz R. W., Nowack B. (2010) Modeled Environmental Concentrations of Engineered Nanomaterials (ENM) for different regions and at different resolutions, disponible via : https://www.normandata.eu/sites/default/files/files/Events/2010/2010Oct19-20-Koblenz-EngineeredNanoparticlesWshp/nano_1_relevance_gottschalk.pdf
- Gottschalk F., Nowack B. (2011) The release of engineered nanomaterials to the environment, *J. Environ. Monit.*, 2011, 13, 1145.
- Gottschalk, F., Sun, T.Y., Nowack, B. (2013) Environmental concentrations of engineered nanomaterials: review of modeling and analytical studies. *Environ. Pollut.* 181, pp. 287-300.
- Gottschalk F., Lassen C., Kjoelholt J., Christensen F., Nowack B. (2015) Modeling Flows and Concentrations of Nine Engineered Nanomaterials in the Danish Environment, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 12, pp. 5581-5602.
- Goyal D, Zhang XJ, Rooney-Varga JN (2010) Impacts of single-walled carbon nanotubes on microbial community structure in activated sludge. *Letters In Applied Microbiology* 51, pp. 428–435.
- Gu, L., Li, Q., Quan, X., Cen, Y., Jiang, X. (2014) Comparison of nanosilver removal by flocculent and granular sludge and short-and long-term inhibition impacts. *Water Res.* 58, pp. 62–70.
- Gui, X., Zhang, Z., Liu, S., Ma, Y., Zhang, P., He, X., Li, Y., Zhang, J., Li, H., Rui, Y., (2015) Fate and phytotoxicity of CeO₂ nanoparticles on lettuce cultured in the potting soil environment. *PLoS One* 10 (8), e0134261.

Gunjan B, Zaidi MGH, Sandeep A (2014) Impact of Gold Nanoparticles on Physiological and Biochemical Characteristics of Brassica juncea. *J Plant Biochem Physiol* 2:133.

Gupta, V.K., Tyagi, I., Sadegh, H., Shahryari-Ghoshekand, R., Makhlof, A.S.H., Maazinejad, B. (2015) Nanoparticles as adsorbent; a positive approach for removal of noxious metal ions: a review. *Sci. Technol. Dev.* 34, p.195.

Hai R., Wang Y., Wang X., Du Z., Li Y. (2014) Impacts of Multiwalled Carbon Nanotubes on Nutrient Removal from Wastewater and Bacterial Community Structure in Activated Sludge, *PLoS ONE* 9(9): e107345. doi: 10.1371/journal.pone.0107345.

Han B, Liu W, Zhao X, Cai Z, Zhao D. (2017) Transport of multi-walled carbon nanotubes stabilized by carboxymethyl cellulose and starch in saturated porous media: influences of electrolyte, clay and humic acid. *Sci Total Environ* 599, pp. 188–197.

Hänsch M., Emmerling C. (2010) Effects of silver nanoparticles on the microbiota and enzyme activity in soil, *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, volume 173, issue 4, pp. 554–558.

Harper S, Wohlleben W, Doa M, Nowack B, Clancy S, Canady R. (2015) Measuring nanomaterial release from carbon nanotube composites: review of the state of the science. *J Phys Conf Ser* 617: pp. 12-26.

Hartmann G, Schuster M. (2013). Species selective preconcentration and quantification of gold nanoparticles using cloud point extraction and electrothermal atomic absorption spectrometry. *Anal Chim Acta*, 761, pp. 27–33.

Hatami M., Kariman K., Ghorbanpour M. (2016) Engineered nanomaterial-mediated changes in the metabolism of terrestrial plants, *Science of The Total Environment* 571, pp. 275-291.

He S., Feng Y., Ren H., Zhang Y., Gu N. and Lin X. (2011) The impact of iron oxide magnetic nanoparticles on the soil bacterial community, *Journal of Soils Sediments* 11, pp. 1408–1417.

Heckmann L-H, Hovgaard M, Sutherland D, Autrup H, Besenbacher F, Scott-Fordsmand J. (2011). Limit-test toxicity screening of selected inorganic nanoparticles to the earthworm *Eisenia fetida*. *Ecotoxicology* 20, pp. 226–233.

Heggelund LR, Diez-Ortiz M, Lofts S, Lahive E, Jurkschat K, Wojnarowicz J, Cedergreen N, Spurgeon D, Svendsen C. (2014) Soil pH effects on the comparative toxicity of dissolved zinc, non-nano and nano ZnO to the earthworm *Eisenia fetida*. *Nanotoxicology* 8, pp. 559–572.

Hendren C O., Badireddy A.R., Casman E., Wiesner M.R., (2013) Modeling nanomaterial fate in wastewater treatment: Monte Carlo simulation of silver nanoparticles (nano-Ag), *Science of the Total Environment* 449 pp. 418–425.

Hernandez-Viezcas JA., Castillo-Michel H, Servin AD, Peralta-Videa JR, Gardea-Torresdey JL. (2011) Spectroscopic verification of zinc absorption and distribution in the desert plant *Prosopis juliflora-velutina* (velvet mesquite) treated with ZnO nanoparticles. *Chem Eng J.* 2011 Jun 1;170(1-3), pp. 346-352. Thuesombat

Hernandez-Viezcas, J.A., Castillo-Michel, H., Andrews, J.C., Cotte, M., Rico, C., Peralta-Videa, J.R., Ge, Y., Priester, J.H., Holden, P.A., Gardea-Torresdey, J.L., (2013) In situ synchrotron X-ray fluorescence mapping and speciation of CeO₂ and ZnO nanoparticles in soil cultivated soybean (*Glycine max*). *ACS Nano* 7, pp. 1415–1423.

Hiemstra, T., Antelo, J., Rahnemaie, R., and Riemsdijk, W. H. v. (2010). Nanoparticles in natural systems. I: The effective reactive surface area of the natural oxide fraction in field samples. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, pp. 41–58.

Hincapié, I., Caballero-Guzman, A., Hiltbrunner, D., Nowack, B., 2015. Use of engineered nanomaterials in the construction industry with specific emphasis on paints and their flows in construction and demolition waste in Switzerland. *Waste Management* 43, 398-406.

Hirth S, Cena L, Cox G, Tomovic Z, Peters T, Wohlleben W. (2013) Scenarios and methods that induce protruding or released CNTs after degradation of nanocomposite materials. *J Nanopart Res* 15, p. 1504.

- Hischier R., Salieri B., Pini M. (2017) Most important factors of variability and uncertainty in an LCA study of nanomaterials – Findings from a case study with nano titanium dioxide, *NanoImpact* 7, pp. 17-26.
- Hoque, M.E., Khosravi, K., Newman, K., Metcalfe, C.D., (2012) Detection and characterization of silver nanoparticles in aqueous matrices using asymmetric-flow field flow fractionation with inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1233, pp. 109–115.
- Holbrook R.D., Motabar D, Quiñones O, Stanford B, Vanderford B, Moss D (2013) Titanium distribution in swimming pool water is dominated by dissolved species. *Environ Pollut* 181:68–74
- Holbrook R.D., Rykaczewski, K., Staymates, M.E. (2014) Dynamics of silver nanoparticle release from wound dressings revealed via in situ nanoscale imaging. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 25, pp. 2481-2489.
- Hong C., Yinguang C., Xiong Z., Xiang L., Jingyang L., (2014) How does the entering of copper nanoparticles into biological wastewater treatment system affect sludge treatment for VFA production, *water research* 6 3 pp. 125-134.
- Hong F, Zhou J, Liu C, Yang F, Wu C, Zheng L, Yang P: (2005) Effect of nano-TiO₂ on photochemical reaction of chloroplasts of spinach. *Biol Trace Elem Res* 105, pp. 269–279.
- Hooper HL, Jurkschat K, Morgan AJ, Bailey J, Lawlor AJ, Spurgeon DJ, Svendsen C. (2011). Comparative chronic toxicity of nanoparticulate and ionic zinc to the earthworm *Eisenia veneta* in a soil matrix. *Environ Int* 37, pp. 1111–1117.
- Hoppe M., Mikutta R., Kaufhold S., Utermann J., Duijnsveld W., Wargenau E., Fries E., Guggenberger G. (2016) Retention of sterically and electrosterically stabilized silver nanoparticles by soil minerals. *Eur J Soil Sci* 67, pp. 573–582.
- Hou L., Li K., Ding Y., Li Y., Chen J., Wu X., Li X., (2012) Removal of silver nanoparticles in simulated wastewater treatment processes and its impact on COD and NH₄ reduction. *Chemosphere* 87 (3), pp. 248-252.
- Hou L, Xia J, Li K, *et al.* (2013) Removal of ZnO nanoparticles in simulated wastewater treatment processes and its effects on COD and NH₄-N reduction. *Water Sci Technol*, 67(2), pp. 254–60.
- Hou W.-C., Westerhoff P. and Posner J. D. (2013a) *Environ. Sci.: Processes Impacts*, 2013, 15, 103–122.
- Hou, J., Miao, L., Wang, C., Wang, P., Ao, Y., Qian, J., Dai, S. (2014) Inhibitory effects of ZnO nanoparticles on aerobic wastewater biofilms from oxygen concentration profiles determined by microelectrodes. *J. Hazard. Mater* 276, 164e170.
- Houliet E. (2012) Contrôle de l'activité photosynthétique du phytoplancton en milieu côtier : utilisation de la fluorescence spectrale et de la fluorimétrie modulée. *Biodiversité et Ecologie*. Université de Lille 1 HAL Id: tel-01084544 <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01084544>.
- Huang F, Ge L, Zhang B, *et al.* (2014). A fullerene colloidal suspension stimulates the growth and denitrification ability of wastewater treatment sludge-derived bacteria. *Chemosphere*, 108, pp. 411–17.
- Hsu L. et Chein H., (2007) Evaluation of nanoparticles emission for TiO₂ nanopowder coating materials. *J Nanopart Res* 9, pp.157–163.
- Hu J., Chen G., Lo I M.C, (2005) Removal and recovery of Cr(VI) from wastewater by maghemite nanoparticles. *Water Research* Volume 39, Issue 18, pp. 4528-4536.
- Hu C. W., Li M., Cui Y. B., Li D. S., Chen J. and Yang L. Y. (2010) Toxicological effects of TiO₂ and ZnO nanoparticles in soil on earthworm *Eisenia fetida*. *Soil Biol. Biochem.*, 2010, 42, 586–591.
- Hu Z., Lu X., Sun P., Hu Z., Wang R., Lou C., Han J. (2017) Understanding the performance of microbial community induced by ZnO nanoparticles in enhanced phosphorus removal system and its recoverability, *Bioresource Technology*, *Bioresource Technology* 225, pp. 279-285.

Huang F., Wang Z., Mei X., Wu Z. (2013) Effects of short-term presence of nanoparticles on MBR sludge properties and membrane fouling. *Technol. Water Treat.* 8, pp. 14-26.

Impellitteri, C.A., Tolaymat, T.M., Sheckel, K.G. (2009) The speciation of silver nanoparticles in antimicrobial fabric before and after exposure to a Hypochlorite/Detergent solution. *J. Environ. Qual.* 38, pp. 1528-1530.

Impellitteri C.A., Harmon S., Silva R.G., Miller B.W., Sheckel K.G., Luxton T.P., Schupp D., Panguluri S, (2012) Transformation of silver nanoparticles in fresh, aged, and incinerated biosolids, *water research* 47, pp. 3878-3886.

IRSTEA (2014) Du bilan énergétique des stations d'épuration à la réduction de leur consommation, accédé en juin 2018, disponible via : http://www.irstea.fr/nos-editions/dossiers/traitement-eaux-usees/bilan-energie-stations-epuration#traitement_eaux_usees.

IRSTEA (2016) Du traitement des eaux usées à leur valorisation, accédé en juin 2018, disponible via : <http://www.irstea.fr/nos-editions/dossiers/traitement-eaux-usees>.

Irstea (2018) Caution scientifique des nouvelles technologies d'épuration, accédé en juin 2018, disponible via : <http://www.irstea.fr/nos-editions/dossiers/traitement-eaux-usees/nouvelles-technologies-epuration>

Ivanovic I. and Leiknes T.O. (2011) Impact of denitrification on the performance of a biofilm-MBR, *desalination* 283, pp. 100-105.

Jacob D.L., Borchardt J.D., Navaratnam L., Otte M.L., Bezbaruah AN (2013) Uptake and translocation of Ti from nanoparticles in crops and wetland plants. *International Journal of Phytoremediation* 15(2), pp. 142-153.

Jaisi D. P., Elimelech M. (2009). Single-walled carbon nanotubes exhibit limited transport in soil columns. *Environ. Sci. Technol.* 43, pp. 9161–9166.

Jemec A, Drobne D, Remškar M, Sepčič K, Tisler T. (2008) Effects of ingested nano-sized titanium dioxide on terrestrial isopods (*Porcellio scaber*). *Environ Toxicol Chem* 27, pp. 1904–1914.

Jeong E, Chae SR, Kang ST, Shin HS. (2012). Effects of silver nanoparticles on biological nitrogen removal processes. *Water Sci Technol*, 65, pp. 1298–303.

Jeong E., Im W.-T., Kim D.-H., Kim M.-S., Kang S., Shin H.-S., Chae S.-R. (2014) Different susceptibilities of bacterial community to silver nanoparticles in wastewater treatment systems, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 49:6, pp. 685-693.

Jia J., Li F., Zhai S., Zhou H., Liu S., Jiang G., Yan B. (2017) Susceptibility of overweight mice to liver injury as a result of the ZnO nanoparticle-enhanced liver deposition of Pb²⁺. *Environ Sci Technol* 51, pp. 1775–1784.

Jiang, X., Wang, X., Tong, M., and Kim, H. (2013). Initial transport and retention behaviors of ZnO nanoparticles in quartz sand porous media coated with *Escherichia coli* biofilm. *Environ. Pollut.* 174, pp. 38–49.

Jiling C., Youzhi F., Xiangui L., Junhua W. (2016) Arbuscular mycorrhizal fungi alleviate the negative effects of iron oxide nanoparticles on bacterial community in rhizospheric soils. *Front Environ Sci* 4:10

Jin L, Son Y, Yoon TK, Kang YJ, Kim W, Chung H (2013) High concentrations of single-walled carbon nanotubes lower soil enzyme activity and microbial biomass. *Ecotoxicol Environ Saf* 88, pp. 9–15.

Jin L, Son Y, DeForest JL, Kang YJ, Kim W, Chung H (2014) Singlewalled carbon nanotubes alter soil microbial community composition. *Sci Total Environ* 466–467, pp. 533–538.

Jing X.X., Su Z.Z., Xing H.E., Wang F.Y., Shi Z.Y., Liu X.Q. (2016) Biological effects of ZnO nanoparticles as influenced by arbuscular mycorrhizal inoculation and phosphorus fertilization. *Huanjing Revue/Environmental Science* 37, pp. 3208-3215.

Johansen A, Pedersen AL, Jensen KA, Karlson U, Hansen BM, Scott-Fordsmand JJ, Winding A (2008) Effects of C60 fullerene nanoparticles on soil bacteria and protozoans. *Environ Toxicol Chem* 27(9), pp. 1895–1903.

Johnson A., Cisowska I., Jurgens M., Keller V., Lawlor A., Williams R. (2011a) Exposure Assessment for Engineered Silver Nanoparticles throughout the Rivers of England and Wales (CB0433). Centre for Ecology and Hydrology, UK.

Johnson A.C., Bowes M.J., Crossley A., Jarvie H.P., Jurkschat K., Juergens M.D., Lawlor A.J., Park B., Rowland P., Spurgeon D., Svendsen C., Thompson I.P., Barnes R.J., Williams R.J., Xu N., (2011b) An assessment of the fate, behavior and environmental risk associated with sunscreen TiO₂ nanoparticles in UK field scenarios. *Science of the Total Environment* 409, pp. 2503-2510.

Johnson, A.C., Jürgens, M.D., Lawlor, A.J., Cisowska, I., Williams, R.J., (2014) Particulate and colloidal silver in sewage effluent and sludge discharged from British wastewater treatment plants. *Chemosphere* 112, pp. 49–55.

Jones, E. H., and Su, C. M. (2012). Fate and transport of elemental copper (Cu-0) nanoparticles through saturated porous media in the presence of organic materials. *Water Res.* 46, pp. 2445–2456.

Judy, J.D., Kirby, J.K., Creamer, C., McLaughlin, M.J., Fiebiger, C., Wright, C., Cavagnaro, T.R., Bertsch, P.M. (2015) Effects of silver sulfide nanomaterials on mycorrhizal colonization of tomato plants and soil microbial communities in biosolid-amended soil. *Environ. Pollut.* 206, 256e263.

Kaegi R., Ulrich A., Sinnet B., Vonbank R., Wichser A., Zuleeg S., Simmler H., Brunner S., Vonmont H., Burkhardt M., Boller M., (2008) Synthetic TiO₂ nanoparticle emission from exterior facades into the aquatic environment. *Environ. Pollut.* 156, pp. 233–239.

Kaegi R., Sinnet B., Zuleeg S., Hagendorfer H., Mueller E., Vonbank R., Boller M., Burkhardt M., (2010a) Release of silver nanoparticles from outdoor facades. *Environ. Pollut.* 158, pp. 2900–2905.

Kaegi R., Voegelin A., Zuleeg S., Sinnet B., Eugster J., Burkhardt M., Siegrist H., (2010b) Behavior of Silver nanoparticles in a waste water treatment plant, Goldschmidt Conference Abstracts.

Kaegi R., Voegelin A., Sinnet B., Zuleeg S., Hagendorfer H., Burkhardt M., Siegrist H. (2011) Behavior of Metallic Silver Nanoparticles in a Pilot Wastewater Treatment Plant, *Environmental Science & Technology*, vol. 45, issue 9, pp. 3902-3908.

Kaegi, R., Voegelin, A., Sinnet, B., Zuleeg, S., Siegrist, H., Boller, M., Burkhardt, M., (2012) Fate and Behaviour of Silver Nanoparticles in Urban Wastewater Systems. *Proceedings of the International Conference on Particle Separation*, pp. 89-90.

Kaegi R., Voegelin A., Ort C., Sinnet B., Thalmann B., Krismer J., Hagendorfer H., Elumelu M., Mueller E., (2013) Fate and transformation of silver nanoparticles in urban wastewater systems, *water research* 47 pp. 3866-3877.

Kampe S. Kaegi R., Schlich K., Wasmuth C., Hollert H., Schlechtriema C., (2018) Silver Nanoparticles in Sewage Sludge: Bioavailability of Sulfidized Silver to the Terrestrial Isopod *Porcellio scaber*, *Environmental Toxicology and Chemistry*, Volume 37, Number 6, pp. 1606–1613.

Keller A.A., McFerran S., Lazareva A., Suh S., (2013) Global life cycle releases of engineered nanomaterials. *J. Nanoparticle Res.* 15, pp. 1-17.

Keller A.A. et Lazareva A. (2014) Predicted releases of engineered nanomaterials: from global to regional to local, Supporting information.

Kent R.D., Oser J.G., Vikesland P.J., (2014) Controlled Evaluation of Silver Nanoparticle Sulfidation in a Full-Scale Wastewater Treatment Plant, *Environ. Sci. Technol.*, 48 (15), pp. 8564–8572.

Khan S., Sengül H. (2016) Experimental investigation of stability and transport of TiO₂ nanoparticles in real soil columns. *Desalination Water Treat* 57, pp. 26196–26203.

Khodakovskaya M, Mahmood EM, Xu Y, Li Z, Watanabe F. (2009) Carbon nanotubes are able to penetrate plant seed coat and dramatically affect seed germination and plant growth. *ACS Nano* 3: pp. 3221–3227.

- Khodakovskaya, M.V., de Silva, K., Nedosekin, D.A., Dervishi, E., Biris, A.S., Shashkov, E.V., Galanzha, E.I., Zharov, V.P., (2011) Complex genetic, photothermal, and photoacoustic analysis of nanoparticle-plant interactions. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 108 (3), pp. 1028-1033.
- Khodakovskaya, M.V., Silva, K., De Biris, A.S., Dervishi, E., Villagarcia, H., (2012) Carbon nanotubes induce growth enhancement of tobacco cells. *ACS Nano* 6, pp. 2128-2135.
- Khodakovskaya, M.V., Kim, B.S., Kim, J.N., Alimohammadi, M., Dervishi, E., Mustafa, T., Cernigla, C.E., (2013) Carbon nanotubes as plant growth regulators: effects on tomato growth, reproductive system, and soil microbial community. *Small* 9, pp. 115-123.
- Khodakovskaya MV, de Silva K, Nedosekin DA, Dervishi E, Biris AS, Shashkov EV, Galanzha EI, Zharov VP, (2011) Complex genetic, photothermal, and photoacoustic analysis of nanoparticle-plant interactions. *Proc Natl Acad Sci* 108, pp. 1028–1033.
- Khosravi, K., Hoque, M.E., Dimock, B., Hintelmann, H., Metcalfe, C.D., (2012) A novel approach for determining total titanium from titanium dioxide nanoparticles suspended in water and biosolids by digestion with ammonium persulfate. *Analytica Chimica Acta* 713, pp. 86-91.
- Kim, B., Park, C.S., Murayama, M., Hochella, M.F. (2010) Discovery and characterization of silver sulfide nanoparticles in final sewage sludge products. *Environmental Science and Technology* 44 (19), pp. 7509-7514.
- Kim SW, Nam S-H, An Y-J. (2011) Interaction of silver nanoparticles with biological surfaces of *Caenorhabditis elegans*. *Ecotoxicol Environ Safety* 77, pp. 64–70.
- Kim, S., Lee, S., Lee, I., (2012) Alteration of phytotoxicity and oxidant stress potential by metal oxide nanoparticles in *Cucumis sativus*. *Water Air Soil Pollut.* 223, pp. 2799-2806.
- Kim H.-J., Phenrat T., Tilton R.D., Lowry G.V. (2012a) Effect of kaolinite, silica fines and pH on transport of polymer-modified zero valent iron nanoparticles in heterogeneous porous media, *J. Colloid Interface Sci.* 370, pp. 1–10.
- Kim Y. (2014) Nanowastes treatment in environmental media, *Environmental Health and Toxicology* 29, 7 pages.
- Kim, J.H., Oh, Y., Yoon, H., Hwang, I., Chang, Y.S., (2015) Iron nanoparticle-induced activation of plasma membrane H⁺-ATPase promotes stomatal opening in *Arabidopsis thaliana*. *Environ. Sci. Technol.* 4, pp. 1113-1119.
- King, S.M., Jarvie, H., Bowes, M., Gozzard, E., Lawlor, A., Lawrence, M.J., 2015. Exploring controls on the fate of PVP-capped silver nanoparticles in primary wastewater treatment. *Environ. Sci.: Nano* 2 (2), 177–190.
- Kiser M-A., Westerhoff P., Benn T., Wang Y., Pérez-Rivera J., Hristovski K., (2009) Titanium Nanomaterial Removal and Release from Wastewater Treatment Plants, *Environ. Sci. Technol.* 43, 17, pp. 6757-6763.
- Kiser M-A., Ryu H., Jang H., Hristovski K., Westerhoff P., (2010) Biosorption of nanoparticles to heterotrophic wastewater biomass, *Water Research* 44, 14, pp. 4105-4114.
- Koelmel J., Leland T., Wang H., Xing B., Amarasiriwardena D, (2013) Investigation of gold nanoparticles uptake and their tissue level distribution in rice plants by laser ablation-inductively coupled-mass spectrometry. *Environ Pollut.* 2013 Mar;174:222-8.
- Koivisto A J., Jensen A C Ø., Kling K I., Nørgaard A., Brinch A., Christensen F., Jensen K A, (2017) Quantitative material releases from products and articles containing manufactured nanomaterials: Towards a release library. *NanoImpact* 5 pp. 119–132.
- Kole, C., Kole, P., Randunu, K.M., Choudhary, P., Podila, R., Ke, P.C., Rao, A.M., Marcus, R.K., (2013) Nanobiotechnology can boost crop production and quality: first evidence from increased plant biomass, fruit yield and phytomedicine content in bitter melon (*Momordica charantia*). *BMC Biotechnol.* 13, 1.

- Kool PL, Diez Ortiz M, van Gestel CAM. (2011). Chronic toxicity of ZnO nanoparticles, non-nano ZnO and ZnCl₂ to *Folsomia candida* (Collembola) in relation to bioavailability in soil. *Environ Pollut* 159, pp. 2713–2719.
- Kraas, M., Schlich, K., Knopf, B., Wege, F., Kagi, R., Terytze, K., Hund-Rinke, K., (2017) Long-term effects of sulfidized silver nanoparticles in sewage sludge on soil microflora. *Environ. Toxicol. Chem.* 36 (12), pp. 3305-3313.
- Kuhlbusch, T., Nickel, C., Hellack, B., Gartiser, S., Flach, F., Schiwy, A., Maes, H., Schaeffer, A., Erdinger, L., Gabsch, S., and Stintz, M. (2012). Fate and behavior of TiO₂ nanomaterials in the environment, influenced by their shape, size and surface area. Federal Environmental Protection Agency.
- Kulthong, K., Srisung, S., Boonpavanitchakul, K., Kangwansupamonkon, W., Maniratanachote, R., (2010) Determination of silver nanoparticle release from antibacterial fabrics into artificial sweat. *Part. Fibre Toxicol.* 7, 8.
- Kumar, N., Shah, V., Walker, V.K. (2011) Perturbation of an arctic soil microbial community by metal nanoparticles. *J. Hazard. Mater.* 190 (1–3), pp. 816–822.
- Kumar V., Guleria P., Kumar V., Yadav S.K. (2013) Gold nanoparticle exposure induces growth and yield enhancement in *Arabidopsis thaliana*. *Sci. Total. Environ.*, pp. 461–468.
- Künniger T., Gerecke A.C., Ulrich A., Huch A., Vonbank R., Heeb M., Wichser A., Haag R., Kunz P., Faller M. (2014) Release and environmental impact of silver nanoparticles and conventional organic biocides from coated wooden facades, *Environmental Pollution* 184, pp. 464-471.
- Kwak J.I., An Y.-J. (2016) The current state of the art in research on engineered nanomaterials and terrestrial environments: Different-scale approaches, *Environmental Research* 151, pp. 368-382.
- Lahiani, M.H., Chen, J., Irin, F., Puretzky, A.A., Green, M.J., Khodakovskaya, M.V., (2015) interaction of carbon nanohorns with plants: uptake and biological effects. *Carbon* 81, pp. 607-619.
- Lalau, C.M., Mohedano, R.A., Schmidt, E.C., Bouzon, Z.L., Ouriques, L.C., Dos-Santos, R.W., Da-Costa, C.H., Vicentini, D.S., Matias, W.G., (2015) Toxicological effects of copper oxide nanoparticles on the growth rate, photosynthetic pigment content, and cell morphology of the duckweed *Landoltia punctata*. *Protoplasma* 252 (1), pp. 221–229.
- Landa, P., Vankova, R., Andriova, J., Hodek, J., Marsik, P., Storchova, H., White, J.C., Vanek, T., (2012) Nanoparticle-specific changes in *Arabidopsis thaliana* gene expression after exposure to ZnO, TiO₂, and fullerene soot. *J. Hazard. Mater.* 241, pp. 55-62.
- Lapied E, Nahmani JY, Moudilou E, Chaurand P, Labille J, Rose J, Exbrayat J-M, Oughton DH, Joner EJ. (2011). Ecotoxicological effects of an aged TiO₂ nanocomposite measured as apoptosis in the anecic earthworm *Lumbricus terrestris* after exposure through water, food and soil. *Environ Int.* 37, pp. 1105–1110.
- Larue, C., Pinault, M., Czarny, B., Georjgin, D., Jaillard, D., Bendiab, N., Hermite, M.M., Taran, F., Dive, V., Carriere, M., (2012a) Quantitative evaluation of multi-walled carbon nanotube uptake in wheat and rapeseed. *J. Hazard. Mater.* 227e228, pp. 155-163.
- Larue, C., Laurette, J., Herlin-Boime, N., Khodja, H., Fayard, B., Flank, A.M., Brisset, F., Carriere, M., (2012b) Accumulation, translocation and impact of TiO₂ nanoparticles in wheat (*Triticum aestivum* spp.): influence of diameter and crystal phase. *Sci. Total Environ.* 431, pp. 197-208.
- Larue C, Castillo-Michel H, Sobanska S, Cécillon L, Bureau S, Barthès V, Ouerdane L, Carrière M, Sarret G. (2014a) Foliar exposure of the crop *Lactuca sativa* to silver nanoparticles: evidence for internalization and changes in Ag speciation. *J Hazard Mater* 264, pp. 98–106.
- Larue C, Castillo-Michel H, Sobanska S, Trcera N, Sorieul S, Cécillon L, Ouerdane L, Legros S, Sarret G. (2014b) Fate of pristine TiO₂ nanoparticles and aged paint-containing TiO₂ nanoparticles in lettuce crop after foliar exposure. *J Hazard Mater* 273, pp. 17–26.

- Lazareva, A., Keller, A.A. (2014) Estimating potential life cycle releases of engineered nanomaterials from wastewater treatment plants. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2, pp.1656-1665.
- Lead J. R., Batley G. E., Alvarez P. J. J., Croteau M.-N., Handy R. D., McLaughlin M. J., Judy J. D., Schirmerh K. (2018) Nanomaterials in the Environment: Behavior, Fate, Bioavailability, and Effects—An Updated Review, *Environmental Toxicology and Chemistry—Volume 37, Number 8—pp. 2029–2063.*
- Lecoanet H.F., Bottero J-Y., Wiesner M.R. (2004) Laboratory assessment of the mobility of nanomaterials in porous media. *Environ Sci Technol* 38: pp. 5164–5169.
- Lee W.-M., An Y.-J., Yoon H., Kweon H.-S. (2008) Toxicity and bioavailability of copper nanoparticles to the terrestrial plants Mung bean and Wheat. *Environ Toxicol Chem* 27:1915–1921.
- Lee, C.W., Mahendra, S., Zodrow, K., Li, D., Tsai, Y.C., Braam, J., Alvarez, P.J.J., (2010) Developmental phytotoxicity of metal oxide nanoparticles to *Arabidopsis thaliana*. *Environ. Toxicol. Chem.* 29, pp. 669–675.
- Lee W-M, Kwak J II, An Y-J (2012) Effect of silver nanoparticles in crop plants *Phaseolus radiatus* and *Sorghum bicolor*: media effect on phytotoxicity. *Chemosphere* 86, pp. 491–499.
- Lei, Z., Mingyu, S., Chao, L., Liang, C., Hao, H., Xiao, W., Xiaqing, L., Fan, Y., Fengqing, G., Fashui, H., (2007) Effects of nanoanatase TiO₂ on photosynthesis of spinach chloroplasts under different light illumination. *Biol. Trace Elem. Res.* 119, pp. 68–76.
- Levard C., Hotze E.M., Lowry G.V., Brown G.E. (2012) Environmental transformations of silver nanoparticles: impact on stability and toxicity, *Environ. Sci. Technol.* 46, pp. 6900–6914.
- Le Van N., Ma C., Shang J., Rui Y., Xing B. (2016) Effects of CuO nanoparticules on insecticidal activity and phytotoxicity in conventional and transgenic cotton. *Chemosphere* 144, pp 1-70.
- Li X. Q., Brown, D. G. & Zhang, W. X. (2007) Stabilization of biosolids with nanoscale zero-valent iron (nZVI). *J. Nanopart. Res.* 9, pp. 233–243.
- Li D., Cui, F., Zhao, Z., Liu, D., Xu, Y., Li, H.,&Yang, X. (2013) The impact of titanium dioxide nanoparticles on biological nitrogen removal from wastewater and bacterial community shifts in activated sludge. *Biodegradation*, 25, pp. 167–177.
- Li L., Hartmann G., Döblinger M., Schuster M, (2013) Quantification of nanoscale silver particles removal and release from municipal waste water treatment plants in Germany. *Environ Sci Technol* ; 47(13).
- Li L.L., Tong, Z.H., Fang, C.Y., Chu, J., Yu, H.Q., (2015). Response of anaerobic granular sludge to single-wall carbon nanotube exposure. *Water Res.* 70, pp. 1–8.
- Li Z., Wang X., Ma B., Wang S., Zheng D., She Z., Guo L., Zhao Y., Xu Q., Jin C., Li S., Gao M. (2017) Long-term impacts of titanium dioxide nanoparticles (TiO₂ NPs) on performance and microbial community of activated sludge, *Bioresource Technology* 238, pp. 361–368.
- Libralato, G., Costa Devoti, A., Zanella, M., Sabbioni, E., Micetic, I., Manodori, L., Pigozzo, A., Manenti, S., Groppi, F., Volpi Ghirardini, A., (2015) Phytotoxicity of ionic, micro and nano-sized iron in three plant species. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 123, pp. 81-88.
- Lim D, Roh J-y, Eom H-j, Choi J, Hyun J, Choi J. (2012) Oxidative stress related PMK-1 P38 MAPK activation as a mechanism of toxicity of silver nanoparticles on the reproduction of the nematode *Caenorhabditis elegans*. *Environ Toxicol Chem.*
- Limbach LK., Bereiter R., Müller E., Krebs R., Galli R., Stark WJ. (2008) Removal of oxide nanoparticles in a model wastewater treatment plant: influence of agglomeration and surfactants on clearing efficiency. *Environ Sci Technol*; 42(15), pp. 5828-5833.
- Lin, B.L., Shen, X.D., Cui, S., (2007) Application of nanosized Fe₃O₄ in anticancer drug carriers with target-orientation and sustained-release properties. *Biomed. Mater.* 2, pp. 132-134.

- Lin, D., Xing, B., (2007) Phytotoxicity of nanoparticles: inhibition of seed germination and root growth. *Environ. Pollut.* 150, pp. 243-250.
- Lin D, Xing B. (2008) Root uptake and phytotoxicity of ZnO nanoparticles. *Environ Sci Technol* 42, pp. 5580–5585.
- Lin S, Reppert J, Hu Q, Hudson JS, Reid ML, Ratnikova TA, Rao AM, Luo H, Ke PC. (2009) Uptake, translocation, and transmission of carbon nanomaterials in rice plants. *Small* 5, pp. 1128–1132.
- Lin, S., Cheng, Y., Bobcombe, Y., Jones, K., Liu, J., Wiesner, M.R., (2011) Deposition of silver nanoparticles in geochemically heterogeneous porous media: predicting affinity from surface composition analysis. *Environmental Science & Technology* 45 (12), pp. 5209-5215.
- Lin, D., Ji, J., Long, Z., Yang, K., Wu, F. (2012) The influence of dissolved and surfacebound humic acid on the toxicity of TiO₂ nanoparticles to *Chlorella* sp. *Water Res.* 46, pp. 4477-4487.
- Lin, S., Cheng, Y., Liu, J., Wiesner, M.R., (2012) Polymeric coatings on silver nanoparticles hinder autoaggregation but enhance attachment to uncoated surfaces. *Langmuir* 28 (9), pp. 4178-4186.
- Lin, S., and Wiesner, M. R. (2012). Deposition of aggregated nanoparticles: A theoretical and experimental study on the effect of aggregation state on the affinity between nanoparticles and a collector surface. *Environ. Sci. Technol.* 46, pp. 13270–13277.
- Liu J., Hurt R., (2010) Ion release kinetics and particle persistence in aqueous nanosilver colloids, *Environ. Sci. Technol.* 44 pp. 2169–2175.
- Liu, J., Pennell, K.G., Hurt, R.H. (2011) Kinetics and mechanisms of nanosilver oxysulfidation. *Environ. Sci. Technol.* 45 (17), pp. 7345-7353.
- Liu G, Wang J. (2012). Effects of nano-copper (II) oxide and nanomagnesium oxide particles on activated sludge. *Water Environ Res*, 84, pp. 569–76.
- Liu L., Gao B., Wu L., Morales V.L., Yang L., Zhou Z., Wang H., (2013) Deposition and transport of graphene oxide in saturated and unsaturated porous media, *Chem. Eng. J.* 229, pp. 444–449.
- Liu X, Wang F, Shi Z, Tong R, Shi X. (2015). Bioavailability of Zn in ZnO nanoparticle-spiked soil and the implications to maize plants. *J Nanoparticle Res.* 17:11.
- Lofts S., Criel P., Janssen C.R., Lock K., McGrath S.P., Oorts K., Rooney C.P., Smolders E., Spurgeon D.J., Svendsen C., Eeckhout H.V., Zhao F.Z. (2013) Modelling the effects of copper on soil organisms and processes using the free ion approach: towards a multi-species toxicity model. *Environ. Pollut.* 178, pp. 244–253.
- Lombi E., Donner E., Tavakkoli E., Turney T.W., Naidu R., Miller B.W., Scheckel K.G., (2012) Fate of zinc oxide nanoparticles during anaerobic digestion of wastewater and post-treatment processing of sewage sludge, *Environ. Sci. Technol.* 46, pp. 9089–9096.
- Lombi E., Donner E., Taheri S., Tavakkoli E., Jamting A.K., McClure S., Naidu R., Miller B.W., Scheckel K.G., Vasilev K., (2013) Transformation of four silver/silverchloride nanoparticles during anaerobic treatment of wastewater and post-processing of sewage sludge, *Environ. Pollut.* 176, pp. 193–197.
- Lombi, E., Donner, E., Scheckel, K.G., Sekine, R., Lorenz, C., Goetz, N.V., Nowack, B. (2014) Silver speciation and release in commercial antimicrobial textiles as influenced by washing. *Chemosphere* 111, pp. 352–358.
- Lopez-Moreno, M.L., de la Rosa, G., Hernandez-Viezcas, J. A., Castillo-Michel, H., Botez, C.E., Peralta-Videa, J.R., Gardea-Torresdey, J.L., (2010a) Evidence of the differential biotransformation and genotoxicity of ZnO and CeO₂ nanoparticles on soybean (*Glycine max*) plants. *Environ. Sci. Technol.* 44, pp. 7315-7320.
- Lopez-Moreno, M.L., de la Rosa, G., Hernandez-Viezcas, J.A., Peralta-Videa, J.R., Gardea-Torresdey, J.L., 2010b. X-ray absorption spectroscopy (XAS) corroboration of the uptake and storage of CeO₂ nanoparticles and assessment of their differential toxicity in four edible plant species. *J. Agric. Food Chem.* 58, pp. 3689-3693.

- Lorenz C., Windler L., Lehmann R.P., Schuppler M., Von Goetz N., Hungerbühler K, (2012) Characterization of silver release from commercially available functional (nano) textiles. *Chemosphere* 89 pp. 817–824.
- Louie S.M., Tilton R.D., Lowry G.V. (2013) Effects of molecular weight distribution and chemical properties of natural organic matter on gold nanoparticle aggregation, *Environ. Sci. Technol.* 47 (2013) pp. 4245–4254.
- Lowry G.V., Gregory K.B., Apte S.C., Lead J.R., (2012) Transformations of nanomaterials in the environment, *Environ. Sci. Technol.* 46 pp. 6893–6899.
- Luna-delRisco, M., Orupold, K., Dubourguier, H.C. (2011) Particle-size effect of CuO and ZnO on biogas and methane production during anaerobic digestion. *J. Hazard. Mater* 189, pp. 603-608.
- Luongo L.A., Zhang X. (2010). Toxicity of carbon nanotubes to the activated sludge process. *J Hazard Mater*, 178, pp. 356–62.
- Ma H, Bertsch PM, Glenn TC, Kabengi NJ, Williams PL. (2009). Toxicity of manufactured zinc oxide nanoparticles in the nematode *Caenorhabditis elegans*. *Environ Toxicol Chem* 28, pp.1324–1330.
- Ma, X., Geisler-Lee, J., Deng, Y., Kolmakov, A., (2010a) Interactions between engineered nanoparticles (ENPs) and plants: phytotoxicity, uptake and accumulation. *Sci. Total Environ.* 408, pp. 3053-3061.
- Ma, Y.H., Kuang, L.L., He, X., Bai, W., Ding, Y.Y., Zhang, Z.Y., Zhao, Y.L., Chai, Z.F., (2010b) Effects of rare earth oxide nanoparticles on root elongation of plants. *Chemosphere* 78, pp. 273-279.
- Ma H, Williams PL, Diamond SA: (2013) Ecotoxicity of manufactured ZnO nanoparticles - a review. *Environ Pollut* 172, pp. 76–85.
- Ma J., Quan X., Si X., Wu Y., (2013) Responses of anaerobic granule and flocculent sludge to ceria nanoparticles and toxic mechanisms, *Bioresour. Technol.* pp. 149346–149352.
- Ma, C.X., Chhikara, S., Xing, B.S., Musante, C., White, J.C., Dhankher, O.P., (2013b) Physiological and molecular response of *Arabidopsis thaliana* (L.) to nanoparticle cerium and indium oxide exposure. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 1 (7), pp. 768-778.
- Ma, X., Gurung, A., Deng, Y., (2013a) Phytotoxicity and uptake of nanoscale zerovalent iron (nZVI) by two plant species. *Sci. Total Environ.* 443, pp. 844-849.
- Ma R., Levard C., Judy J.D., Unrine J.M., Durenkamp M., Martin B., Jefferson B., Lowry G.V., (2014) Fate of Zinc Oxide and Silver Nanoparticles in a Pilot Wastewater Treatment Plant and in Processed Biosolids, *Environ. Sci. Technol.* 48, 1, pp. 104-112.
- Ma, C., White, J.C., Danker, O.P., Xing, B., (2015) Metal-based nanotoxicity and detoxification pathways in higher plants. *Environ. Sci. Technol.* 49, pp. 7109-7122.
- Ma X., Wang Q., Rossi L., Ebbs S.D., White J.C. (2016) Multigenerational exposure to cerium oxide nanoparticles: Physiological and biochemical analysis reveals transmissible changes in rapid cycling *Brassica rapa*, *NanoImpact*, Volume 1, pp. 46-54.
- Ma B., Wang S., Li Z., Gao M., Li S., Guo L., She Z., Zhao Y., Zheng D., Jin C., Wang X., Gao F. (2017) Magnetic Fe₃O₄ nanoparticles induced effects on performance and microbial community of activated sludge from a sequencing batch reactor under long-term exposure, *Bioresource Technology* 225, pp. 377–385.
- Ma Y., Elankumaran S., Marr L.C., Vejerano E.P., Pruden A., (2014) Toxicity of engineered nanomaterials and their transformation products following wastewater treatment on A549 human lung epithelial cells, *Toxicology Reports* 1 pp. 871–876.
- Mackevica A., Olsson M.E., Hansen S.F. (2016) Silver nanoparticle release from commercially available plastic food containers into food simulants, *J. Nanopart. Res.* 18 (5), pp. 1–11.
- Mackevica A., Olsson M.E., Hansen S.F. (2017) The release of silver nanoparticles from commercial toothbrushes, *Journal of Hazardous Materials* 322, pp. 270–275.

- Madela M., Neczaj E., Grosser A, (2016) Fate of Engineered Nanoparticles in Wastewater Treatment Plant. *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 19(4) pp. 577-587.
- Mahmoodzadeh H, Nabavi M, Kashefi H. (2013a) Effect of nanoscale titanium dioxide particles on the germination and growth of canola (*Brassica napus*). *J. Ornamental Horticultural Plants* 3: pp. 25-32.
- Mahmoodzadeh H, Aghili R, Nabavi M: (2013b) Physiological effects of TiO₂ nanoparticles on wheat (*Triticum aestivum*). *Tech J Eng Appl Sci* 2013, 3, pp. 1365–1370.
- Mahvi A.H., Ghanbarian M., Nasser S., Khairi A, (2009) Mineralization and discoloration of textile wastewater by TiO nanoparticles. *ScienceDirect Desalination Volume 239, Issues 1–3*, pp. 309-316.
- Majedi S.M., Lee H.K., Kelly B.C. (2012) Chemometric analytical approach for the cloud point extraction and inductively coupled plasma mass spectrometric determination of zinc oxide nanoparticles in water samples. *Analytical Chemistry* 84, pp. 6546-6552.
- Majumdar, S., Almeida, I.C., Arigi, E.A., Choi, H., VerBerkmoes, N.C., Trujillo-Reyes, J., Flores-Margez, J.P., White, J.C., Peralta-Videa, J.R., Gardea-Torresdey, J.L., (2015) Environmental effects of nanocerium on seed production of common bean (*Phaseolus vulgaris*): a proteomic analysis. *Environ. Sci. Technol.* 49 (22), pp. 13283-13293.
- Manzo S, Rocco A, Carotenuto R, De Luca Picione F, Miglietta M, Rametta G, Di Francia G. (2010). Investigation of ZnO nanoparticles' ecotoxicological effects towards different soil organisms. *Environ Sci Pollut Res* 18, pp. 756–763.
- Martínez-Fernandez, D., Vítková, M., Bernal, M.P., Komarek, M., (2015) Effects of nano-maghemite on trace element accumulation and drought response of *Helianthus annuus* L. in a contaminated mine soil. *Water Air Soil Pollut.* 226, pp. 1-4.
- Martínez-Fernandez, D., Barroso, D., Komarek, M., (2016a) Root water transport of *Helianthus annuus* L. under iron oxide nanoparticle exposure. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, pp. 1732-1741.
- Martínez-Fernandez, D., Vítková, M., Michalková, Z., Komarek, M., (2016b) Engineered nanomaterials for phytoremediation of metal/metalloids contaminated soils: implications for plant physiology. In: Ansari, A.A., Gill, S.S., Gill, R., Lanza, G.R., Lee, N. (Eds.), *Phytoremediation: Management of Environmental Contaminants*, vol. V. Springer, New York, USA.
- Marusenko, Y., Shipp, J., Hamilton, G.A., Morgan, J.L.L., Keebaugh, M., Hill, H., Dutta, A., Zhuo, X., Upadhyay, N., Hutchings, J., Herckes, P., Anbar, A.D., Shock, E., Hartnett, H.E., (2013) Bioavailability of nanoparticulate hematite to *Arabidopsis thaliana*. *Environ. Pollut.* 174, pp. 150-156.
- Masarovicova, E., Kralova, K., (2013) Metal nanoparticles and plants/Nanocząstki Metaliczne I Rosliny. *Ecol. Chem. Eng. S* 20, pp. 9-22.
- Massarsky A., Trudeau V. L. and Moon T. W., (2014) Predicting the environmental impact of nanosilver. *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, 38, pp. 861–873.
- Mathur A., Parashar A., Chandrasekaran N., Mukherjee A., (2017) Nano-TiO₂ enhances biofilm formation in a bacterial isolate from activated sludge of a waste water treatment plant, *International Biodeterioration & Biodegradation* 116, pp. 17-25.
- Mboyi A.-V., Kamika I., Momba M. (2017) Detrimental effects of commercial zinc oxide and silver nanomaterials on bacterial populations and performance of wastewater systems, *Physics and Chemistry of the Earth* 100 (2017) pp. 158-169.
- McKee M. S., Filser J. (2016) Impacts of metal-based engineered nanomaterials on soil communities, *Environ. Sciences: Nano* 3, 506.
- McGee CF, Storey S, Clipson N, Doyle E (2017) Soil microbial community responses to contamination with silver, aluminium oxide and silicon dioxide nanoparticles. *Ecotoxicology*, pp. 1–10.
- McShane H, Sarrazin M, Whalen JK, Hendershot WH, Sunahara GI. (2012). Reproductive and behavioral responses of earthworms exposed to nano-sized titanium dioxide in soil. *Environ Toxicol Chem.* 31, pp. 184–193.

- Mekonen A., Sharma P., Fagerlund F., (2013) Transport and mobilization of multiwall carbon nanotubes in quartz sand under varying saturation, *Environ. Earth Sci.* 71, pp. 3751–3760.
- Meyer J. N., Lord C. A., Yang X. Y., Turner E. A., Badireddy A. R., Marinakos S. M., Chilkoti A., M. R. Wiesner and Auffan M., (2010) Intracellular uptake and associated toxicity of silver nanoparticles in *Caenorhabditis elegans*, *Aquat. Toxicol.* 100, pp. 140–150.
- Miao L., Wang C., Hou J., Wang P., Ao Y., Li Y., Geng N., Yao Y., Lv B., Yang Y., You G., Xu Y., (2016) Aggregation and removal of copper oxide (CuO) nanoparticles in wastewater environment and their effects on the microbial activities of wastewater biofilms, *Bioresource Technology* 216 pp. 537–544.
- Miller J.H., Novak J.T., Knocke W.R., Young K., Hong Y., Vikesland P.J., Pruden A., Hull M.S., (2013) Effect of silver nanoparticles and antibiotics on antibiotic resistance genes in anaerobic digestion, *Water Environ. Res.* 85 pp. 411–421.
- Miralles, P., Johnson, E., Church, T.L., Harris, A.T., Miralles, P., Johnson, E., Church, T.L., (2012) multiwalled carbon nanotubes in alfalfa and wheat: toxicology and uptake. *J. R. Soc. Interface* pp. 3514-3527.
- Ministère de la transition écologique et solidaire (2017) portail d'information sur l'assainissement communal - Situation des conformités 2016 des stations de traitement des eaux usées (mise à jour le 07/12/2017), accédé en juin 2018, disponible via : <http://assainissement.developpement-durable.gouv.fr/>
- Ministère de la transition écologique et solidaire (2018) Stations d'épuration, accédé en juin 2018, disponible via : <http://www.installationsclassees.developpement-durable.gouv.fr/Stations-d-epuration.html>
- Mitrano, D.M., Leshner, E.K., Bednar, A., Monserud, J., Higgins, C.P., Ranville, J.F., (2012) Detecting nanoparticulate silver using single-particle inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Environmental Toxicology and Chemistry* 31, pp. 115-121.
- Mitrano D.M., Rimmelé E., Wichser A., Erni R., Height M., Nowack B. (2014) Presence of nanoparticles in wash water from conventional silver and nano-silver textiles. *ACS Nano.* 22; 8(7), pp. 7208-7219.
- Mohammadi, R., Maali-Amiri, R., Mantri, N.L., (2014) Effect of TiO₂ nanoparticles on oxidative damage and antioxidant defense systems in chickpea seedlings during cold stress. *Russ. J. Plant Physiol.* 61, pp. 768–775.
- Mohanty A., Wu Y., Cao B. (2014) Impacts of engineered nanomaterials on microbial community structure and function in natural and engineered ecosystems, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 98, pp. 8457-8468.
- Mondal, A., Basu, R., Das, S., (2011) Beneficial role of carbon nanotubes on mustard plant growth: an agricultural prospect. *J. Nanopart. Res.* Pp. 4519-4528.
- Morales, M.I., Rico, C., Hernandez-Viezcas, J.N., Barrios, A.C., Tafuya, A., Flores-Marges, J., Peralta-Videa, J.R., Gardea-Torresdey, J.L., (2013) Toxicity assessment of cerium oxide nanoparticles in cilantro (*Coriandrum sativum* L.) plants grown in organic soil. *J. Agric. Food Chem.* 61, pp. 6224–6230
- Mu H., Chen Y. (2011). Long-term effect of ZnO nanoparticles on waste activated sludge anaerobic digestion. *Water Research* 45, pp. 5612–20.
- Mu H., Chen Y., Xiao N. (2011). Effects of metal oxide nanoparticles (TiO₂, Al₂O₃, SiO₂ and ZnO) on waste activated sludge anaerobic digestion. *Bioresour Technol*, 102, pp. 10305–10311.
- Mukherjee, A., Pokhrel, S., Bandyopadhyay, S., M€adler, L., Peralta-Videa, J.R., Gardea-Torresdey, J.L., (2014) A soil mediated phyto-toxicological study of iron doped zinc oxide nanoparticles (Fe@ZnO) in green peas (*Pisum sativum* L.). *Chem. Eng. J.* 258, pp. 394-401.
- Musante, C., White, J.C., (2012) Toxicity of silver and copper to *Cucurbita pepo*: differential effects of nano and bulk- size particles. *Environ. Toxicol.* 27 (9), pp. 510-517.

Musee N, (2011) Nanowastes and the environment: Potential new waste management paradigm. *Environment International* 37 pp. 112–128.

Musee, N. (2011a) Simulated environmental risk estimation of engineered nanomaterials: a case of cosmetics in Johannesburg City. *Hum. Exp. Toxicol.* 30, pp.1181-1195.

Musee N., Zvimba JN., Schaefer LM., Nota N., Sikhwivhilu LM. & Thwala M. (2014) Fate and behaviour of ZnO- and Ag-engineered nanoparticles and a bacterial viability assessment in a simulated wastewater treatment plant. *J. Environ. Sci. Health A* 49 (1), pp. 59-66.

Nair, R., Varghese, S.H., Nair, B.G., Maekawa, T., Yoshida, Y., Kumar, D.S., (2010). Nanoparticulate material delivery to plants. *Plant Sci.* 179, 154–163.

Nair P.M.G (2014) Impact of copper oxide nanoparticles exposure on *Arabidopsis thaliana* growth, root system development, root lignification, and molecular level changes. *Environ Sci Pollut Res Int.* 2014 Nov;21(22), pp. 12709-12722.

Nair P.M.G., Chung I.M. (2014) Physiological and molecular level studies on the toxicity of silver nanoparticles in germinating seedlings of mung bean (*Vigna radiata* L.) *Acta Physiologiae Plantarum* 37(1), pp. 1-11.

Nanosmile (2018) disponible via :

<http://www.nanosmile.org/index.php/fr/precautions/nano-materiaux/nano-/471-agregat-et-agglomerat>

Nanowerk (2014) Nanocoated textiles release fewer silver nanoparticles in the washing machine, , disponible via :

<https://www.nanowerk.com/nanotechnology-news/newsid=36285.php>

Navarro, D.A., Kookana, R.S., Kirby, J.K., Martin, S.M., Shareef, A., Du, J., McLaughlin, M.J., (2013). Behaviour of fullerenes (C60) in the terrestrial environment: potential release from biosolids-amended soils. *J. Hazard Mater* 262(0), pp. 496-503.

Navarro, D.A., Kookana, R.S., McLaughlin, M.J., Kirby, J.K., (2016). Fullerol as a potential pathway for mineralization of fullerene nanoparticles in biosolid-amended soils. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 3 (1), pp. 7-12.

Navarro, D.A., Kookana, R.S., McLaughlin, M.J., Kirby, J.K., (2017) Fate of radiolabeled C60 fullerenes in aged soils, *Environmental Pollution* 221, pp. 293-300.

Nazar M-F., Shah S-S., Eastoe J., Khan A-M., Shah A., (2011) Separation and recycling of nanoparticles using cloud point extraction with non-ionic surfactant mixtures, *Journal of Colloid and Interface Science* 363, pp. 490–496.

Neale PA., Jämting ÅK., Escher Bl., Herrmann J., (2013) A review of the detection, fate and effects of engineered nanomaterials in wastewater treatment plants, *Water Sci Technol.* ;68(7) pp. 1440-1453.

Nekrasova G.F., Ushakova O.S, Ermakov A.E, Uimin M.A., Byzov I.V. (2011) Effects of copper(II) ions and copper oxide nanoparticles on *Elodea densa* Planch. *Russian Journal of Ecology* 42:458.

Neubauer E., Schenkeveld W.D.C., Plathe K.L., Rentenberger C., von der Kammer F., Kraemer S.M., (2013) The influence of pH on iron speciation in podzol extracts: iron complexes with natural organic matter, and iron mineral nanoparticles, *Sci. Total Environ.* 461–462, pp. 108–116.

Nguyen T, Pellegrin B, Bernard C, Gu X, Gorham JM, Stutzman P, Stanley D, Shapiro A, Byrd E, Hettner R, Chin J. (2011) Fate of nanoparticles during life cycle of polymer nanocomposites. *J Phys: Conf Ser* 304:012060.

Nguyen D., Visvanathan C., Jacob P., Jegatheesan V, (2015) Effects of nano cerium (IV) oxide and zinc oxide particles on biogas production. *International Biodeterioration & Biodegradation* 102 pp. 165-171.

Nogueira V., Lopes I., Rocha-Santos T., Santos A. L., Rasteiro G. M., Antunes F., Gonçalves F., Soares A. M., Cunha A., Almeida A., Gomes N. C., Pereira R. (2012) Impact of organic and inorganic nanomaterials in the soil microbial community structure. *Sci. Total Environ.* 424, pp. 344–350.

Novo M., Lahive E., Díez-Ortiz M., Matzke M., Morgan A. J., Spurgeon D. J., Svendsen C. and P. Kille, (2015) Different routes, same pathways : molecular mechanisms under silver ion and nanoparticle exposure in the soil sentinel *Eisenia fetida*, *Environ. Pollut.* 205, pp. 385–393.

Nowack B., David R. M., Fissan H., Morris H., Shatkin J-A., Stintz M., Zepp R., Brouwer D. (2013), Potential release scenarios for carbon nanotubes used in composites, *Environment International*, 59, pp. 1-11.

Nowack B., Bornhöft N., Ding Y., Riediker M., Jimenez A.S., Sun T., von Tongeren M., Wohleben W. (2016) The Flows of Engineered Nanomaterials from Production, Use, and Disposal to the Environment, M. Viana (ed.), *Indoor and Outdoor Nanoparticles: Determinants of Release and Exposure Scenarios*, *Hdb Env Chem* (2016) 48: 209–232, DOI 10.1007/698_2015_402.

OCDE (2015) Groupe de travail sur la productivité des ressources et les déchets - devenir des nanomatériaux manufacturés dans les stations d'épuration et l'épandage agricole, Direction de l'environnement / Comité des politiques d'environnement, disponible via :

[http://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote=ENV/EPOC/WPRPW\(2013\)4/FINAL&docLanguage=Fr](http://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote=ENV/EPOC/WPRPW(2013)4/FINAL&docLanguage=Fr).

Olabarrieta J, Zorita S, Peña I, Rioja N, Monzón O, Benburia P, Scifo L. (2012) Aging of photocatalytic coatings under a water flow: Long run performance and TiO₂ nanoparticle release. *Appl Catal B: Environ* 182, pp. 123–124.

Oleszczuk, P., Jo, I., Xing, B., (2011) The toxicity to plants of the sewage sludges containing multiwalled carbon nanotubes. *J. Hazard. Mater.* 186, pp. 436-442.

Olvera R.C., Silva S.L., Robles-Belmont E., Lau E.Z. (2017) Review of Nanotechnology value chain for water treatment applications in Mexico, *Resource-Efficient Technologies* 3 pp. 1–11.

Pachapur V.L., Larios A. D., Cledón M., Brar S. K., Verma M., Surampalli R.Y (2016) Behavior and characterization of titanium dioxide and silver nanoparticles in soils, *Science of the Total Environment* 563–564, pp. 933–943.

Part F., Greßler S., Huber-Humer M., Gzásó A, (2015) Environmentally relevant aspects of nanomaterials at the end of the use phase – Part I: Wastewater and sewage sludge. *Nano trut dossiers No. 043en* pp. 1-5.

Part F., Zaba C., Bixner O., Zafiu C., Hann S., Sinner E-K., Huber-Humer M., (2016) Traceability of fluorescent engineered nanomaterials and their fate in complex liquid waste matrices, *Environmental Pollution* 214 pp. 795-805.

Part F., Berge N., Baran P., Stringfellow A., Sun W., Bartelt-Hunt S., Mitrano D., Li L., Hennebert P., Quicker P., Bolyard S.C., Huber-Humer M, (2018) A review of the fate of engineered nanomaterials in municipal solid waste streams. *Waste Management* 75 pp. 427–449.

Part F., Huber-Humer M. (2017) CHALLENGES IN PREDICTING THE ENVIRONMENTAL FATE OF ENGINEERED NANOMATERIALS IN WASTE MANAGEMENT SYSTEMS, *Sardinia 2017 / Sixteenth International Waste Management and Landfill Symposium / 2 - 6 October 2017*.

Pasricha A, Jangra SL, Singh N, Dilbaghi N, Sood KN, Arora K, Pasricha R. (2013) Comparative study of leaching of silver nanoparticles from fabric and effective effluent treatment. *J Environ Sci.* 24, pp. 852–859.

Patlolla AK, Berry A, May L, Tchounwou PB (2012) Genotoxicity of silver nanoparticles in *Vicia faba*: a pilot study on the environmental monitoring of nanoparticles. *Int J Environ Res Public Health* 9, pp. 1649–1662.

Patwa A., Thiéry A., Lombard F., Lilley M K.S., Boisset C., Bramard J-F., Bottero J-Y., Barthélémy P., (2015) Accumulation of nanoparticles in “jellyfish” mucus: a bio-inspired route to decontamination of nanowaste, *Scientific Reports*, pp. 11385-11387.

Pawlett M., Ritz K., Dorey R. A., Rocks S., Ramsden J., Harris J. A. (2013) The impact of zero-valent iron nanoparticles upon soil microbial communities is context dependent, *School of Applied Sciences, Cranfield University, Cranfield, Bedfordshire, MK43 0AL, UK*.

Peralta-Videa J.R., Zhao L., Lopez-Moreno M.L., de la Rosa G., Hong J., Gardea-Torresdey J.L., (2008–2010). Nanomaterials and the environment: a review for the biennium, *J. Hazard. Mater.* 186 (1).

Peralta-Videa, J.R., Hernandez-Viezcas, J.A., Zhao, L., Diaz, B.C., Ge, Y., Priester, J.H., Holden, P.A., Gardea-Torresdey, J.L. (2014) Cerium dioxide and zinc oxide nanoparticles alter the nutritional value of soil cultivated soybean plants. *Plant Physiol. Biochem.* 80, pp. 128–135.

Petersen E.J., Pinto R.A., Zhang L., Huang Q., Landrum P.F., Weber W.J. (2011) Effects of polyethyleneimine-mediated functionalization of multi-walled carbon nanotubes on earthworm bioaccumulation and sorption by soils. *Environ Sci Technol* 45, pp. 3418–3425.

Peyrot C, Wilkinson KJ, Desrosiers M, Sauvé S (2014) Effects of silver nanoparticles on soil enzyme activities with and without added organic matter. *Environ Toxicol Chem* 33, pp. 115–125.

Pipan-Tkalec Z, Drobne D, Jemec A, Romih T, Zidar P, Bele M. (2010) Zinc bioaccumulation in a terrestrial invertebrate fed a diet treated with particulate ZnO or ZnCl₂ solution. *Toxicology* 269, pp. 198–203.

Poinso A. (2016) Recherche d'inhibiteurs de la superoxyde dismutase à partir de substances naturelles. *Biochimie, Biologie Moléculaire*. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2016. Français. Disponible via : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01754826/document>.

Pokhrel L.R., Dubey B. (2013) Evaluation of developmental responses of two crop plants exposed to silver and zinc oxide nanoparticles. *Sci. Total Environ.* 452, pp. 321–332.

Polesel F., Farkas J. Kjos M., Carvalho P.A., Flores-Alsina X., Gernaey K.V., Hansen S.F., Plosz B.G., Booth A.M. (2018) Occurrence, characterisation and fate of (nano)particulate Ti and Ag in two Norwegian wastewater treatment plants, *Water Research* 141, pp. 19–31.

Prachi, Gautam P., Madathil D., Nair A.N.B. (2013) Nanotechnology in waster water treatment : a review, *International Journal of ChemTech Research* 5(5), pp. 2303–2308.

Pradas del Real, A.E., Castillo-Michel, H., Kaegi, R., Sinnet, B., Magnin, V., Findling, N., Villanova, J., Carriere, M., Santaella, C., Fernandez-Martinez, A., Levard, C., Sarret, G., (2016) Fate of Ag-NPs in sewage sludge after application on agricultural soils. *Environ. Sci. Technol.* 50 (4), pp. 1759–1768.

Pradhan A, Seena S, Pascoal C, Cássio F (2011) Can metal nanoparticles be a threat to microbial decomposers of plant litter in streams? *Microb Ecol* 62, pp. 58–68.

Prasad, T.N.V.K.V., Sudhakar, P., Sreenivasulu, Y., Latha, P., Munaswamy, V., Reddy, K.R., Sreeprasad, T.S., Sajanlal, P.R., Pradeep, T., (2012) Effect of nanoscale zinc oxide particles on the germination, growth and yield of peanut. *J. Plant Nutr.* 35, pp. 905–927.

Prathna T.C., Chandrasekaran N., Mukherjee A., (2011) Studies on aggregation behavior of silver nanoparticles in aqueous matrices: effect of surface functionalization and matrix composition, *Colloids Surf. A* 390, pp. 216–224.

Priester J.H., Stoimenov P.K., Mielke R.E., Webb S.M., Ehrhardt C., Zhang J.P., Stucky G.D., Holden P.A. (2009) Effects of soluble cadmium salts versus CdSe quantum dots on the growth of planktonic *Pseudomonas aeruginosa*. *Environ Sci Technol* 43(7), pp. 2589–2594.

Priester JH, Ge Y, Mielke RE, Horst AM, Moritz SC, Espinosa K, Gelb J, Walker SL, Nisbet RM, An Y-J. (2012). Soybean susceptibility to manufactured nanomaterials with evidence for food quality and soil fertility interruption. *Proc Natl Acad Sci U S A* 109: E2451–E2456.

Puay., Ni-Qing., Qiu., Guanglei., Ting., Yen-Peng, (2015) Effect of Zinc oxide nanoparticles on biological wastewater treatment in a sequencing batch reactor. *Journal of cleaner production* 2015 v.88 pp. 139–145.

Pullagurala V.L.R., Rawat S., Adisa I.O., Hernandez-Viezcas J.A., Peralta-Videa J.R., Gardea-Torresdey J.L. (2018) Plant uptake and translocation of contaminants of emerging concern in soil, *Science of the Total Environment* 636, pp. 1585–1596.

Qi M, Liu Y, Li T, (2013) Nano-TiO₂ improve the photosynthesis of tomato leaves under mild heat stress. *Biol Trace Elem Res* 156, pp. 323–328.

Qiu G., Wirianto K., Sun Y., Ting Y.P. (2016a) Effect of silver nanoparticles on system performance and microbial community dynamics in a sequencing batch reactor, *Journal of Cleaner Production* 130, pp. 137-142.

Qiu G., Au M-J., Ting Y-P., (2016b) Impacts of Nano-TiO₂ on System Performance and Bacterial Community and Their Removal During Biological Treatment of Wastewater, *Water Air Soil Pollut* pp. 227-386.

Qu X., Alvarez P.J.J., Li Q. (2013) Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment, *water research* 47, pp.3931-3946.

Quevedo, I. R., and Tufenkji, N. (2012). Mobility of functionalized quantum dots and a model polystyrene nanoparticle in saturated quartz sand and loamy sand. *Environ. Sci. Technol.* 46, pp. 4449–4457.

Quik J.T.K., Velzeboer I., Wouterse M., Koelmans A.A., van de Meent D., (2014) Heteroaggregation and sedimentation rates for nanomaterials in natural waters, *Water Res.* 48, pp. 269–279.

Rabb S, Yu L, Bernard C, Nguyen T. (2010) An Analytical Method to Quantify Silica Nanoparticles Accumulated on the Surface of Polymer Nanocomposites Exposed to UV Radiation. In *Proceedings of the NSTI-NanoTech.*: June 21-24 2010. Edited by Taylor & Francis. Anaheim CA. ISBN 978-1-4398-3401-5.

Radniecki TS, Stankus DP, Neigh A, Nason JA, Semprini L. (2011) Influence of liberated silver from silver nanoparticles on nitrification inhibition of *Nitrosomonas europaea*. *Chemosphere* 85, pp. 43–49.

Rajput V. D., Minkina T. M., Behal A., Sushkova S. N., Mandzhieva S., Singh R., Gorovtsov A., Tsitsuashvili V. S., Purvis W. O., Ghazaryan K. A., Movsesyan H. S. (2018) Effects of zinc-oxide nanoparticles on soil, animals and soil organisms: a review, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, Volume 9, pp. 76-84.

Raj S., Jose S., Sumod U.S., Sabitha M. (2012) Nanotechnology in cosmetics: Opportunities and challenges, *J Pharm Bioallied Sci.* 2012 Jul-Sep; 4(3), pp. 186–193.

Ralf K., Andreas V., Brian S., Steffen Z., Harald H., Michael B., and Hansruedi S., (2011), Behavior of Metallic Silver Nanoparticles in a Pilot Wastewater Treatment Plant, *Environ. Sci. Technol.* 45, 9, pp. 3902-3908.

Raliya, R., Tarafdar, J.C., (2013) ZnO nanoparticle biosynthesis and its effect on phosphorous-mobilizing enzyme secretion and gum contents in clusterbean (*Cyamopsis tetragonoloba* L.). *Agric. Res.* 2 (1), pp. 48–57.

Raliya, R., Franke, C., Chavalmane, S., Nair, R., Reed, N., Biswas, P., (2016) Quantitative understanding of nanoparticle uptake in watermelon plants. *Front. Plant Sci.* 7, 1288.

Rani, P.U., Yasur, J., Loke, K.S., Dutta, D., (2016). Effect of synthetic and biosynthesized silver nanoparticles on growth, physiology and oxidative stress of water hyacinth: *Eichhornia crassipes* (Mart) Solms. *Acta Physiol. Plant.* 38, 58.

Ratnikova, T.A., Podila, R., Rao, A.M., Taylor, A.G., (2015) Tomato seed coat permeability to selected carbon nanomaterials and enhancement of germination and seedling growth. *Sci. World J.* 2015 (1).

Ratnasekhar, CH; Sonane, Madhavi; Satish, Aruna; Mudiam, Mohana Krishna Reddy. (2015) Metabolomics reveals the perturbations in the metabolome of *Caenorhabditis elegans* exposed to titanium dioxide nanoparticles. *Nanotoxicology*, Vol. 9, No. 8, 16.02.2015, p. 994-1004.

Rashid, M.I., Shahzad, T., Shahid, M., Ismail, I.M., Shah, G.M., Almeelbi, T. (2017) Zinc oxide nanoparticles affect carbon and nitrogen mineralization of *Phoenix dactylifera* leaf litter in a sandy soil. *J. Hazard. Mater.* 324, 298–305.

- Rawat S., Pullagurala V. L. R., Adisa I.O., Wang Y., Peralta-Videa J. R., Gardea-Torresdey J.L. (2018) Factors affecting fate and transport of engineered nanomaterials in terrestrial environments, *Current Opinion in Environmental Science & Health* 6, pp. 47-53.
- Read, D.S., Matzke, M., Gweon, H.S., Newbold, L.K., Heggelund, L., Ortiz, M.D., Lahive, E., *et al.*, (2016) Soil pH effects on the interactions between dissolved zinc, non-nano and nano-ZnO with soil bacterial communities. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 23, pp. 4120–4128.
- Ren D., Smith J.A. (2013) Retention and transport of silver nanoparticles in a ceramic porous medium used for point-of-use water treatment. *Environ. Sci. Technol.* 47, pp. 3825-3832.
- Rico, C.M., Majumdar, S., Duarte-Gardea, M., Peralta-Videa, J.R., Gardea-Torresdey, J.L., (2011) Interaction of nanoparticles with edible plants and their possible implications in the food chain. *J. Agric. Food Chem.* 59, pp. 3485-3498.
- Rico, C.M., Morales, M.I., Barrios, A.C., McCreary, R., Hong, J., Lee, W.Y., Nunez, J., Peralta-Videa, J.R., Gardea-Torresdey, J.L., (2013a) Effect of cerium oxide nanoparticles on the quality of rice (*Oryza sativa* L.) grains. *J. Agric. Food Chem.* 61 (47), pp. 11278-11285.
- Rico, C.M., Hong, J., Morales, M.I., Zhao, L.J., Barrios, A.C., Zhang, J.Y., Peralta-Videa, J.R., Gardea-Torresdey, J.L., (2013b) Effect of cerium oxide nanoparticles on rice: a study involving the antioxidant defense system and in vivo fluorescence imaging. *Environ. Sci. Technol.* 47 (11), pp. 5635-5642.
- Rico, C.M., Morales, M.I., McCreary, R., Castillo-Michel, H., Barrios, A.C., Hong, J., Alejandro, T., Lee, W.Y., Armando, V.R., Peralta-Videa, J.R., Gardea-Torresdey, J.L. (2013c) Cerium oxide nanoparticles modify the antioxidative stress enzyme activities and macromolecule composition in rice seedlings. *Environ. Sci. Technol.* 47 (24), pp. 14110-14118.
- Rico, C.M., Lee, S.C., Rubenecia, R., Mukherjee, A., Hong, J., Peralta-Videa, J.R., Gardea-Torresdey, J.L., (2014) Cerium oxide nanoparticles impact yield and modify nutritional parameters in wheat (*Triticum aestivum* L.). *J. Agric. Food Chem.* 62, pp. 9669-9675.
- Rico, C.M., Peralta-Videa, J.R., Gardea-Torresdey, J.L., (2015) Chemistry, biochemistry of nanoparticles, and their role in antioxidant defense system in plants. In: *Nanotechnology and Plant Sciences*. Springer International Publishing, pp. 1-17.
- Rico, C.M., Barrios, A.C., Tan, W.J., Rubenecia, R., Lee, S.C., Varela-Ramirez, A., Peralta-Videa, J.R., Gardea-Torresdey, J.L., (2015a) Physiological and biochemical response of soil-grown barley (*Hordeum vulgare* L.) to cerium oxide nanoparticles. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, pp. 10551-10558.
- Rico, C.M., Peralta-Videa, J.R., Gardea-Torresdey, J.L., (2015b) Chemistry, biochemistry of nanoparticles, and their role in antioxidant defense system in plants. *Nanotechnol. Plant Sci.* pp. 1-17.
- Rico, C.M., Johnson, M.G., Marcus, M.A., Andersen, C.P., (2017) Intergenerational responses of wheat (*Triticum aestivum* L.) to cerium oxide nanoparticles exposure. *Environ. Sci. Nano* 4 (3), pp. 700–711.
- Rodrigues D.F., Jaisi D.P., Elimelech M. (2013) Toxicity of functionalized single-walled carbon nanotubes on soil microbial communities: implications for nutrient cycling in soil, *Environmental Science Technology* 47(1), pp. 625-633.
- Rodrigues S.M., Trindade T., Duarte A.C., Pereira E., Koopmans G.F., Römken P.F.A.M. (2016) A framework to measure the availability of engineering nanoparticles in soils: Trends in soil tests and analytical tools, *Trends in Analytical Chemistry* 75, pp. 129-140.
- Roh J.-y., Sim S.J., Yi J., Park K., Chung K.H., Ryu D.-y., Choi J. (2009) Ecotoxicity of silver nanoparticles on the soil nematode *Caenorhabditis elegans* using functional ecotoxicogenomics. *Environ Sci Technol* 43, pp. 3933–3940.
- Roh J-Y, Park Y-K, Park K, Choi J. (2010). Ecotoxicological investigation of CeO₂ and TiO₂ nanoparticles on the soil nematode *Caenorhabditis elegans* using gene expression, growth, fertility, and survival as endpoints. *Environ Toxicol Pharmacol* 29, pp. 167–172.

Ruiz N. (2011) INDICE BIOLOGIQUE DE LA QUALITE DES SOLS (IBQS) Bio-indicateur de la qualité des sols basés sur l'étude des peuplements de macro-invertébrés, disponible via : <https://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/indice-biologique-qualite-sols-ibqs-2011.pdf>

Sabo-Attwood T., Unrine JM, Stone JW, Murphy CJ, Ghoshroy S, Blom D, Bertsch PM, Newman LA. (2012) Uptake, distribution and toxicity of gold nanoparticles in tobacco (*Nicotiana xanthi*) seedlings, *Nanotoxicology*. 2012 Jun;6(4):353-60.

Saccà M. L., Fajardo C., Costa G., Lobo C., Nande M. and Martin M., (2014) Integrating classical and molecular approaches to evaluate the impact of nanosized zero-valent iron on soil organisms. *Chemosphere* 104, pp. 184–189.

Sagee, O., Dror, I., and Berkowitz, B. (2012). Transport of silver nanoparticles (Ag-NPs) in soil. *Chemosphere* 88, pp. 670–675.

Sakarya K., C., Akyol, B. Demirel, (2015) The effect of short-term exposure of engineered nanoparticles on methane production during mesophilic anaerobic digestion of primary sludge, *Water Air Soil Pollut.* 226, p 100.

Samanta P. K., Mandal A. K. (2017) Effect of Nanoparticles on biodiversity of soil and water microorganism community, *Journal of Tissue Science & Engineering* 8:196 doi:10.4172/2157-7552.1000196.

Samarajeewa A.D., Velicogna J.R., Princz J.I., Subasinghe R.M., Scroggins R.P., Beaudette L.A. (2017) Effect of silver nano-particles on soil microbial growth, activity and community diversity in a sandy loam soil, *Environmental Pollution* 220 (2017) pp. 504-513.

Savithamma N, Ankanna S, Bhumi G, (2012) Effect of nanoparticles on seed germination and seedling growth of *Boswellia ovalifoliolata* – an endemic and endangered medicinal. *Tree Taxon* 2012, 2, pp. 61–68.

Schlich, K., Klawonn, T., Terytze, K., Hund-Rinke, K. (2013) Hazard assessment of a silver nanoparticle in soil applied via sewage sludge. *Environ. Sci. Eur.* 25 (17).

Schlich, K., Hoppe, M., Kraas, M., Fries, E., Hund-Rinke, K., (2017) Ecotoxicity and fate of a silver nanomaterial in an outdoor lysimeter study. *Ecotoxicology* 26 (6), pp. 738-751.

Schlich K., Hoppe M., Kraas M., Schubert J., Chanana M., Hund-Rinke K. (2018) Long term effects of three different silver sulfide nanomaterials, silver nitrate and bulk silver sulfide on soil microorganisms and plants, *Environmental Pollution*, pp. 1-10.

Schultz AG, Boyle D, Chamot D, Ong KJ, Wilkinson KJ, McGeer JC, Sunahara G, Goss GG. (2014) Aquatic toxicity of manufactured nanomaterials: Challenges and recommendations for future toxicity testing. *Environ Chem* 11, pp. 207–226.

Schultz CL, Wamuch A, Tsyusko OV, Unrine JM, Crossley A, Svendsen C, Spurgeon DJ. (2016) Multigenerational exposure to silver ions and silver nanoparticles reveals heightened sensitivity and epigenetic memory in *Caenorhabditis elegans*. *Proc R Soc B* 283:20152911.

Servin, A.D., Castillo-Michel, H., Hernandez-Viezcas, J.A., Diaz, B.C., Peralta-Videa, J.R., Gardea-Torresdey, J.L., (2012) Synchrotron micro-XRF and micro-XANES confirmation of the uptake and translocation of TiO₂ nanoparticles in cucumber (*Cucumis sativus*) plants. *Environ. Sci. Technol.* 46 (14), 7637–7643.

Servin A.D., De la Torre-Roche R., Castillo-Michel H., Pagano L., Hawthorne J., Musante C., Pignatello J., Uchimiya M., White J.C., (2017) Exposure of agricultural crops to nanoparticle CeO₂ in biochar-amended soil. *Plant Physiol. Biochem.* 110, pp. 147–157.

Shah V., Belozerova I., (2008) Influence of metal nanoparticles on the soil microbial community and germination of lettuce seeds. *Water Air Soil Pollut.* 197, pp. 143–148.

Shah V., Jones J., Dickman J., Greenman S. (2014) Response of soil bacterial community to metal nanoparticles in biosolids *J Haz Mater* 274, pp. 399–403.

- Shah V., Collins D., Walker V.K., Shah S. (2014) The impact of engineered cobalt, iron, nickel and silver nanoparticles on soil bacterial diversity under field conditions. *Environ Res Lett* 9(2):024001
- Sharma B., Sarkar A., Singh P., Singh R. P. (2017) Agricultural utilization of biosolides: A review on potential effects on soil and plant grown, *Waste Management* 64, pp. 117-132.
- Shaw, A.K., Hossain, Z., (2013) Impact of nano-CuO stress on rice (*Oryza sativa* L.) seedlings. *Chemosphere* 93, pp. 906-915.
- Shaw, A.K., Ghosh, S., Kalaji, H.M., Bosa, K., Brestic, M., Zivcak, M., Hossain, Z., (2014) Nano-CuO stress induced modulation of antioxidative defense and photosynthetic performance of syrian barley (*Hordeum vulgare* L.). *Environ. Exp. Bot.* 102, pp. 37-47.
- Shen, Z., Chen, Z., Hou, Z., Li, T., Lu, X. (2015) Ecotoxicological effect of zinc oxide nanoparticles on soil microorganisms. *Front. Env. Sci. Eng.* 9 (5), pp. 912–918.
- Sheng, Z., Liu, Y., (2011) Effects of silver nanoparticles on wastewater biofilms, *Water Res.* 45 (18), pp. 6039–6050.
- Sheng Z., Van Nostrand J.D., Zhou J., Liu Y. (2018) Contradictory effects of silver nanoparticules on activated sludge wastewater treatment, *Journal of Hazardous Materials* 341, pp. 448-456.
- Sheykhbaglou R, Sedghi M, Tajbakhsh Shishevan M, Sharifi RS, (2010) Effects of nano-iron oxide particles on agronomic traits of soybean. *Not Sci Biol.* 2, pp. 112–113.
- Shi X. Li Z., Chen W., Qiang L., Xia J., Chen M., Zhu L., Alvarez P.J.J. (2016) Fate of TiO₂ nanoparticles entering sewage treatment plants and bioaccumulation in fish in the receiving streams, *NanoImpact* 3-4, pp. 96-103.
- Shin YJ, Kwak JI, An YJ (2012) Evidence for the inhibitory effects of silver nanoparticles on the activities of soil exoenzymes. *Chemosphere* 88, pp. 524–529.
- Shoults-Wilson WA, Reinsch BC, Tsyusko OV, Bertsch PM, Lowry GV, Unrine JM. (2011) Effect of silver nanoparticle surface coating on bioaccumulation and reproductive toxicity in earthworms (*Eisenia fetida*). *Nanotoxicology* 5, pp. 432–444.
- Shoults-Wilson W.A., Reinsch B.C., Tsyusko O.V., Bertsch P.M., Lowry G.V., Unrine J. (2011a) Role of particle size and soil type in toxicity of silver nanoparticles to earthworms. *Soil Sci Soc Am* 75, pp. 365–377.
- Shoults-Wilson WA, Zhurbich O, McNear D, Tsyusko O, Bertsch P, Unrine J. (2011b) Evidence for avoidance of Ag nanoparticles by earthworms (*Eisenia fetida*). *Ecotoxicology* 20, pp. 385–396.
- Shrestha B., Acosta-Martinez V., Cox S. B., Green M. J., Li S. and Cañas-Carrell J. E. (2013) An evaluation of the impact of multiwalled carbon nanotubes on soil microbial community structure and functioning. *J. Hazard. Mater.* 261, pp. 188–197.
- Siddiqui MH, Al-Wahaibi MH (2014) Role of nano-SiO₂ in germination of tomato (*Lycopersicon esculentum* seeds Mill.). *Saudi Biol Sci* 21, pp. 13–17.
- Siddiqui MH, Al-Wahaibi MH, Faisal M, Al Sahli AA (2014) Nano-silicon dioxide mitigates the adverse effects of salt stress on *Cucurbita pepo* L. *Environ Toxicol Chem* 33, pp. 2429– 2437.
- Simonin M., Richaume A. (2015) Impact of engineered nanoparticles on the activity, abundance, and diversity of soil microbial communities: a review. *Environ Sci Poll Res* 22, pp. 13710–13723.
- Sivry Y. (2015) Vers un traitement efficace des nanodéchets, *Bulletin de veille scientifique* n°28.
- Smirnova, E., Gusev, A., Zaytseva, O., Sheina, O., Tkachev, A., Kuznetsova, E., Lazareva, E., Onishchenko, G., Feofanov, A., (2012) Uptake and accumulation of multiwalled carbon nanotubes change the morphometric and biochemical characteristics of *Onobrychis arenaria* seedlings. *Front. Chem. Sci. Eng.* 6, pp. 132-138.
- Song, G.L., Gao, Y., Wu, H., Hou, W.H., Zhang, C.Y., Ma, H.Q., (2012) Physiological effect of anatase TiO₂ nanoparticles on *Lemna minor*. *Environ. Toxicol. Chem.* 31 (9), pp. 2147-2152.

- Song, U., Jun, H., Waldman, B., Roh, J., Kim, Y., Yi, J., Lee, E.J., (2013a) Functional analyses of nanoparticle toxicity: a comparative study of the effects of TiO₂ and Ag on tomatoes (*Lycopersicon esculentum*). *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 93, 60e67.
- Song, Y., Feng, D., Shi, W., Li, X., Ma, H., (2013b) Parallel comparative studies on the toxic effects of unmodified CdTe quantum dots, gold nanoparticles, and carbon nanodots on live cells as well as green gram sprouts. *Talanta* 116, pp. 237-244.
- Stampoulis, D., Sinha, S.K., White, J.C., (2009) Assay-dependent phytotoxicity of nanoparticles to plants. *Environ. Sci. Technol.* 43, pp. 9473-9479.
- Stamou, I., Antizar-Ladislao, B., 2016a. The impact of silver and titanium dioxide nanoparticles on the in-vessel composting of municipal solid waste. *Waste Manage.* 56, pp. 71–78.
- Stamou, I., Antizar-Ladislao, B., 2016b. A life cycle assessment of the use of compost from contaminated biodegradable municipal solid waste with silver and titanium dioxide nanoparticles. *J. Cleaner Prod.* 135, pp. 884–891.
- Stankus D.P., Lohse S.E., Hutchison J.E., Nason J.A. (2011) Interactions between natural organic matter and gold nanoparticles stabilized with different organic capping agents, *Environ. Sci. Technol.* 45, pp. 3238–3244.
- STEP Concept (2018) SRB, accédé en juin 2018, disponible via : <http://step-concept.fr/sbr/>
- Su L., Shi X., Guo G., Zhao A., Zhao Y., (2013) Stabilization of sewage sludge in the presence of nanoscale zero-valent iron (nZVI): abatement of odor and improvement of biogas production, *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 15 pp. 461–468.
- Suarez-Iglesias O., Collado S., Oulego P., Diaz M. (2017) Graphene-family nanomaterials in wastewater treatment plants, *Chemical Engineering Journal* 313, pp. 121-135.
- Suez environnement, Meteor, (2018) Les Feuilles Mémento Technique de l'Eau Degrémont, accédé en juin 2018, disponible via : WWW.DEGREMONT.COM
- Sun P, Zhang K, Fang J, Lin D, Wang M, Han J. (2015) Transport of TiO₂ nanoparticles in soil in the presence of surfactants. *Sci Total Environ* 527, pp. 420–428.
- Sun, T. Y., Mitrano D.M., Bornhöft N.A., Scheringer M., Hungerbühler K., Nowack B. (2017) Envisioning Nano Release Dynamics in a Changing World: Using Dynamic Probabilistic Modeling to Assess Future Environmental Emissions of Engineered Nanomaterials. *Environ. Sci. Technol.* 51, pp. 2854–2863.
- Suzuki S., Part F., Matsufuji Y., Humer M-H. (2018) Modeling the fate and end-of-life phase of engineered nanomaterials in the Japanese construction sector, *Waste Management* 72, pp. 389–398.
- Tan, X., Lin, C., Fugetsu, B., (2009) Studies on toxicity of multi-walled carbon nanotubes on suspension rice cells. *Carbon* 47 (15), 3479e3487. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2009.08.018>.
- Tan, M., Qiu, G., Ting, Y.P. (2015) Effects of ZnO nanoparticles on wastewater treatment and their removal behavior in a membrane bioreactor. *Bioresour. Technol.* 185, pp. 125-133.
- Tang, W.W., Zeng, G.M., Gong, J.L., Liu, Y., Wang, X.Y., Liu, Y. Y., Liu, Z.F., Chen, L., Zhang, X.R., Tu, D.Z. (2012) Simultaneous adsorption of atrazine and Cu(II) from wastewater by magnetic multi-walled carbon nanotube. *Chem. Eng. J.* 211, pp. 470–478.
- Tang J., Wu Y., Esquivel-Elizondo S., Sørensen S. J., Rittmann B. E. (2018) How Microbial Aggregates Protect against Nanoparticle Toxicity, *Trends in Biotechnology* 1670, pp. 1-12.
- Tang Z., Cheng T. (2018) Stability and aggregation of nanoscale titanium dioxide particle (nTiO₂): effect of cation valence, humic acid, and clay colloids. *Chemosphere* 192, pp. 51–58.
- Tarigh, G.D., Shemirani, F. (2013) Magnetic multi-wall carbon nanotube nanocomposite as an adsorbent for preconcentration and determination of lead (II) and manganese (II) in various matrices. *Talanta* 115, pp. 744–750.

- Tian Y., Gao B., Ziegler K.J., (2011) High mobility of SDBS-dispersed single-walled carbon nanotubes in saturated and unsaturated porous media, *J. Hazard. Mater.* 186, pp. 1766–1772.
- Tian Y., Gao B., Wang Y., Morales V.L., Carpena R.M., Huang Q., Yang L., (2012) Deposition and transport of functionalized carbon nanotubes in water-saturated sand columns, *J. Hazard. Mater.* 213–214 pp. 265–272.
- Tian Y., Gao B., Wu L., Munoz-Carpena R., Huang Q., (2012a) Effect of solution chemistry on multi-walled carbon nanotube deposition and mobilization in clean porous media, *J. Hazard. Mater.* 231 pp. 79–87.
- Tian, T., Qiao, S., Li, X., Zhang, M., Zhou, J., (2017) Nano-graphene induced positive effects on methanogenesis in anaerobic digestion. *Bioresour. Technol.* pp. 41–47.
- Tiede, K., Westerhoff, P., Hansen, S.F., Fern, G.J., Hankin, S.M., Aitken, R.J., Chaudhry, Q., Boxall, A., (2012) Review of the Risks Posed to Drinking Water by Man-made Nanoparticles. York: FERA, UK.
- Tilston EL, Collins CD, Mitchell GR, Princivalle J, Shaw LJ (2013) Nanoscale zerovalent iron alters soil bacterial community structure and inhibits chloroaromatic biodegradation potential in Aroclor 1242-contaminated soil. *Environ Pollut* 173, pp. 38–46
- Tiwari, D.K., Dasgupta-Schubert, N., Villaseñor-Cendejas, L.M., Villegas, J., Carreto-Montoya, L., Borjas-Garcia, S.E., (2014) Interfacing carbon nanotubes (CNT) with plants: enhancement of growth, water and ionic nutrient uptake in maize (*Zea mays*) and implications for nanoagriculture. *Appl. Nanosci.* (4), pp. 577-591.
- Thalmann B., Voegelin A., von Gunten U., Behra R., Eberhard Morgenroth E., et Kaegi R. (2015) Effect of Ozone Treatment on Nano-Sized Silver Sulfide in Wastewater Effluent, *Environ. Sci. Technol.*, 2015, 49 (18), pp 10911–10919
- Thio, B. J. R., Zhou, D. X., and Keller, A. A. (2011). Influence of natural organic matter on the aggregation and deposition of titanium dioxide nanoparticles. *J. Hazard. Mater.* 189, pp. 556–563.
- Thuesombat P., Hannongbua S., Akasit S., Chadchawan S. (2014) Effect of silver nanoparticles on rice (*Oryza sativa* L. cv. KDML 105) seed germination and seedling growth. *Ecotoxicol Environ Saf* 104, pp. 302–309.
- Trujillo-Reyes J, Vilchis-Nestor AR, Majumdar S, PeraltaVidea JR, Gardea-Torresdey JL (2013) Citric acid modifies surface properties of commercial CeO₂ nanoparticles reducing their toxicity and cerium uptake in radish (*Raphanus sativus*) seedlings. *J Hazard Mater* 263(3), pp. :677–684,
- Trujillo-Reyes, J., Majumdar, S., Botez, C.E., Peralta-Videa, J.R., Gardea-Torresdey, J.L., (2014) Exposure studies of core-shell Fe/Fe₃O₄ and Cu/CuO NPs to lettuce (*Lactuca sativa*) plants: are they a potential physiological and nutritional hazard? *J. Hazard. Mater.* 267, pp. 255-263.
- Tong Z., Bischoff M., Nies L., Applegate B., Turco R.F. (2007) Impact of fullerene (C₆₀) on a soil microbial community. *Environ Sci Technol* 41, pp. 2985–2991.
- Tourinho S. P., van Gestel C. A. M., Lofts S., Svendsen C., Soares A. M. V. M., Loureiro S. (2012) Metal-based nanoparticles in soil: fate, behavior, and effects on soil invertebrates, *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 31, No. 8, pp. 1679–1692.
- Tourinho PS, van Gestel CAM, Jurkschat K, Soares AMVM, Loureiro S (2015) Effects of soil and dietary exposures to Ag nanoparticles and AgNO₃ in the terrestrial isopod *Porcellionides pruinosus*. *Environ Pollut* 205, pp. 170–177.
- Tourinho S. P., van Gestel C. A. M., A. John Morgan Peter Kille Claus Svendsen Kerstin Jurkschat J. Fred W. Mosselmans Amadeu M. V. M. Soares Susana Loureiro (2016) Toxicokinetics of Ag in the terrestrial isopod *Porcellionides pruinosus* exposed to Ag NPs and AgNO₃ via soil and food, *Ecotoxicology*, Volume 25, Issue 2, pp 267–278.
- Umweltbundesamt (2013) FACT SHEET NANO PRODUCTS, Accédé en mars 2018, disponible via : https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/376/publikationen/datenblatt_nanoprdukte_textilien_e.pdf

Unrine JM, Tsyusko OV, Hunyadi SE, Judy JD, Bertsch PM. (2010) Effects of particle size on chemical speciation and bioavailability of copper to earthworms (*Eisenia fetida*) exposed to copper nanoparticles. *J Environ Qual* 39, pp. 1942–1953.

Unrine, J.M., Shoultz-Wilson, W.A., Zhurbich, O., Bertsch, P.M., Tsyusko, O.V. (2012) Trophic transfer of Au nanoparticles from soil along a simulated terrestrial food chain. *Environ. Sci. Technol.* 46, pp. 9753–9760.

Ursache-Oprisan, M., Focanici, E., Creanga, D., Ovidiu-Caltun, O., (2011) Sunflower chlorophyll levels after magnetic nanoparticle supply. *Afr. J. Biotechnol.* 10, pp. 7092–7098.

van der Ploeg M. J. C., Baveco J.M., van der Hout A., Bakker R., Rietjens I.M.C.M, van den Brink N.M. (2011) Effects of C60 nanoparticle exposure on earthworms (*Lumbricus rubellus*) and implications for population dynamics. *Environ Pollut.* 20w11 Jan;159(1), pp. 198-203.

van der Ploeg M. J. C., Handy R. D., Waalewijn-Kool P. L., van den Berg J. H. J., Herrera Rivera Z. E., Bovenschen J., Molleman B., Baveco J. M., Tromp P., Peters R. J. B., Koopmans G. F., Rietjens I. M. C. M., van den Brink N. W. (2014) Effects of silver nanoparticles (NM-300K) on *Lumbricus rubellus* earthworms and particle characterization in relevant test matrices including soil, *Environ. Toxicol. Chem.* 33, pp. 743–752.

VandeVoort A.R., Tappero R., Arai Y., (2014) Residence time effects on phase transformation of nanosilver in reduced soils, *Environ. Sci. Pollut. R.* 21, pp. 7828–7837.

Velzeboer I., Quik J.T.K., Van De Meent D., Koelmans A.A., (2014) Rapid settling of nanoparticles due to heteroaggregation with suspended sediment, *Environ. Toxicol. Chem.* 33 (8) pp. 1766–1773.

Vilar G, Fernández-Rosas E, Puentes V, Jamier V, Aubouy L, Vázquez-Campos S. (2013) Monitoring migration and transformation of nanomaterials in polymeric composites during accelerated aging. *J Phys: Conf Ser*, 429:012044.

Vittori Antisari L., Carbone S., Gatti A., Vianello G., Nannipieri P. (2013) Toxicity of metal oxides (CeO₂, FeO, SnO) engineered nanoparticules on soil microbial biomass and their distribution in soil. *Soil Biology and Biochemistry* 60, pp. 87-94.

Vorbau M, Hillemann L, Stintz M. (2009) Method for the characterization of the Machining induced nanoparticles release into air from surface coatings. *J Aerosol Sci* 40, pp. 209–217.

Waalewijn-Kool P.L., Ortiz M.D., van Straalen N.M., van Gestel C.A.M. (2013) Sorption, dissolution and pH determine the long-term equilibration and toxicity of coated and uncoated ZnO nanoparticles in soil, *Environ. Pollut.* 178, pp. 59–64.

Waalewijn-Kool P.L., Klein K., Forniés R.M., van Gestel C.A. (2014) Bioaccumulation and toxicity of silver nanoparticles and silver nitrate to the soil arthropod *Folsomia candida*. *Ecotoxicology*.23(9), pp.1629-37.

Wabag (2018) Le procédé SBR (Sequencing Batch Reactor / Réacteur séquentiel discontinu), disponible via :

<http://www.wabag.com/fr/performance-range/processes-and-technologies/the-sbr-process-sequencing-batch-reactor/>

Wang, X.M., Gao, F.Q., Ma, L.L., Liu, J., Yin, S.T., Yang, P., Hong, F.S., (2008) Effects of nano-anatase on ribulose-1, 5-bisphosphate carboxylase/oxygenase mRNA expression in spinach. *Biol. Trace Elem. Res.* 126 (1e3), pp. 280-289.

Wang H, Wick RL, Xing B. (2009) Toxicity of nanoparticulate and bulk ZnO, Al₂O₃ and TiO₂ to the nematode *Caenorhabditis elegans*. *Environ Pollut* 157, pp. 1171–1177.

Wang, Y. G., Li, Y. S., Kim, H., Walker, S. L., Abriola, L. M., and Pennell, K. D. (2010). Transport and retention of fullerene nanoparticles in natural soils. *J. Environ. Qual.* 39, pp. 1925–1933.

Wang, H., Kou, X., Pei, Z., Xiao, J.Q., Shan, X., Xing, B., (2011a) Physiological effects of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles on perennial ryegrass (*Lolium perenne* L.) and pumpkin (*Cucurbita mixta*) plants. *Nanotoxicology* 5, pp. 30-42.

- Wang Y., Westerhoff P., Hristovski K.D. (2012) Fate and biological effects of silver, titanium dioxide, and C60 (fullerene) nanomaterials during simulated wastewater treatment processes, *Journal of Hazardous Materials* 201, pp. 16-22.
- Wang, Q., Ma, X.M., Zhang, W., Pei, H.C., Chen, Y.S., (2012a) The impact of cerium oxide nanoparticles on tomato (*Solanum lycopersicum* L.) and its implications for food safety. *Metallomics* 4 (10), pp. 1105-1112.
- Wang, Z., Xie, X., Zhao, J., Liu, X., Feng, W., White, J.C., Xing, B., (2012b) Xylem-and phloem-based transport of CuO nanoparticles in maize (*Zea mays* L.). *Environ. Sci. Technol.* 46, pp. 4434-4441.
- Wang, P., Menzies, N.W., Lombi, E., McKenna, B.A., Johannessen, B., Glover, C.J., Kappen, P., Kopittke, P.M., (2013) Fate of ZnO nanoparticles in soils and cowpea (*Vigna unguiculata*). *Environ. Sci. Technol.* 47 (23), pp. 13822-13830.
- Wang D., Wang G., Zhang G., Xu X., Yang F., (2013) Using graphene oxide to enhance the activity of anammox bacteria for nitrogen removal, *Bioresour. Technol.* 131, pp. 527–530.
- Wang G., Xu X., Yang F., Zhang H., Wang D. (2014) Using graphene oxide to reactivate the anaerobic ammonium oxidizers after long-term storage, *J. Environ. Chem. Eng.* 2, pp. 974–980.
- Wang D. and Chen Y. (2015) Critical review of the influences of nanoparticules on biological wastewater treatment and sludge digestion, *Crit Rev. Biotechnol.* 36:5, pp. 816-828.
- Wang LH, Wang FY, Jing XX, Li S, Liu XQ (2015) Effect of ZnO nanoparticles and inoculation with arbuscular mycorrhizal fungus on growth and nutrient uptake of soybean. *Shengtai Xuebao/ Acta Ecologica Sinica* 35, pp. 5254-5261.
- Wang, F., Liu, X., Shi, Z., Tong, R., Adams, C.A., Shi, X., (2016a) Arbuscular mycorrhizae alleviate negative effects of zinc oxide nanoparticle and zinc accumulation in maize plants. A soil microcosm experiment. *Chemosphere* 147, pp. 88-97.
- Wang Z, Xu L, Zhao J, Wang X, White JC, Xing B (2016b) CuO nanoparticle interaction with *Arabidopsis thaliana*: toxicity, parent-progeny transfer, and gene expression. *Environ Sci Technol*, 50:6008–6016.
- Wang M., Gao B., Tang D. (2016c) Review of key factors controlling engineered nanoparticle transport in porous media, *Journal of Hazardous Materials* 318, pp. 233-246.
- Wang P., Menzies N. W., Dennis P. G., Guo J., Forstner C., Seking R., Lombi E., Kappen P., Bertsch P.M., Kopittke P.M. (2016d) Silver Nanoparticles Entering Soils via the Wastewater–Sludge–Soil Pathway Pose Low Risk to Plants but Elevated Cl Concentrations Increase Ag Bioavailability, *Environ. Sci. Technol.*, 2016, 50 (15), pp 8274–8281.
- Wang T., Zhang D., Dai L., Chen Y., Dai X. (2016e) Effets of metal nanoparticules on methane production from Waste-Activated sludge and microorganism community shift in anaerobic granular sludge, *scientific reports* 6:25857.
- Wang S., Li Z., Gao M., She Z., Guo L., Zheng D., Zhao Y., Ma B., Gao F., Wang X. (2017a) Long-term effects of nickel oxide nanoparticles on performance, microbial enzymatic activity, and microbial community of a sequencing batch reactor, *Chemosphere* 169, pp. 387-395.
- Wang S., Li Z., Gao M., She Z., Ma B., Guo L., Zheng D., Zhao Y., Jin C., Wang X., Gao F. (2017b) Long term effects of cupric oxide nanoparticles (CuO NPs) on the performance, microbial community and enzymatic activity of activated sludge in a sequencing batch reactor, *Journal of Environmental Management* 187, pp. 330-339.
- Weir A., Westerhoff P., Fabricius L., Hristovski K., von Götz N., (2012) Titanium dioxide nanoparticles in food and personal care products. *Environ. Sci. Technol.* 46, pp. 2242–2250.
- Werlin R., Priester J. H., Mielke R. E., Krämer S., Jackson S., Stoimenov P. K., Stucky G. D., Cherr G. N., Orias E. and Holden P. A., (2011) Biomagnification of cadmium selenide quantum dots in a simple experimental microbial food chain, *Nat. Nanotechnol.* 6, pp. 65–71.

- Westerhoff P., Song G., Hristovski K., Kiser M. A. (2011) Occurrence and removal of titanium at full scale wastewater treatment plants: implications for TiO₂ nanomaterials, *Journal of Environmental Monitoring* 13, pp.1195-1203.
- Westerhoff P., Kiser M. A., Hristovski K., (2013) Nanomaterial Removal and Transformation During Biological Wastewater Treatment, *Environmental Engineering Science*. 30(3) pp. 109-117.
- Whiteside M.D., Treseder K.K., Alsatt P.R. (2009) The brighter side of soils: quantum dots track organic nitrogen through fungi and plants, *Ecology* 90(1), pp.100-108.
- Whitley A.R., Levard C., Oostveen E., Bertsch P.M., Matocha C.J., Kammer F V der., Unrine J.M, (2013) Behavior of Ag nanoparticles in soil: Effects of particle surface coating, aging and sewage sludge amendment, *Environmental Pollution* 182 pp. 141-149.
- Windler L., Lorenz C., Von Goetz N., Hungerbuhler H., Amberg M., Heuberger M., Nowack B. (2012) Release of titanium dioxide from textiles during washing. *Environ. Sci. Technol.* 46, pp. 8181–8188.
- Wild, E., Jones, K.C., (2009) Novel method for the direct visualization of in vivo nanomaterials and chemical interactions in plants. *Environ. Sci. Technol.* 43, pp. 5290-5294.
- Wohlleben W, Brill S, Meier M, Mertler M, Cox G, Hirth S, von Vacano B, Strauss V, Treumann S, Wiench K, Ma-Hock L, Landsiedel R. (2011) On the lifecycle of nanocomposites: comparing released fragments and their in-vivo hazards from three release mechanisms and four nanocomposites. *Small* 7, pp. 2384–2395.
- Wohlleben W, Meier MW, Vogel S, Landsiedel R, Cox G, Hirth S, Tomovic Z. (2013) Elastic CNT-polyurethane nanocomposite: synthesis, performance and assessment of fragments released during use. *Nanoscale* 5, pp. 369–380.
- Wohlleben W., Meyer J., Muller J., Müller P., Vilsmeier K., Stahlmecke B. and Kuhlbusch T. A. J. (2016) Release from nanomaterials during their use phase: combined mechanical and chemical stresses applied to simple and multi-filler nanocomposites mimicking wear of nanoreinforced tires, *Environ. Sci.: Nano* 3, pp. 1036-1051.
- Wu, S.G., Huang, L., Head, J., Chen, D.R., Kong, I.C., Tang, Y.J., (2012) Phytotoxicity of metal oxide nanoparticles is related to both dissolved metals ions and adsorption of particles on seed surfaces. *J. Pet. Environ. Biotechnol.* 3, pp. 1-6.
- Xia, T. *et al.* (2008) Comparison of the mechanism of toxicity of zinc oxide and cerium oxide nanoparticles based on dissolution and oxidative stress properties. *ACS Nano* 2, 2121–2134.
- Xiao-Hang Z., Bao-Cheng H., Tao Z., Yan-Chen L., Han-Chang S. (2015) Aggregation behavior of engineered nanoparticles and their impact on activated sludge in wastewater treatment, *Chemosphere* 119 (2015) pp. 568–576
- Xiu Z.M., Jin Z.H., Li T.L., Mahendra S., Lowry G. V., Alvarez P.J. (2010) Effects of nano-scale zero-valent iron particles on a mixed culture dechlorinating trichloroethylene. *Bioresour Technol.* 2010 Feb;101(4), pp. 1141-1146.
- Xu C, Peng C, Sun L, Zhang S, Huang H, Chen Y, Shi J (2015) Distinctive effects of TiO₂ and CuO nanoparticles on soil microbes and their community structures in flooded paddy soil. *Soil Biol Biochem* 86, pp. 24–33.
- Yang, F., Hong, F.S., You, W.J., Liu, C., Gao, F.Q., Wu, C., Yang, P. (2006) Influence of nano-anatase TiO₂ on the nitrogen metabolism of growing spinach. *Biol. Trace Elem. Res.* 110 (2), pp. 179-190.
- Yang Y., Chen Q., Wall J.-D., Hu Z. (2012) Potential nanosilver impact on anaerobic digestion at moderate silver concentrations. *Water Research* 46, pp. 1176–1184.
- Yang X., Gondikas A., Marinakos S., Auffan M., Liu J., Hsu-Kim H., Meyer, J.N. (2012) Mechanism of silver nanoparticle toxicity is dependent on dissolved silver and surface coating in *Caenorhabditis elegans*. *Environ. Sci. Technol.* 46 (2), pp. 1119-1127.

- Yang Y., Zhang C., Hu Z., (2013a) Impact of metallic and metal oxide nanoparticles on wastewater treatment and anaerobic digestion. *Environ Sci Process Impacts* ;15(1) pp. 39-48.
- Yang Y., Guo J., Hu Z., (2013b) Impact of nano zero valent (NZVI) on methanogenic activity and population dynamics in anaerobic digestion, *Water Res.* 47, pp. 6790–6800.
- Yang Y., Yu Z., Nosaka T., Doudrick K., Hristovski K., Herckes P., Westerhoff P. (2015) Interaction of carbonaceous nanomaterials with wastewater biomass, *Front. Environ. Sci. Eng.* 9, pp. 823–831.
- Yin Y, Zhang X (2008) Evaluation of the impact of single-walled carbon nanotubes in an activated sludge wastewater reactor. *Water Science And Technology* 58, pp. 623–628.
- Yin YX, Zhang XQ, Graham J, Luong L (2009) Examination of purified single-walled carbon nanotubes on activated sludge process using batch reactors. *Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering* 44, pp. 661–665.
- Yin X., Qiao S., Yu C., Tian T., Zhou J., (2015) Effects of reduced graphene oxide on the activities of anammox biomass and key enzymes, *Chem. Eng. J.* 276, pp. 106–112.
- Yin X., Qiao S., Zhou J., Tang X. (2016) Fast start-up of the anammox process with addition of reduced graphene oxides, *Chem. Eng. J.* 283, pp. 160–166.
- Yoon, S.-J., Kwak, J.I., Lee, W.-M., Holden, P.A., An, Y.-J., (2014) Zinc oxide nanoparticles delay soybean development: a standard soil microcosm study. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 100, pp. 131–137.
- You T., Liu D., Chen J., Yang Z., Dou R., Gao X., Wang L. (2018) Effects of metal oxide nanoparticles on soil enzyme activities and bacterial communities in two different soil types. *J Soils Sediments*. Pp. 211-221.
- Zanna S, Saulou C, Mercier-Bonin M, Despax B, Raynaud P, Seyeux A, Marcus P. (2010) Ageing of plasma-mediated coatings with embedded silver nanoparticles on stainless steel: An XPS and ToF-SIMS investigation. *Appl Surf Sci* 256, pp. 6499–6505.
- Zea L, Salama HMH, (2012) Effects of silver nanoparticles in some crop plants , Common bean (*Phaseolus vulgaris* L.) and corn. *Int Res J Biotechnol* 2012, 3, pp. 190–197.
- Zhai, G., Walters, K.S., Peate, D.W., Alvarez, P.J., Schnoor, J.L., (2014) Transport of gold nanoparticles through plasmodesmata and precipitation of gold ions in woody poplar. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 1, pp. 146-151
- Zhang W., Isaacson C.W., Rattanadompol U.S., Powell T.B., Bouchard D., (2012) Fullerene nanoparticles exhibit greater retention in freshwater sediment than in model porous media, *Water Res.* 46 (2012) pp. 2992–3004.
- Zhang C., Liang Z., Hu Z. (2014) Bacterial response to a continuous long-term exposure of silver nanoparticles at sub-ppm silver concentrations in a membrane bioreactor activated sludge system. *Water Res.* 50, pp. 350-358.
- Zhang Y., Leu Y.-R., Aitken R. J. and Riediker M. (2015) Inventory of Engineered Nanoparticle-Containing Consumer Products Available in the Singapore Retail Market and Likelihood of Release into the Aquatic Environment, *Int. J. Environ. Res. Public Health* 2015, 12, pp. 8717–8743.
- Zhang C., Hu Z., Li P., Gajaraj S. (2016) Governing factors affecting the impacts of silver nanoparticles on wastewater treatment. *Science of the Total Environment* 572, pp. 852-873.
- Zhang J., Dong Q., Liu Y., Zhou X-H., Shi H-C. (2016) Response to shock load of engineered nanoparticles in an activated sludge treatment system: Insight in to microbial community succession, *Chemosphere* 144, pp. 1837–1844.
- Zhang Y., Wu B., Xu H., Liu H., Wang M., He Y., Pan B. (2016) Nanomaterials-enabled water and wastewater treatment, *NanoImpact* 3–4, pp. 22-39.
- Zhang Z., Gao P., Li M., Cheng J., Liu W., Feng Y. (2016) Influence of Silver nanoparticles on nutrient removal and microbial communities in SBR process after long-term exposure, *Science of the Total Environment* 569–570, pp. 234–243.

- Zhang, D-Q, Yee Eng, C., Stuckey D., Zhou Y. (2016). Effects of ZnO nanoparticle exposure on wastewater treatment and soluble microbial products (SMPs) in an anoxic-aerobic membrane bioreactor. *Chemosphere* 171, pp. 446-459.
- Zhang, L., Zeng, G., Dong, H., Chen, Y., Zhang, J., Yan, M., Zhu, Y., Yuan, Y., Xie, Y., Huang, Z., (2017) The impact of silver nanoparticles on the co-composting of sewage sludge and agricultural waste: evolutions of organic matter and nitrogen. *Bioresour. Technol.* 230, pp. 132–139.
- Zhang W., Schwab A.P., White J.C., Ma X. (2018) Impact of nanoparticle surface properties on the attachment of cerium oxide nanoparticles to sand and kaolin. *J Environ Qual.* 47, pp. 129–138.
- Zhao Y, Chen Y. (2011). Nano-TiO₂ Enhanced photofermentative hydrogen produced from the dark fermentation liquid of waste activated sludge. *Environ Sci Technol*, 45, pp. 8589–8595.
- Zhao, L., Sun, Y., Hernandez-Viezcas, J.A., Servin, A.D., Hong, J., Niu, G., (2013) Influence of CeO₂ and ZnO nanoparticles on cucumber physiological markers and bioaccumulation of Ce and Zn: a life cycle study. *J. Agric. Food Chem.* 61, pp. 11945-11951.
- Zhao, L., Peralta-Videa, J.R., Rico, C.M., Hernandez-Viezcas, J.A., Sun, Y., Niu, G., Servin, A., Nunez, J.E., Duarte-Gardea, M., Gardea-Torresdey, J.L. (2014) CeO₂ and ZnO nanoparticles change the nutritional qualities of cucumber (*Cucumis sativus*). *J. Agric. Food Chem.* 62, pp. 2752–2759.
- Zhao L, Sun Y, Hernandez-Viezcas JA, Hong J, Majumar S, Niu G, Duarte-Gardea M, Peralta-Videa JR, Gardea-Torresdey JL. (2015) Monitoring the environmental effects of CeO₂ and ZnO nanoparticles through the life cycle of corn plants an in-situ m-XRF mapping of nutrients in kernels. *Environ Sci Technol* 49, pp. 2921–2928.
- Zheng X., Wu R., Chen. Y (2011a) Effects of ZnO nanoparticules on wastewater biological nitrogen and phosphorus removal, *Environmental Sciences Technologies* 45 (7), pp. 2826-2832.
- Zheng X., Chen Y., Wu R., (2011b) Long-Term Effects of Titanium Dioxide Nanoparticles on Nitrogen and Phosphorus Removal from Wastewater and Bacterial Community Shift in Activated Sludge, *Environ. Sci. Technol* 45 (17), pp 7284–7290.
- Zheng X, Su Y, Chen Y. (2012). Acute and chronic responses of activated sludge viability and performance to silica nanoparticles. *Environ Sci Technol*, 46, pp. 7182–7188.
- Zheng X., Wu L.J., Chen Y.G., Su Y.L., Wan R., Liu K., Huang H.N. (2015) Effects oftitanium dioxide and zinc oxide nanoparticles on methane production from anaerobic co-digestion of primary and excess sludge, *J. Environ. Sci. Health A.50*, pp. 913–921.
- Zhao C-M, Wang W-X. (2010) Biokinetic uptake and efflux of silver nanoparticles in *Daphnia magna*. *Environ Sci Technol* 44, pp. 7699–7704.
- Zhao CM, Wang WX. 2011. Comparison of acute and chronic toxicity of silver nanoparticles and silver nitrate to *Daphniamagna*. *Environ Toxicol Chem* 30, pp. 885–892.
- Zhao L, Peralta-Videa JR, Hernandez-Viezcas JA, Hong J, Gardea-Torresdey JL. (2012) Transport and retention behavior of ZnO nanoparticles in two natural soils: Effect of surface coating and soil composition. *J Nano Res* 17, pp. 229–242.
- Zhao L, Sun Y, Hernandez-Viezcas JA, Hong J, Majumar S, Niu G, Duarte- Gardea M, Peralta-Videa JR, Gardea-Torresdey JL. (2015) Monitoring the environmental effects of CeO₂ and ZnO nanoparticles through the life cycle of corn plants an in situ m-XRF mapping of nutrients in kernels. *Environ Sci Technol* 49:2921–2928.
- Zhou D.M., Jin S., Li L., Wang Y., Wang N. (2011) Quantifying the adsorption and uptake of CuO nanoparticles by wheat root based on chemical extractions, *journal of environmental sciences* 23(11), pp. 1852-1857.
- Zhou D., Abdel-Fattah A.I., et Keller A.A. (2012) Clay particles destabilize engineered nanoparticles in aqueous environments. *Environ. Sci. Technol.* 46, pp. 7520–7526.

Zhou X.H., Huang B.C., Zhou T., Liu Y.C., Shi H-C. (2015) Aggregation behavior of engineered nanoparticles and their impact on activated sludge in wastewater treatment, *Chemosphere* 119, pp. 568–576.

Zhu H, Han J, Xiao J, Jin Y. (2008) Uptake, translocation, and accumulation of manufactured iron oxide nanoparticles by pumpkin plants. *J Environ. Monit.* 10, pp. 713–717.

Zhuang Z., Xu X., Wang Y., Wang Y., Huang F., Lin Z., (2012) Treatment of nanowaste via fast crystal growth: With recycling of nano-SnO₂ from electroplating sludge as a study case, *Journal of Hazardous Materials* 211–212 pp. 414–419.

Zuin, S., Gaiani, M., Ferrari, A., Golanski, L., (2014) Leaching of nanoparticles from experimental water-borne paints under laboratory test conditions. *J. Nanopart. Res.* 16, p. 2185.

Zuverza-Mena, N., Medina-Velo, I.A., Barrios, A.C., Tan, W., Peralta-Videa, J.R., Gardea-Torresdey, J.L. (2015) Copper nanoparticles/compounds impact agronomic and physiological parameters in cilantro (*Coriandrum sativum*). *Environ. Sci.: Processes Impacts* 17 (10), pp. 1783–1793.

Zuverza-Mena, N., Martínez-Fernandez D., Du W., Hernandez-Viezcas J. A., Bonilla-Bird N., Lopez-Moreno M. L., Komarek M., Peralta-Videa, J.R., Gardea-Torresdey, J.L. (2017) Exposure of engineered nanomaterials to plants: Insights into the physiological and biochemical responses-A review, *Plant Physiology and Biochemistry* 110, pp. 236-264.

2.5 Incinération des déchets contenant des NMM

Dans certains pays européens, comme c'est le cas de la Suisse, l'incinération est au centre de la chaîne du traitement des déchets et des études centrales concernant le devenir des NMM à l'issue de l'incinération y ont été développées (Mueller *et al.*, 2012 ; Walser *et al.*, 2012 ; Mueller *et al.*, 2013 ; Nowack *et al.*, 2013 ; Walser et Gottschalk, 2014 ; Part *et al.*, 2015).

Au cours des dernières années, plusieurs études au niveau national et international ont été menées pour étudier le devenir des NMM lors de l'incinération des déchets. Elles ont permis de lever le voile sur de nombreuses incertitudes mais mettent aussi l'accent sur les lacunes encore existantes (Part *et al.*, 2018).

En France, des travaux de recherche ont été entrepris qui contribuent à une réelle avancée des connaissances sur la présence de NMM au sein de la filière incinération :

- **NanoFeu (2008-2011)** : issu du programme Nanosciences et Nanotechnologies (PNANO2007) financé par l'Agence nationale de la recherche, ce projet a regroupé cinq partenaires complémentaires : l'INERIS, le Laboratoire national de métrologie et d'essai (LNE), l'Ecole des Mines d'Alès, l'Institut Supérieur des Matériaux et Mécaniques Avancés (ISMANS) et Plastics Europe. Ce projet s'est intéressé à l'introduction de NP dans des matrices de polymères comme alternative aux systèmes d'ignifugation usuellement employés. Il s'agissait pour les chercheurs du projet d'apprécier à la fois les paramètres gouvernant l'émission des nanoparticules ainsi que les modifications de composition des produits gazeux émis en comparaison de polymères seuls ou de polymères comportant des systèmes retardateurs de flamme conventionnels. De plus, l'étude de la réaction au feu de polymères comportant des nanoparticules a contribué à une meilleure connaissance des comportements de ces nanoparticules face à une dégradation thermique.

Les publications correspondantes à ce projet sont les suivantes : Calogine et al. (2009) ; Chivas-Joly et al. (2012).

- **NanoEmi (2012-2015)** : Porté par le LNE, l'INERIS et ARMINES, ce projet s'est focalisé sur l'étude des émissions liées à l'incinération de matériaux nanostructurés et l'incidence éventuelle sur les procédés industriels.

Aucune publication sur ce projet n'est disponible à ce jour.

- **INNANODEP (2012-2014)** : mené dans le cadre du programme CORTEA²² de l'ADEME par le LNE, en partenariat avec le centre ARMINES (Centre des Matériaux de Grande Diffusion (CMGD) / Ecoles des Mines d'Alès) et avec la collaboration des industriels Arkema, Nanoledge et Plastics Europe. Le travail effectué a consisté à déterminer l'impact de l'incinération des nanocomposites à matrice polymère sur la composition et la microstructure des particules ultrafines présentes dans les aérosols produits. Concrètement, ce projet avait pour objectif de réaliser un bilan matière entre la fraction résiduelle solide formée et la fraction de gaz et de particules aérosols émises lors de l'incinération de nanocomposites.

Les publications correspondantes à ce projet sont les suivantes : Chivas-Joly et al. (2012) ; Chivas-Joly et al. (2014) ; Ounoughene (2015) ;

- **NanoFlueGas (2011-2014)** : aussi mené dans le cadre de CORTEA, ce projet visait à améliorer la sécurité du traitement des déchets, en particulier leur incinération, vis-à-vis du risque présenté par les NMM. Les objectifs étaient doubles (Prevot *et al.*, 2015) :
 - D'une part, mieux appréhender les mécanismes d'émission de NM dans le processus de combustion, sur la base de l'étude de trois déchets ;
 - D'autre part, évaluer l'efficacité, vis-à-vis des NM, des systèmes d'épuration des effluents gazeux utilisés dans les installations modernes d'incinération de déchets

²² « Connaissance, réduction à la source et traitement des Emissions dans l'Air » - <http://www.ademe.fr/restitution-2017-programme-cortea>

(traitement des fumées par voie sèche).

Coordonné par l'INERIS, ce projet s'est également attaché à mettre en œuvre des dispositifs expérimentaux de combustion qui soient représentatifs à la fois de la filière incinérative spécialisée (Déchets Dangereux) et de la filière d'incinération des DMA (Déchets Ménagers et Assimilés). NanoFlueGas a ainsi permis de développer deux pilotes expérimentaux pour réaliser les essais : un four tubulaire et un système de filtration à manche assisté par injection de sorbants (Prevot *et al.*, 2015).

Les publications correspondantes à ce projet sont les suivantes : Le Bihan et al. (2014) ; Prevot et al. (2015) ; Ounoughene (2015).

- **Ounoughene (2015)** : les deux projets précédents ont donné lieu à une thèse de doctorat sur les mécanismes de dégradation thermique de matériaux thermoplastiques nanostructurés, conçus spécialement pour l'étude. Il s'agit des travaux menés par Ounoughene (2015) et dont l'objectif était de connaître :
 - Le devenir des nano-objets (incorporés dans le nanocomposite) lors de l'incinération du nanocomposite ;
 - L'incidence de la présence de ces nano-objets sur les mécanismes de combustion et d'émission : le nano-objet est-il libéré dans l'aérosol de combustion ou reste-t-il dans le résidu de combustion ? Sa nanostructure est-elle modifiée ?

Le consortium du projet de thèse était constitué de l'ADEME, de l'INERIS et du LNE qui sont les financeurs ainsi que des laboratoires C2MA et GEPEA des écoles des Mines d'Alès et de Nantes respectivement. Les travaux menés ont aussi bénéficié des compétences industrielles de TREDI.

- **NanoTox'In (2016-2018)** : financé par l'ADEME dans le cadre de son programme CIDE²³, ce projet a réuni à nouveau l'ARMINES et le LNE. Avec pour objectif d'évaluer la toxicité des aérosols issus de l'incinération de nanocomposites (cf. Figure 66), le projet repose sur les connaissances acquises et sur l'exploitation des outils développés dans le cadre des projets NanoFeu, INNANODEP et NanoEmi. Les résultats finaux sont attendus pour Juillet 2018. De manière à répondre aux questions soulevées par ce projet, l'équipe prévoit d'ores et déjà une suite au travers du projet **RAMSES**, financé aussi par l'ADEME.

Les publications correspondantes à ce projet sont les suivantes : Longuet et al. (2016) ; Longuet et al. (2018).

²³ « Connaissance des Impacts de la gestion des Déchets » -

<https://appelsaprojets.ademe.fr/aap/CIDe2014-58>

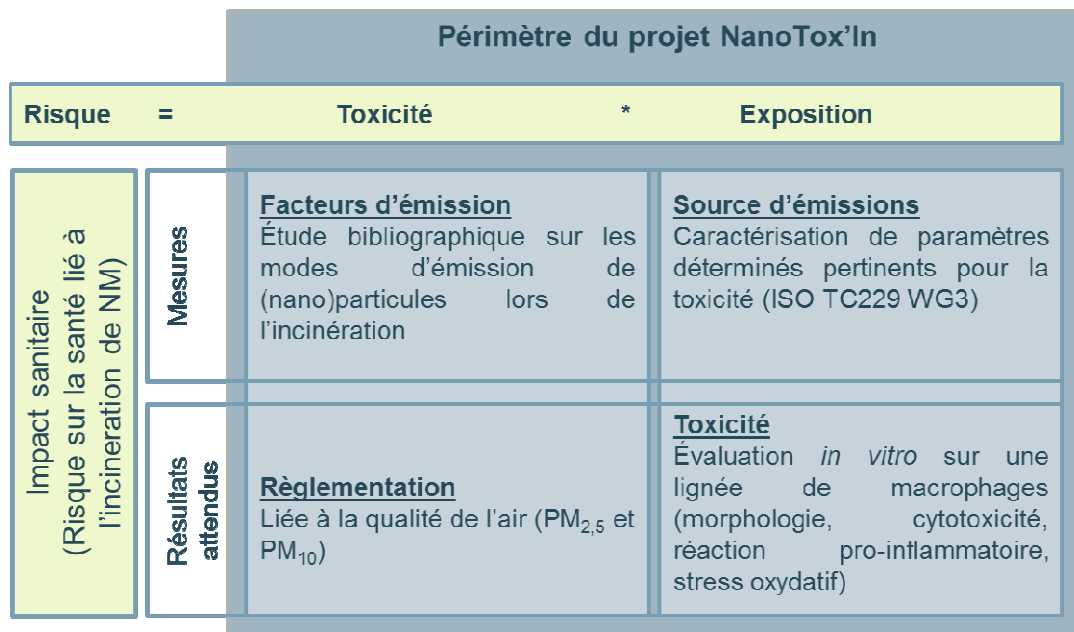


Figure 66. Périmètre du projet NanoTox'In (Longuet et al., 2016)

- **NanoWet (2016-2019)** : coordonné par MINES NANTES et réalisé en collaboration avec l'INERIS et TREDI, ce projet s'intéresse au traitement des déchets contenant des NMM au sein de la filière incinération dite « haute température », vers laquelle sont orientés les déchets dangereux, comme les déchets organohalogénés et soufrés. Les résultats sont prévus pour début 2019.

Ce chapitre fait la synthèse des études référencées dans la littérature, au niveau national et international et propose un récapitulatif des questionnements soulevés par ces mêmes études.

Il convient de rappeler que la chaîne de traitement des déchets en incinération est spécifique à la France (les boues de STEP ne sont pas systématiquement envoyées en incinération, les REFIOM sont considérés comme étant des déchets dangereux, etc.). Les résultats obtenus hors France seront toutefois pris en considération, tout en gardant à l'esprit la question de leur applicabilité au cas français.

2.5.1 Les sources possibles de NMM dans la filière incinération

Il s'agit ici de définir les sources possibles de déchets contenant des NMM qui peuvent entrer dans la filière incinération et de présenter les étapes du procès par lesquels ils passent au sein de cette même filière.

Les NMM peuvent entrer dans la filière incinération via plusieurs flux de déchets déjà précités (cf. Figure 7) : élimination des déchets ménagers et assimilés contenant des NMM, déchets issus des laboratoires de recherche, boues de STEP²⁴, etc.

De nombreux produits du quotidien contenant des NMM peuvent se retrouver dans la filière d'incinération (cf. l'Annexe 3) : des plastiques, des textiles, des cosmétiques et écrans solaires, des produits de nettoyage, des articles de sport, des équipements automobiles lourds (pneus, planches de bord, etc.), des dispositifs biomédicaux et électroniques (Hansen *et al.*, 2016 ; Singh *et al.*, 2017 ; Part *et al.*, 2018).

Concernant les boues, ces dernières se doivent d'être prises en compte au vu de la quantité de NM pouvant se retrouver dans la filière des effluents liquides (cf. 2.3) : à titre d'exemple, Holder *et al.*

²⁴ Les techniques de valorisation énergétique pour les boues de STEP sont développées dans le guide AMORCE (2012a, pp. 26-27).

(2013) estiment qu'en Suisse environ 95 % du nano-Ag et nano-TiO₂ utilisés dans les produits de soins personnels finissent dans les eaux usées. Considérant qu'une fourchette large de 19 % à 100 %²⁵ des boues de STEP sont incinérées dans leur pays et en supposant qu'une part majoritaire de NMM se retrouvent dans les boues plutôt que dans les eaux usées (Holder *et al.*, 2013), une portion importante de NMM entrant dans la filière de traitement des STEP peut éventuellement être transférée aux incinérateurs.

Impellitteri *et al.* (2013) ont aussi étudié le devenir du nano-Ag lors de l'incinération des boues. Leurs résultats sont en adéquation avec les températures de décomposition thermique de l'argent pur. Les espèces présentes dans les biosolides incinérés sont : l'argent, l'Ag₂SO₄, l'Ag₂S et des Ag associés avec des groupes sulfhydryles. Les Ag et Ag₂S sont insolubles alors que l'Ag₂SO₄ est soluble en considérant le potentiel de mobilité de l'ion argent. Les températures de décomposition thermiques des ag-sulfates et sulfides sont d'approximativement 800 °C pour l'Ag₂SO₄ et 836 °C pour l'Ag₂S. Les auteurs mettent en avant le fait que des recherches supplémentaires soient nécessaires sur la stabilité des Ag couplés aux groupes sulfhydryle (Impellitteri *et al.*, 2013). De plus, les températures et le temps d'incinération ont un rôle important dans la spéciation des Ag des biosolides incinérés, qui sont par la suite acheminés en ISD (Impellitteri *et al.*, 2013) : à plus faible température, les Ag₂S peuvent rester stables et pourraient être l'espèce majoritaire présente dans les cendres résiduelles (Impellitteri *et al.*, 2013).

Ces déchets peuvent prendre différentes formes et les NMM ainsi associés à des matrices variées. Dans le cadre du projet expérimental NanoFlueGas, des échantillons types de déchets susceptibles de contenir des NMM ont été recréés pour évaluer les émissions issues de la combustion (Prevot *et al.*, 2015) :

- Le déchet « Carbone » se présente sous forme de poudre ;
- Le déchet « Peinture » est liquide ;
- Le déchet « Polymère » prend la forme d'un solide pâteux.

Roes *et al.* (2012) se sont intéressés à la quantité de NMM pouvant entrer dans un incinérateur en Suisse via une tonne de déchets municipaux incinérés. Ils estiment que 12 % des déchets municipaux sont constitués de polymères, dont 7 % sont des nanocomposites. En supposant un taux d'incorporation variable entre 1 % et 10 %, ceci amène à considérer entre 0,07 % et 0,7 % de NMM entrant dans un incinérateur (Roes *et al.*, 2012). Cependant, rappelons que la quantité moyenne de composites entrant dans la filière peut considérablement varier en fonction de l'infrastructure locale et des flux de déchets spécifiques entrant dans l'incinérateur concerné (OCDE, 2016). L'exercice d'extrapolation est d'autant plus difficile à réaliser. D'autres auteurs ont tenté de quantifier les NMM entrant dans la filière d'incinération suisse²⁶, non sans préciser qu'il existe un fort degré d'incertitude (cf. Tableau 11) :

- Mueller *et al.* (2012) se sont basés sur les données de Gottschalk *et al.* (2009, 2010) pour modéliser les tonnages entrants (T/an) selon trois scénarii capables de prendre en compte un certain degré d'incertitude. Les scénarii de faible exposition et d'exposition maximale indiquent la plage de valeur dans laquelle les tonnages sont attendus (à 15 et 85-centile). Le premier prend en compte les données d'entrée les plus faibles et utilise les coefficients de modélisation²⁷ les plus bas de manière à obtenir la plus faible concentration réaliste de NMM dans la filière. À l'inverse, les données d'entrée et les coefficients utilisés dans le scénario max conduisent à la plus haute concentration réaliste de NMM dans la filière incinération. Enfin, les valeurs du scénario moyen, celles retenues dans le tableau ci-dessous, sont considérées par les auteurs comme étant les plus probables.

²⁵ La Suisse se rapproche de ce cas de figure à 100 % : les boues y sont majoritairement traitées par incinération (Gottschalk *et al.*, 2009).

²⁶ Holder *et al.* (2013) proposent aussi des valeurs pour les États Unis.

²⁷ Il s'agit de coefficients d'élimination probable, dérivés des propriétés physico-chimiques des éléments dans leur formes macro (Mueller *et al.*, 2012).

- Holder *et al.* (2013) proposent des tonnages basés sur des estimations de flux massiques de nano-Ag, nano-TiO₂ et NTC vers les incinérateurs en Suisse, dans le cadre d'un scénario d'exposition élevée. Parmi les NM considérés, la quantité de TiO₂ est largement supérieure à celle des autres. Les auteurs expliquent ceci par le fait que la majeure partie de l'apport de TiO₂ aux incinérateurs arrive via les boues de STEP, redirigées vers cette filière. Selon eux, cette distribution de NMM dans les déchets solides et liquides concorde avec la production mondiale de différents nanomatériaux, le TiO₂ étant en 2013 parmi les NMM les plus répandus.

Tableau 51. Estimation des tonnages de plusieurs NMM entrant dans la filière d'incinération Suisse, selon deux études de modélisation (Mueller *et al.*, 2013 ; Holder *et al.*, 2013)

NM (T/an)	Mueller <i>et al.</i> (2013)				Holder <i>et al.</i> (2013)		
	Scénarii	Input des produits dans la filière	Input des boues dans la filière	Total Scénario Moyen	Input des produits dans la filière	Input des boues dans la filière	Total Scénario
TiO ₂	Moyen	76,8	47,6	124,4	30,2	201,87	232,07
	Min	46,3	28,9				
	Max	271	169				
ZnO	Moyen	2,57	2	4,57	-	-	-
	Min	2,38	1,84				
	Max	16,4	14,6				
Ag	Moyen	0,510	0,389	0,899	0,63	2,65	3,28
	Min	0,300	0,173				
	Max	1,80	1,35				
CNT	Moyen	1,26	0,007	1,267	1,75	0	1,75
	Min	0,875	0,008				
	Max	2,65	0,027				

Le BREF sur l'incinération rappelle que, même si les approches varient considérablement, le secteur de l'incinération peut être subdivisé en plusieurs sous-secteurs (CE, 2006) : incinération des déchets municipaux en mélange ; incinération des déchets municipaux prétraités ou d'autres déchets prétraités ; incinération des déchets dangereux ; incinération des boues d'épuration ; incinération des déchets hospitaliers. Pour chaque secteur, il n'existe toujours pas de normes ni de seuils réglementaires pour encadrer la présence de NMM et seule la législation existante s'applique au cas par cas.

Toutefois, les publications existantes dans la littérature sur les NMM ciblent majoritairement l'incinération des déchets ménagers pour laquelle les valeurs d'émission de polluants sont les moins restrictives (Holder *et al.*, 2013). Mais il s'agit souvent, dans les recherches menées, de mettre en avant les meilleures techniques disponibles ou de tester l'efficacité des techniques existantes, tous

secteurs confondus. En effet, bien que les NM ne soient pas clairement réglementés en ce qui concerne les émissions provenant d'incinérateurs, les dispositifs les plus récents mis en place pour respecter les limites d'émission de particules peuvent être efficaces dans la réduction des concentrations de NM (Holder *et al.*, 2013).

Compte tenu des informations disponibles, ce chapitre se concentre principalement sur l'incinération des déchets ménagers dans les unités d'incinération d'ordures ménagères (UIOM). Le cas spécifique des déchets dangereux (DD) n'est traité qu'à quelques reprises, mentionnées dans le texte.

2.5.2 Le comportement et devenir des NMM au sein de la filière incinération

2.5.2.1 Procédés subis par les (nano)déchets lors de l'incinération

Nous nous intéressons ici majoritairement aux UIOM, visées par une très grande partie des publications sur le sujet. La plupart des UIOM sont équipées d'une fosse de réception des déchets, généralement en béton. Les déchets y sont prélevés par un grappin dont la fonction est d'alimenter le dispositif d'incinération. La combustion se produit dans un four rattaché à une grille qui assure l'avancement et le brassage des déchets. Au sein du four, plusieurs étapes ont lieu au cours d'un cycle d'environ 1h (Roes *et al.*, 2012 ; Holder *et al.*, 2013) :

- Le **séchage** : les déchets sont chauffés à 100°C pour les sécher. De l'air est injecté pour retirer autant que possible l'humidité présente. L'oxygène n'est pas nécessaire à ce stade.
- Le **dégazage** : la température augmente progressivement jusqu'à 250°C et des gaz commencent à être produits. Parce qu'il n'y a pas de combustion à ce stade, il y a toujours pas besoin d'oxygène. De plus, les conditions redox ont un effet réducteur.
- L'**allumage** : à ce stade, les gaz dissous libérés prennent feu et l'oxygène est requis. Pendant l'allumage, les conditions redox ont un effet réducteur.
- La **gazéification** : en raison des températures élevées causées par le démarrage de la combustion, la fraction solide du déchet se décompose et des gaz combustibles sont générés. Le carbone, auparavant lié, se sépare et s'oxyde. Bien que certains matériaux s'oxydent à ce stade (les plus facilement oxydables), les conditions redox ont un effet réducteur dû à la faible quantité d'oxygène présente. La température dans les déchets est d'environ 400°C.
- La **combustion/incinération** : l'injection d'oxygène (air primaire et secondaire) alimente la combustion. La température de combustion est d'environ 1000-1200°C et les conditions redox ont un effet oxydant. C'est à ce stade que la chaleur produite pendant la combustion est récupérée pour la production d'énergie.
- La **fin de la combustion** (burnout) : le feu s'éteint petit à petit et les matériaux non combustibles issus de la combustion refroidissent. Les conditions redox ont un effet oxydant.

Il existe plusieurs types de four (à grille, à rouleaux, oscillant, fixe ou à lit fluidisé) mais les plus couramment utilisés en Europe sont les fours à grille²⁸ (Roes *et al.*, 2012 ; Holder *et al.*, 2013). Les gaz produits passent à travers un générateur de vapeur pour la production d'électricité et ils sont ensuite guidés vers le système d'épuration des gaz de combustion d'où ressortent des résidus d'épuration²⁹. Les eaux de lavage des fumées sont traitées alors que les gaz de combustion propres sont quant à eux, évacués dans l'atmosphère. Les résidus de la combustion sont récupérés dans la partie inférieure du four. Il s'agit des cendres sous chaudière ou encore des mâchefers (Cf Figure 67).

²⁸ Selon Roes *et al.* (2012), il s'agit de près de 90% des incinérateurs européens.

²⁹ Résidus d'épuration des fumées d'incinération des ordures ménagères (REFIOM) et résidus d'épuration des fumées d'incinération des déchets industriels (REFIDI).

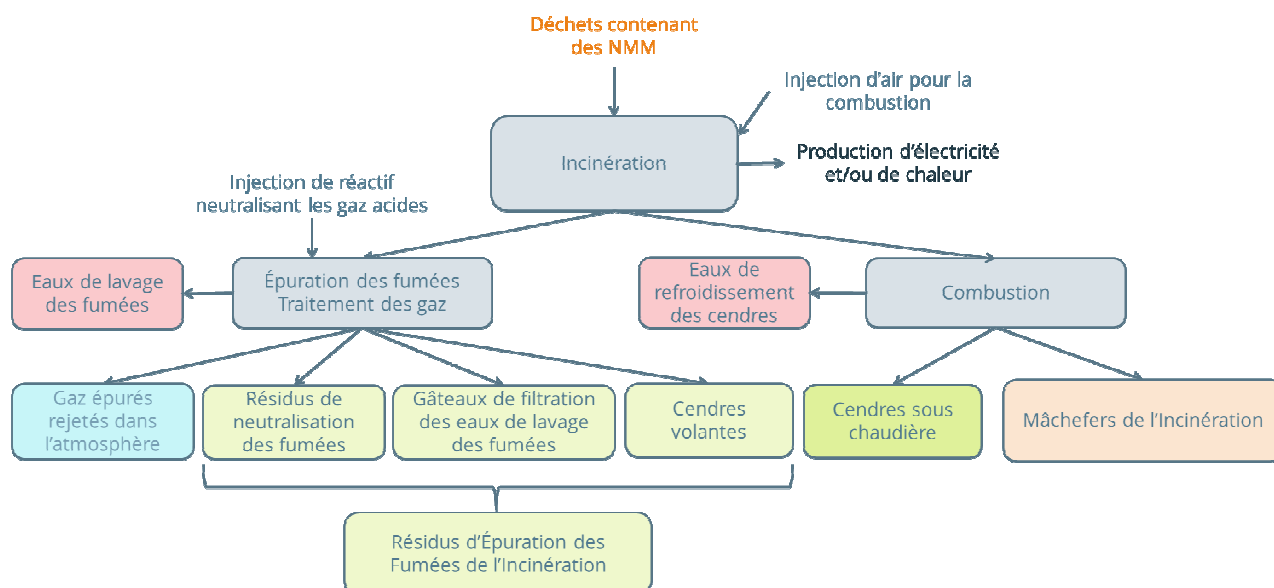


Figure 67. Schéma de la filière incinération et des effluents possibles

Il s'agit ici d'un schéma qui englobe l'ensemble des effluents possibles mais il importe de préciser que tous ne sont pas produits en même temps. Ils dépendent du type d'installation et des équipements installés. Enfin, mêmes si elles sont issues du processus de combustion, les cendres sous chaudière sont fréquemment traitées en parallèle des résidus de traitement des fumées, comme l'indique la description des procédés proposée par l'ADEME³⁰.

À titre d'information, l'incinération d'une tonne d'ordures ménagères génère entre 15 et 40 kg de REFIO selon le type de traitement des fumées.

Roes *et al.* (2012) se sont intéressés à quatre scénarii possibles concernant l'incinération de NMM présents dans des déchets incinérés :

- **Ils sont détruits dans le four** : pour les NMM combustibles réagissant avec l'oxygène, et partant de l'hypothèse où le mécanisme de combustion reste inchangé malgré la présence de NM, les produits de réaction peuvent être des gaz et/ou des liquides qui ne représentent aucune menace pour l'Homme ou l'environnement. C'est le cas par exemple du noir de carbone qui peut être oxydé en dioxyde de carbone (CO₂) ne présentant pas de risque toxique accru.
- **Ils ne sont pas détruits dans le four et peuvent être entraînés dans les effluents** : certains NMM pourraient être particulièrement stables à des températures élevées et ne pas être affectés par la combustion, soit parce qu'ils possèdent une température de décomposition très élevée, soit parce qu'ils sont déjà constitués d'oxydes et ne s'oxydent donc pas davantage. Il existe un autre cas de figure : des NMM piégés au sein d'une matrice inerte. Les NM non détruits seraient alors entraînés dans les divers effluents sortant de la filière.
- **Ils sont détruits mais pourraient former de nouveaux NM entre temps** : l'élimination des NMM entraîne la formation de nouveaux NM. Par exemple, le CaCO₃ peut être décomposé en CaO (NM nouvellement formé) et en CO₂. Les oxydes nanométriques peuvent aussi réagir avec des acides tels que HCl. Par exemple, ZnO + 2HCl → ZnCl₂ + H₂O. Ce phénomène serait catalysé par les conditions thermiques, par les substances initialement présentes dans le four et celles formées au cours du phénomène thermique, ainsi que par les surfaces spécifiques réactives importantes.

³⁰ La description des procédés est disponible sur la page suivante : www.ademe.fr/en/expertises/dechets/passer-a-l'action/valorisation-energetique/dossier/lincineration/description-procedes

- **L'incinération elle-même peut provoquer la formation de NM à partir de déchets n'en contenant pas** : lors de la combustion, de nombreux éléments sont réduits/oxydés et de nouveaux NM sont formés en continu (des oxydes métalliques, des sels ou des particules de suie, etc.). En effet, des particules de plus grande taille se décomposent et se transforment en de nouvelles particules plus petites, voire en NM. A l'inverse, les NM peuvent s'agglomérer à des particules de plus grande taille, perdant ainsi leur statut de NP.

Partant de cette proposition de scénarii, cette partie balaye les recherches menées sur le comportement de certains NMM lors de plusieurs procès identifiés dans la filière d'incinération : la combustion, le captage et traitement des fumées et le traitement des mâchefers.

2.5.2.1 Comportement de certains NMM pendant la combustion

La combustion consiste en une décomposition thermique pendant laquelle les conditions sont maîtrisées dans le but d'assurer une oxydation complète du déchet. Les incinérateurs sont conçus de sorte à respecter la règle des 4T qui consiste à maîtriser quatre paramètres du procès (CE, 2016 ; Ounoughene, 2015) :

- Une température contrôlée et homogène dans la chambre de combustion ;
- Un temps de séjour des gaz de combustion supérieur ou égal à 2 sec à une température $T \geq 850^{\circ}\text{C}$ dans la chambre de post-combustion ;
- Une teneur en O_2 en excès dans les chambres de combustion et de postcombustion ;
- Une turbulence des gaz dans la chambre de combustion qui contribue au transfert thermique et assure un bon mélange combustible/comburant.

Partition effluents gazeux Vs. effluents solides

Le sort des éléments macrométriques mais aussi de leur version nanométrique dans les incinérateurs ainsi que leur potentiel d'exposition dépendent de la façon dont ils réagissent pendant la combustion et de la direction préférentielle adoptée : vers les cendres sous chaudière ou les cendres volantes (Vejerano *et al.*, 2014). Les études de Meij (1994) ainsi que de Queiro *et al.* (1995) se sont intéressées à la distribution de différents éléments macrométriques dans les cendres volantes et cendres sous chaudière, en démontrant qu'elle dépend des propriétés physico-chimiques dudit élément mais aussi de la température du four. À titre d'exemple, la classification proposée par Meij à partir de recherches menées aux Pays-Bas, au sein d'une centrale à charbon, est reprise dans le tableau suivant (Tableau 51). Belevi et Moench (2000) ont eux aussi mené une étude approfondie sur le comportement des éléments macrométriques pendant l'incinération.

Tableau 52. Classification des éléments macrométriques selon leurs caractéristiques (Meij, 1994)

Classe	Caractéristiques	Exemple d'éléments macrométriques
I	Peu volatiles Ne subissent pas de vaporisation pendant l'incinération. Leurs concentrations sont semblables dans tous les types de cendres.	Al, Ca, Ce, Cs, Eu, Fe, Hf, K, La, Mg, Sc, Sm, Si, Sr, Th et Ti
II a	Volatiles Leur condensation se fait sur les particules de cendres. Ils sont plus présents dans les cendres volantes. Les sous classes se réfèrent au degré de volatilité des éléments.	As, Cd, Ge, Mo, Pb, Sb, Tl et Zn
II b		Be, Co, Cu, Ni, P, U, V et W
II c		Ba, Cr, Mn, Na et Rb
III	Très volatiles Très peu de condensation. Composés majoritairement gazeux qui sont émis dans la phase gazeuse.	B, Br, C, Cl, F, Hg, I, N, S et Se

Toutefois, il est important de rappeler que les NM ne se comportent pas forcément de la même manière que leurs équivalents macrométriques. En raison de leur énergie de surface élevée, les NP présentent des caractéristiques qui leur sont propres (Holder *et al.*, 2013). Dès 1976, Buffat et Borel ont montré que le point de fusion des agrégats d'or diminue avec la taille des particules : les particules d'or ayant un diamètre de 4 nm commencent à fondre à une température d'environ 400°C plus bas que le point de fusion de l'or dans sa version macrométrique (Buffat et Borel, 1976). Ce phénomène est connu sous le nom de dépression du point de fusion et se produit, à quelques exceptions près, pour presque tous les NM libres (Part *et al.*, 2018). Dans le cas de NM intégrés dans une matrice, un effet inverse peut être observé, connu sous le nom de phénomène de surchauffe (Part *et al.*, 2018). Nanda *et al.* (2003) ont montré que les propriétés thermiques des NM sont inversement proportionnelles à leur énergie de surface. Lorsque les NM sont intégrés dans une matrice, leur énergie de surface diminue et par conséquent, leur température d'évaporation et leur point de fusion augmentent, se rapprochant plus des caractéristiques des matériaux correspondants sous leur forme macrométrique (Holder *et al.*, 2013 ; Massari *et al.*, 2014).

Bouillard *et al.* (2010) ont eux aussi observé des différences dans le comportement des éléments selon leur taille. Ils ont constaté une réduction de la température d'ignition au fur et à mesure que le diamètre des particules décroît. Cependant, en dessous de 30 nm, la température d'ignition minimale augmente, ce que les auteurs expliquent par l'aggrégation des plus petites particules.

À partir de leur modèle théorique qui décrit l'incinération des déchets en Suisse³¹, Mueller *et al.* (2012) considèrent que le comportement d'un NM dans la filière incinération dépend principalement de deux facteurs :

- Les **matériaux environnants** : en raison de sa petite taille, si le NM est libre ou libéré facilement par rapport à la matrice dans lequel il se trouve, il peut s'échapper avec les gaz de combustion et n'être stoppé que par les filtres d'épuration des fumées. Si le NM est bloqué dans une matrice, il peut fusionner avec les matériaux fondus et se retrouver ainsi plus facilement dans les cendres sous chaudière.
- Le **point de fusion** : si le NM a un point de fusion inférieur ou égal à la température dans le four d'incinération, il se vaporisera et entrera dans le flux de gaz de combustion. Il se recondensera dès que celui-ci refroidit.

Aux considérations de Mueller *et al.* (2012) s'ajoutent celles de Roes *et al.* (2012) qui reprennent les mêmes hypothèses pour conclure que la taille des NM détermine s'ils sont ou non éliminés par les filtres pour les fumées tandis que la composition chimique détermine si le NM est oxydé, subit d'autres réactions chimiques, ou s'il reste inerte. Part *et al.* (2015) précisent aussi que le comportement des NM pendant l'incinération dépend fortement des conditions redox dans la zone de combustion. L'enjeu est donc de recueillir le plus d'informations possibles sur les caractéristiques des éléments dans leur taille nanométrique, de manière à pouvoir anticiper au mieux leur comportement lors de la combustion.

Nano-TiO₂

Mueller *et al.* (2012) ont prédit le comportement du nano-TiO₂ à partir de leur modèle théorique englobant tant le stockage que l'incinération (basés sur le modèle de gestion des déchets suisse). Ils considèrent que pour ce type précis de NMM, il n'y a pas de perte de matière lors de la combustion, du lavage avec de l'acide ou quelconque autre procédé ayant lieu lors de l'incinération (cf. Figure 68). Massari *et al.* (2014) se sont eux aussi intéressés au comportement du TiO₂ contenu dans de la peinture incinérée dans des conditions de laboratoire. Les résultats obtenus correspondent bien à la modélisation des flux de nano-TiO₂ obtenus par Mueller *et al.* (2013). Massari *et al.* (2014) n'ont pas observé de libération de nano-TiO₂ dans l'atmosphère et du Ti s'est retrouvé à la surface des résidus solides obtenus (cendres sous chaudière et mâchefers). Par conséquent, le flux de sortants le plus significatif pour le nano-TiO₂ correspond à celui des cendres sous chaudière et des mâchefers.

³¹ Les auteurs insistent sur le fait que le modèle se base principalement sur une gestion des déchets propre à la Suisse, même si des généralisations sur le comportement des NM peuvent être entreprises (Mueller *et al.*, 2012).

Plus récemment, deux études allemandes se sont intéressées à la combustion du nano-TiO₂ dans des incinérateurs en fonctionnement (Börner *et al.*, 2016 ; Baran et Quicker, 2016³², toutes deux citées dans Part *et al.*, 2018). Börner *et al.* (2016) ont observé la manière dont s'effectuait le transfert du nano-TiO₂ de la combustion vers le dispositif de filtrage. Après injection de nano-TiO₂, les mesures effectuées ont présenté des valeurs assez élevées, associées à des difficultés à quantifier les effets résultant de l'addition de nano-TiO₂. Toutefois, l'augmentation de la concentration en nano-TiO₂ a permis de compléter le bilan massique qui a montré que 91 à 96 % du titane (basé sur la quantité totale de titane récupérée) se retrouvait dans les cendres sous chaudière. Des résultats semblables ont été obtenus dans le cas d'un incinérateur de boues de STEP (Part *et al.*, 2018). Malgré les différences en termes de taux de recouvrement entre 16 et 100 %, la majorité du titane (90-94 %) s'est accumulé dans les résidus de combustion solides, c'est-à-dire les cendres sous chaudières et les mâchefers (Part *et al.*, 2018).

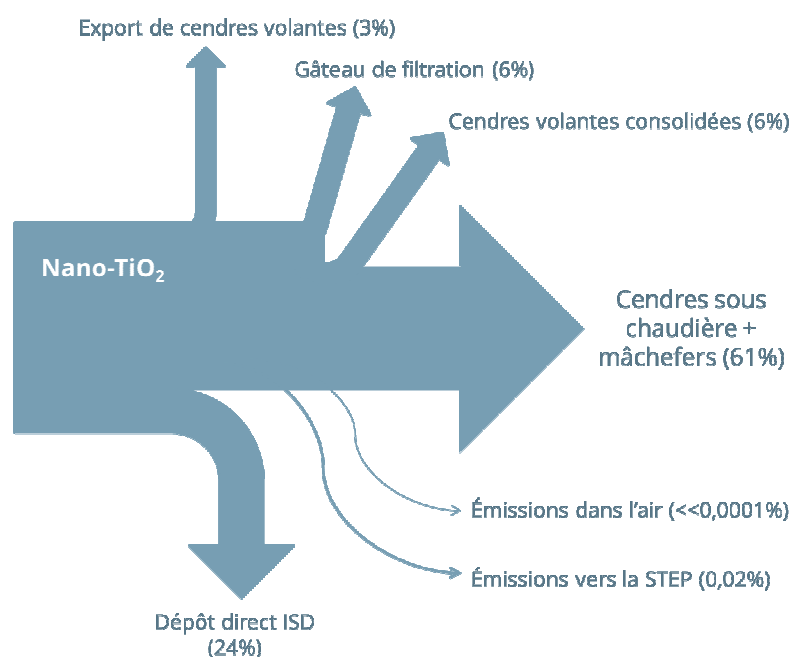


Figure 68. Schéma du traitement des déchets en Suisse- modélisation pour le nano-TiO₂ (Mueller *et al.*, 2012)

Nano-ZnO

Le nano-ZnO se dissout facilement dans l'acide de lavage des fumées (cf. Figure 69). Aussi, il se retrouve en grande quantité dans les résidus de combustion solides (Mueller *et al.*, 2012). Dans des conditions réductrices, le Zn élémentaire commence à s'évaporer à une température de 905°C (90 % à 1150°C). Inversement, le ZnO sous des conditions oxydantes est retenu dans un état solide à des températures allant jusqu'à 1500°C (Mueller *et al.*, 2012 ; Mueller *et al.*, 2013 ; Part *et al.*, 2015).

³² Les deux études ne sont disponibles qu'en allemand :

Baran P., Quicker P. (2016) *Verbleib und Verhalten von Nanopartikeln bei der Abfallverbrennung*. Österreichische Wasser- und Abfallwirtschaft, Springer Vienna, pp. 1–15.

Börner R., Meiller M., Oischinger J., Daschner R. (2016) *Untersuchung möglicher Umweltauswirkungen bei der Entsorgung nanomaterialhaltiger Abfälle in Abfallbehandlungsanlagen*. Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit, TEXTE 37/2016.

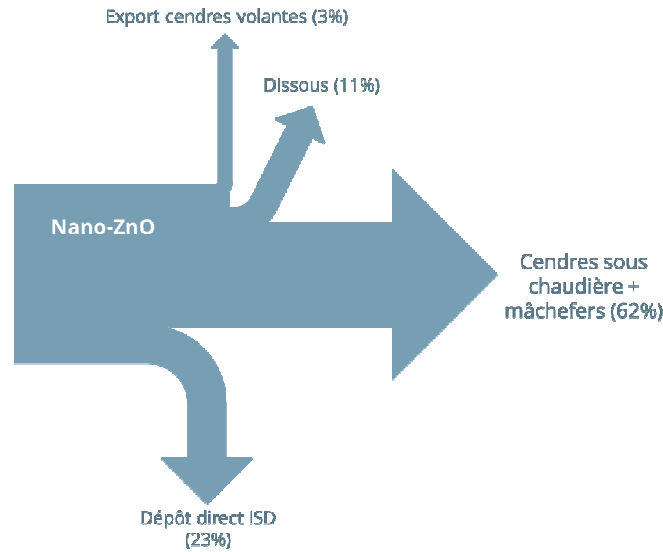


Figure 69. Traitement des déchets en Suisse- modélisation pour le nano-ZnO³³ (Mueller et al., 2012)

Nano-Ag

Mueller *et al.* (2012) précisent qu'avec peu de données disponibles pour alimenter leur modèle concernant le comportement du nano-Ag dans la filière incinération, les flux sont difficilement modélisables. Les flux vers n'importe quel sortant sont donc possibles. Toutefois, ils confirment que le nano-Ag est généralement assez stable (Mueller *et al.*, 2012). Il peut être (partiellement) oxydé pendant l'incinération, puis dissous dans l'acide de lavage des fumées, si cette technique est utilisée. En raison de sa température de fusion relativement basse, il est également susceptible de fondre dans le four (Mueller *et al.*, 2012). Ainsi il peut se comporter de manière relativement analogue au nano-TiO₂ et au nano-ZnO : le flux le plus significatif se retrouvant dans les résidus solides de combustion, c'est-à-dire les cendres sous chaudière et les mâchefers (cf. Figure 70).

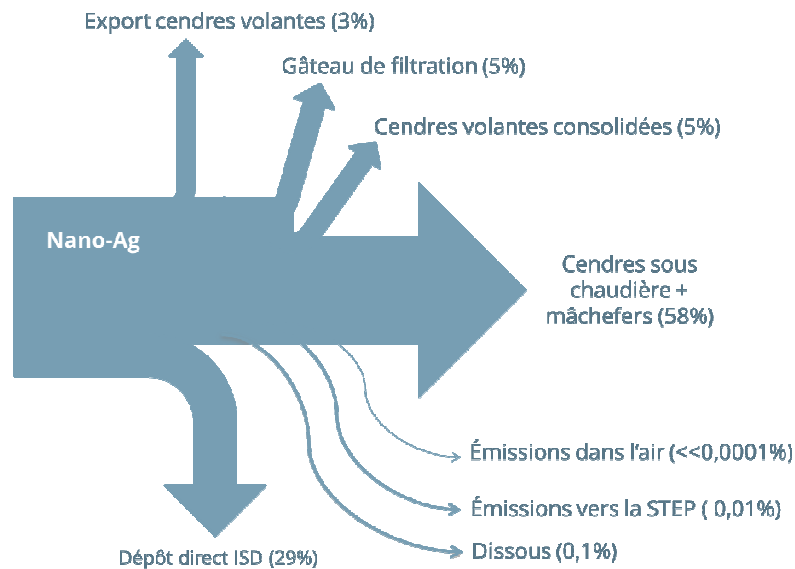


Figure 70. Traitement des déchets en Suisse- modélisation pour le nano-Ag (Mueller et al., 2012)

³³ Les auteurs précisent que la différence par rapport à 100% est due aux arrondissements (Mueller *et al.*, 2012).

Nano tubes de carbone (NTC)

Étant donnée leur structure carbonée, les NTC sont supposés brûler presque complètement dans les conditions d'oxydation du four (Mueller *et al.*, 2012), ce qui explique que la majorité soit détruite par combustion (cf. Figure 71). De même, Petersen *et al.* (2011) s'appuient sur la littérature concernant l'inflammabilité de nanocomposites pour conclure que les NTC ne persisteraient probablement pas dans la zone de combustion, mais pourraient persister dans les résidus solides de combustion (cendres sous chaudière et mâchefers) qui pourraient ainsi contenir des NTC non. Ceci est confirmé par Nyden *et al.* (2010), ayant démontré que la combustion de mousse de polyuréthane contenant des NTC pouvait former des cendres contenant des NTC imbrulés. Mueller *et al.*, (2012) expliquent cela en envisageant la possibilité qu'une part des NTC survive à l'incinération s'ils se trouvent dans des compartiments fermés. Ces NTC restants seraient stables vis-à-vis de lavages à l'acide et pourraient se retrouver dans les cendres sous chaudière et/ou les mâchefers.

D'autres recherches évoquent l'importance de la température de combustion dans la destruction des NTC. Le rapport OCDE (2016) mentionne des travaux de l'Union Européenne, datant de 2009, qui précisent que la combustion à l'air libre de textiles contenant des NTC pouvait entraîner leur émission dans l'environnement. Seule l'incinération à une température supérieure à 850°C était présumée éliminer les NTC. Ces conclusions sont confirmées par les travaux de recherche en laboratoire menés par Bouillard *et al.* (2013) à l'INERIS. Un four y a été conçu pour les besoins de l'expérience, capable de fonctionner dans des conditions spécifiques de combustion, notamment à basse température. L'objectif premier des chercheurs était de confirmer la présence de NTC dans la phase gazeuse, après la combustion d'une matrice de polymères contenant des NTC. Les résultats de ces recherches montrent bien que, non seulement les NTC se retrouvent dans les cendres sous chaudière, mais ils sont également libérés dans les gaz de combustion lors de combustion à basse température (400°C). Les chercheurs y ont trouvé des NTC d'environ 12 nm de diamètre et 600 nm de long, impliquant une certaine résistance, bien qu'ils soient définis comme étant des NM combustibles. Ces résultats concordent avec les recherches de Vejerano *et al.* (2014) sur le C₆₀ (cf. ci-dessous), ce qui suppose une attention particulière concernant les températures utilisées dans les incinérateurs de manière à limiter les risques environnementaux potentiels dus à des rejets mal contrôlés (Bouillard *et al.*, 2013).

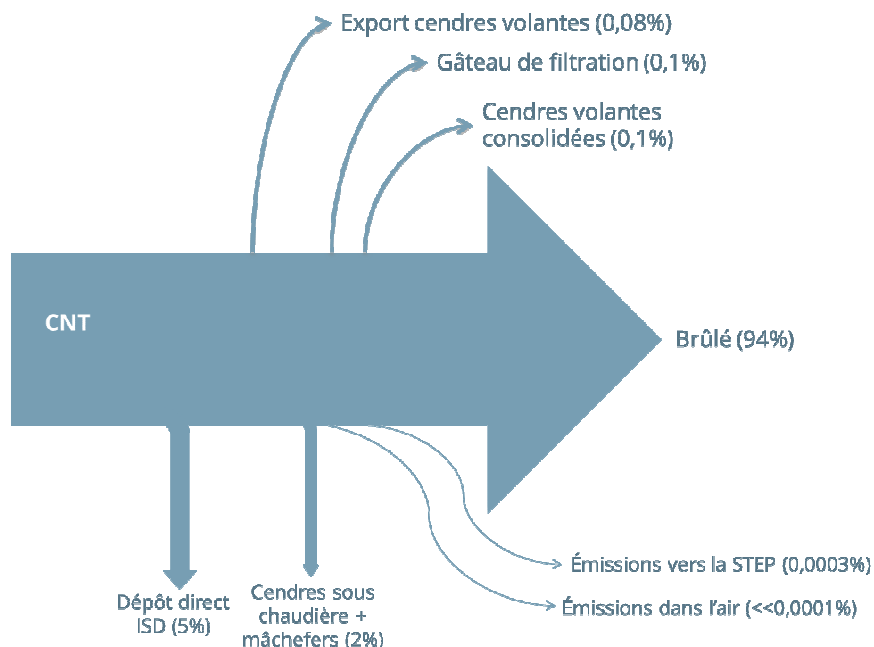


Figure 71. Traitement des déchets en Suisse - modélisation pour les NTC³⁴ (Mueller *et al.*, 2012)

³⁴ Mueller *et al.* (2012) précisent que la différence par rapport à 100 % est due aux arrondissements.

Se pose aussi la question plus précise du comportement des NTC insérés dans des matrices polymères. Le projet suédois NanoSustain (2014) a tenté d'y répondre dans un des volets traités sur la période de 2010 à 2013. Les premiers résultats étaient prometteurs et montraient que l'incinération de produits contenant des NTC multifeuillets peut être une approche prometteuse : elle peut permettre la récupération d'énergie tout en assurant l'élimination des NTC. Des recherches plus récentes, effectuées par Sotiriou *et al.* (2016), permettent de développer ces résultats, en se basant notamment sur une comparaison entre la combustion de polymères thermoplastiques³⁵ contenant des NP organiques et inorganiques (NTC et Fe₂O₃ respectivement). Par rapport aux matériaux étudiés et aux conditions adoptées, les chercheurs n'ont pas trouvé de NM organiques dans l'aérosol produit par la combustion, ce qui n'est pas le cas du nano-Fe₂O₃. Des quantités minimales de Fe ont été détectées dans l'aérosol produit, indiquant une nano-libération potentielle de ce matériau. De plus, deux températures de combustion ont été testées :

- Après une combustion incomplète à une température maximale de 500°C, la majorité des NTC, sinon la totalité, a été retrouvée telle quelle dans les cendres sous chaudière, tandis que la présence de nano-Fe₂O₃ semble modifier radicalement leur composition et morphologie. Plus précisément, le nano-Fe₂O₃ a favorisé la décomposition complète de la matrice de polymères thermoplastiques en ne laissant aucun résidu de polymère (Sotiriou *et al.*, 2016).
- À des températures élevées correspondantes à l'incinération de déchets, les NTC n'étaient plus présents dans les cendres sous chaudière alors que les nano-Fe₂O₃ y ont été retrouvés en grandes quantités (Sotiriou *et al.*, 2016).

Nano-CeO₂

L'étude de Walser *et al.* (2012) est la plus emblématique en ce qui concerne l'oxyde de cérium sous sa forme nanométrique. De plus, elle est parmi une des premières ayant mené des essais en conditions réelles, au sein d'un incinérateur de déchets ménagers suisse traitant 200 000 tonnes de déchets par an. De la poudre de nano-CeO₂ a été pulvérisée sur les déchets avant combustion (10 kg) et directement dans la chambre de combustion (1 kg). Ce deuxième scénario a été conçu pour prendre en compte la possibilité que des NM imbrulés puissent s'échapper (cf. Figure 72).

Les fumées brutes avant filtration, les fumées épurées après filtration (avec précipitateur électrostatique), les mâchefers, les eaux d'épuration des fumées, les eaux de refroidissement des mâchefers, et les fumées en sortie cheminée ont été prélevés et analysés grâce à des méthodes de spectrométrie de masse (ICP-MS9). Les auteurs indiquent que 39 % et 34 % du nano-CeO₂ injecté pour les cas 1 et cas 2 respectivement, ont été récupérés. Les mesures effectuées montrent que la majorité de nano-CeO₂ s'est fixée à la surface des résidus de combustion solides sans modifications morphologiques significatives³⁶ :

- Dans le premier cas, le bilan massique a montré que près de 81 % des NM étaient transférés dans les résidus solides de combustion (cendres sous chaudière et mâchefers), près de 19 % dans les cendres volantes, 0,02 % dans les eaux d'extinction et 0 % dans les gaz de combustion propres (Walser *et al.*, 2012).
- Dans le second cas, 53 % des NMM ont été retrouvés dans les résidus solides de combustion (cendres sous chaudière et mâchefers), 45 % dans les cendres volantes et 1,7 % dans les eaux d'extinction et 0,0004 % dans les gaz de combustion propres (Walser *et al.*, 2012).

Il s'avère que les précipitateurs électrostatiques semblent capables de filtrer efficacement le nano-CeO₂ (Walser *et al.*, 2012). Toutefois, Roes *et al.* (2012) mettent en garde sur leur efficacité, réduite de manière significative pour des particules au diamètre inférieur à 3 µm. À la suite de cette expérience, la présence de nano-CeO₂ dans les REFIOM implique que le traitement des déchets contenant du nano-CeO₂ est déplacé vers les étapes suivantes (Massari *et al.*, 2014), telles que l'enfouissement dans une installation de stockage de déchets (cf. 2.6).

³⁵ Les auteurs ont choisi d'utiliser des polymères présentant une composition précise plutôt que des déchets complexes de manière à pouvoir contrôler précisément leur composition chimique de départ (Sotiriou *et al.*, 2016).

³⁶ Les auteurs ont considéré qu'aucun changement chimique ou physique n'avait eu lieu (Walser *et al.*, 2012).

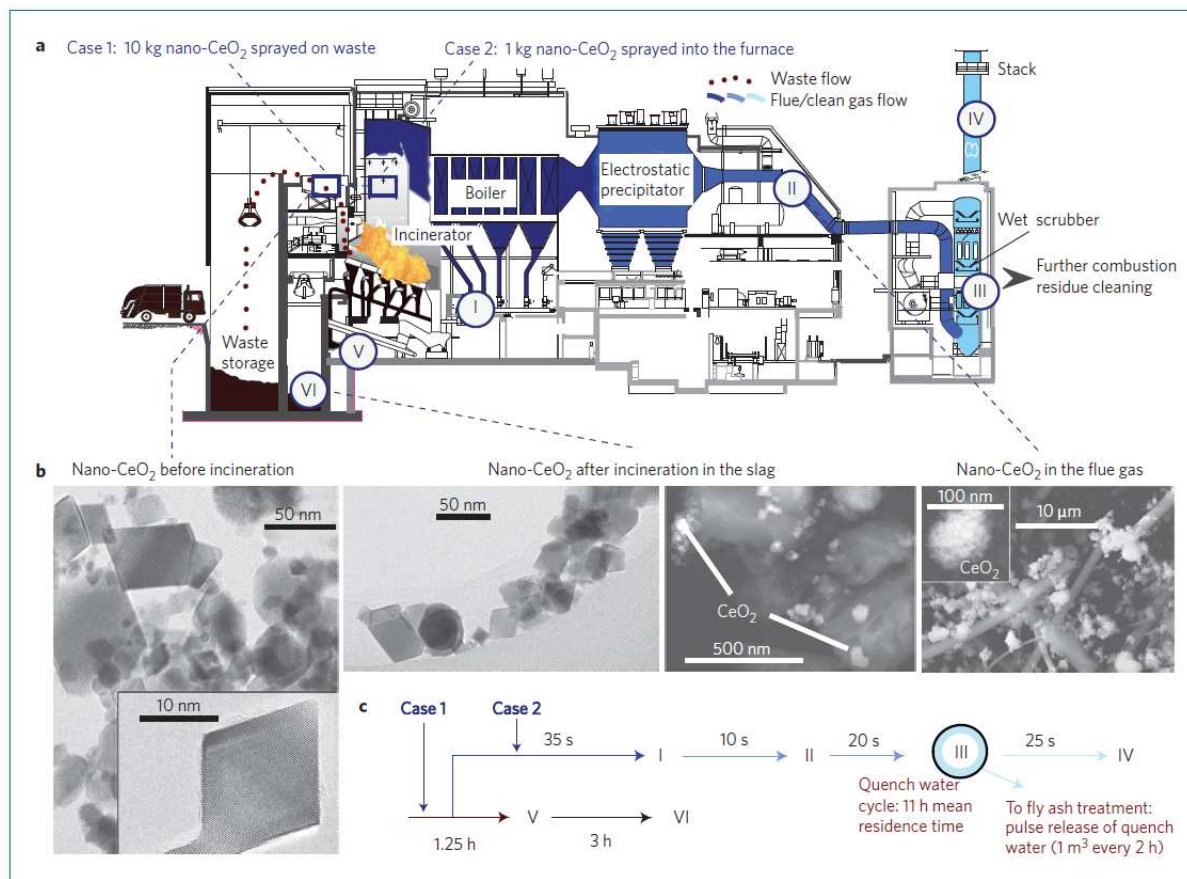


Figure 72. Détection de CeO_2 dans les effluents solides et liquides issus de l'incinération, d'après les expériences menées par Walser *et al.* (2012) : a) le nano- CeO_2 a été pulvérisé directement dans la préchambre de combustion (cas 1) ou dans le flux de gaz de combustion au-dessus de la chambre de combustion (cas 2). Les points d'échantillonnage I-VI avant et après l'ajout de nano- CeO_2 ; b) Images au microscope électronique de nano- CeO_2 cristallin (10 - 50 nm) provenant de différents points d'échantillonnage ; c) Représentation schématique des temps de séjour attendus du nano- CeO_2 dans le flux de gaz de combustion (plus les flèches bleues sont claires, plus le gaz est pur) (Figure issue de Part *et al.*, 2015)

Une étude plus récente a été menée par Baumann *et al.* (2017) concernant la stabilité et le bilan massique d'oxydes métalliques sous la forme nanométrique, après combustion dans une installation à l'échelle pilote et un incinérateur industriel de déchets dangereux. Les principaux résultats sont présentés selon le type d'essai mené :

- Dans la flamme d'éthylène/air prémélangé, le nano- CeO_2 -structuré s'évapore partiellement, ce qui peut être dû à des réactions chimiques dans la flamme qui induisent la formation de particules autour des 10 nm de diamètre. En effet, le frittage d'agglomérats a lieu dans la flamme. Cette formation est non seulement fonction de la température, mais dépend également des composants gazeux de la flamme (Baumann *et al.*, 2017).
- Dans le cas de l'incinérateur pour DD, deux combustibles sont testés : avec du charbon, les nano- CeO_2 se retrouvent principalement dans la gamme de taille équivalente à celle des cendres volantes (1-10 μm) en raison de l'agglomération ; avec du gaz comme combustible, les auteurs ont observé moins d'agglomération et les nano- CeO_2 ont une taille inférieure à 1 μm (Baumann *et al.*, 2017). Le bilan massique effectué révèle que sur la totalité injectée, près de 80 % des nano- CeO_2 ont pu être récupérés : < 0,01 % dans les émissions gazeuses après filtration, 10,6 % dans les cendres, 71,9 % dans les eaux de lavage acide des fumées, les 17,5 % restant étant considérés comme étant perdus (Baumann *et al.*, 2017). Ainsi, leur étude

montre que l'efficacité d'élimination du dispositif d'épuration des gaz de combustion est de l'ordre de 99,99 % en ce qui concerne le nano-CeO₂ (Baumann *et al.*, 2017).

Les résultats obtenus à la flamme concordent avec les recherches antérieures de Lang *et al.* (2015³⁷, cité dans Part *et al.*, 2015) sur le même type de NM. Leurs expériences ont été menées avec une flamme au propane et ils ont pu montrer que la stabilité thermique des agglomérats de nano-CeO₂ était influencée par divers facteurs, y compris la température de la flamme et le temps de rétention. L'influence de l'énergie thermique sur les nano-CeO₂ provoque la diminution de leur diamètre modal et l'augmentation de leur concentration en nombre total (plus de particules de nano-CeO₂ ont été détectées). Ainsi, avec l'augmentation de la température, une augmentation de la concentration totale en nombre de nano-CeO₂ nouvellement formés est notée. Elle a été attribuée à l'évaporation intensive ou sublimation des particules de nano-CeO₂ et une recondensation dans les zones plus froides de la flamme (Lang *et al.*, 2015, cité par Part *et al.*, 2015). Les travaux réalisés suggèrent que les particules émises après la combustion ne conservent ni leur forme ni leur taille primaires (Lang *et al.*, 2015, cité par Part *et al.*, 2015).

Lang *et al.* (2015) ont ainsi suggéré trois hypothèses pour expliquer ce qui pourrait arriver aux NM lorsqu'ils sont directement pulvérisés sur la flamme :

- (1) Les NM peuvent être réduits en particules primaires simples, soit par désagglomération, soit par sublimation et nucléation ;
- (2) des agglomérats plus gros sont formés par coagulation ;
- (3) des agrégats plus gros sont formés par frittage.

Cependant, ces études bien que très intéressantes, ne concernent qu'un seul type de NM aux propriétés très précises, ce qui implique que les résultats ne peuvent pas être extrapolés facilement à d'autres NM, notamment ceux constitués majoritairement de carbone (Nowack *et al.*, 2013). Mueller *et al.* (2012) confirment ce constat, même s'ils précisent que le comportement du nano-CeO₂ pendant l'incinération peut être comparable à celui du nano-TiO₂ puisque les deux présentent une stabilité semblable à hautes températures ainsi qu'une faible solubilité. Des extrapolations vis-à-vis de matériaux moins stables comme le nano-ZnO et le nano-Ag sont, quant à elles, limitées (Mueller *et al.*, 2012).

Nano-C₆₀

Peu de publications mentionnent le comportement du nano-C₆₀, appartenant à la famille des fullerènes. Vejerano *et al.* (2014) s'y sont intéressés compte tenu de ses caractéristiques particulières : de tous les nano incorporés dans leur étude sur l'incinération des NM à l'échelle du laboratoire, le C₆₀ est le seul à s'être retrouvé majoritairement dans les particules ultrafines plutôt que dans les cendres sous chaudière. Or, sous une forme libre, le C₆₀ est complètement oxydé à environ 500°C et ne devrait donc pas résister à la combustion. Les auteurs supposent que cet effet est dû à la manière dont le C₆₀ se retrouve en solution : le C₆₀ est enrobé et se diffuse plus facilement au sein des déchets, ce qui pourrait le protéger de l'oxydation (Vejerano *et al.*, 2014). Ce résultat participe du constat clair qu'un NM libre ne peut en aucun cas être considéré comme réagissant de manière semblable à un NM intégré dans une matrice complexe. Vejerano *et al.* (2014) supposent aussi que des couches d'éléments générés par la combustion, comme c'est le cas des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), peuvent éventuellement avoir protégé le C₆₀ de l'oxydation. Enfin, les auteurs concluent que d'autres NM à base de carbone méritent une attention particulière puisqu'il est difficile d'anticiper si leur comportement sera semblable à celui du C₆₀. Leur incorporation dans de nombreux matériaux composites appuie ce constat.

³⁷ Les résultats de l'étude sont en allemand :

Lang I., Hauser M., Baumann W., Mätzing H., Paur H., Seifert H. (2015) Freisetzung von Nanopartikeln bei der Abfallverbrennung. In : Thome-Kozmiensky, K.J., Beckmann, M., (Eds.), Energie aus Abfall, Band 12, TK Verlag Karl Thome-Kozmiensky, Neuruppin, pp. 347-370.

Nano-BaSO₄

Une étude allemande, répertoriée par Part *et al.* (2018), s'est intéressée au comportement du nano-BaSO₄ dans une UIOM équipée d'un four à grille, une chaudière, une unité sèche de purification des gaz et un filtre à manche. L'étude de Baran et Quicker (2016)³⁸ a révélé que près de 87 % des NM récupérés ont été retrouvés dans les cendres sous chaudière, 8,5% dans les mâchefers, et 4,5 % dans les résidus provenant du filtre à manche. De plus, l'efficacité de captation du filtre à manche pour les particules de baryum était supérieure à 99 % (Part *et al.*, 2018). Les auteurs ont aussi révélé que les NM testés avaient tendance à se fripper à des températures plus basses que le BaSO₄ dans sa forme macrométrique et possèdent une tendance plus forte à adhérer aux particules de cendres volantes après la combustion (Part *et al.*, 2018).

Synthèse du comportement global des NM pendant la combustion

Vejerano *et al.* (2014) ont montré qu'une majorité de NM sont retenus dans les cendres sous chaudière et les mâchefers (nano-CeO₂, nano-TiO₂, nano-NiO, nano-CeO₂ et nano-Fe₂O₃) :

- Dans ces résidus solides, le nano-TiO₂, le nano-CeO₂ et le nano-FeO₃ forment de plus grands agrégats et semblent être encapsulés. Le nano-TiO₂ et le nano-FeO₃ ont conservé leur diamètre (environ 20 nm) et leur morphologie sphérique. Bien que la morphologie des matériaux étudiés n'ait pas été radicalement modifiée, certains changements structurels ont été observés, comme c'est le cas de la transition du nano-TiO₂ d'une forme anatase vers une forme rutile (Vejerano *et al.*, 2014). Pour le nano-CeO₂, les auteurs ont trouvé des agrégats constitués de NP plus petites, similaires aux NP d'origine, non brûlées.
- Le nano-Ag et le nano-NiO n'ont pas formé d'agrégats. Les premiers ont généralement conservé leur taille et morphologie sphérique, même si certaines NP plus grandes que les NP initiales ont également été observées. Les seconds n'ont pas été encapsulés. Les NP initiales étaient sphériques mais après combustion, quelques NP cubiques ont été observées. De plus, les nano-NiO incinérés présentaient des diamètres plus grands que ceux imbrûlés.

Certains chlorures et sulfures métalliques ont été détectés dans les résidus solides, suggérant que les NM peuvent avoir subi des processus de transformation au travers de réactions chimiques avec d'autres composants présents dans les déchets. Les auteurs concluent que l'augmentation du diamètre des NM pendant la combustion dépend fortement des processus de nucléation, agrégation et agglomération ainsi que des réactions hétérogènes avec d'autres éléments gazeux.

Enfin, les NTC peuvent se comporter différemment, leur nature chimique impliquant une efficacité de combustion très élevée. Toutefois, les travaux de Vejerano *et al.* (2014) montrent que ce n'est peut-être pas le cas pour tous les NM composés de carbone qui pourraient ne pas être incinérés aussi efficacement que prévu.

Les travaux de recherche de Prevot *et al.* (2015) sur différents types de déchets contenant des NMM apportent un éclairage sur la combustion de ces NM au sein de matrices variées. Dans les trois cas, les auteurs observent des émissions d'aérosols nanostructurés lors du processus de combustion (Prevot *et al.*, 2015) :

- Le déchet « carbone » génère majoritairement des émissions gazeuses et aucun solide résiduel, du fait du caractère plutôt complet de la combustion. Ce déchet est peu émetteur d'aérosols (< 100 nm), en comparaison des deux autres types de déchets ;
- Le déchet « polymère » subit une combustion rapide et intense qui génère un important dégagement de particules et des mâchefers composés principalement de silicium et oxygène. L'aérosol nanostructuré est composé de silice initialement présente dans le déchet, mais aussi générée par la combustion (transformation par oxydation du silicium organique non nanostructuré contenu dans le déchet en particules de nanosilice). Les auteurs précisent que

³⁸ Les résultats de l'étude sont en allemand :

Baran P., Quicker P. (2016) *Verbleib und Verhalten von Nanopartikeln bei der Abfallverbrennung*. Österreichische Wasser- und Abfallwirtschaft, Springer Vienna, pp. 1-15.

ce phénomène de production de NP par la combustion a déjà été observé, mais n'avait jamais été démontré expérimentalement avant.

- Le déchet « peinture » a le même profil de combustion que le déchet précédent : la combustion est rapide et intense et il en résulte un mâchefer composé principalement de calcium, titane et oxygène. Un aérosol nanostructuré, majoritairement composé de nano-silice amorphe se forme lors de la combustion. Elle proviendrait des NP de silice contenues initialement dans le déchet.

De manière à mieux caractériser les différents NMM présents dans les déchets ainsi que leur comportement durant la combustion, Ounoughene (2015) propose de prendre en compte la notion de « température de destruction ou de détérioration de la nanostructure » (TDN). Telle une empreinte digitale, chaque NM, selon sa composition chimique mais aussi et surtout selon sa taille, va réagir de manière différente à la chaleur : certains vont fondre, d'autres vont se sublimer, d'autres vont subir des transitions thermiques ou s'oxyder et certains vont être inchangés. La température apparaît alors comme un paramètre clé dans le devenir du NM et de sa nanostructure (Ounoughene, 2015). Étant donné que la TDN est proche du point de fusion, Ounoughene (2015) l'utilise pour recenser les différents types de NMM les plus fréquemment rencontrés ou incorporés dans des matrices polymères (cf. Figure 73).

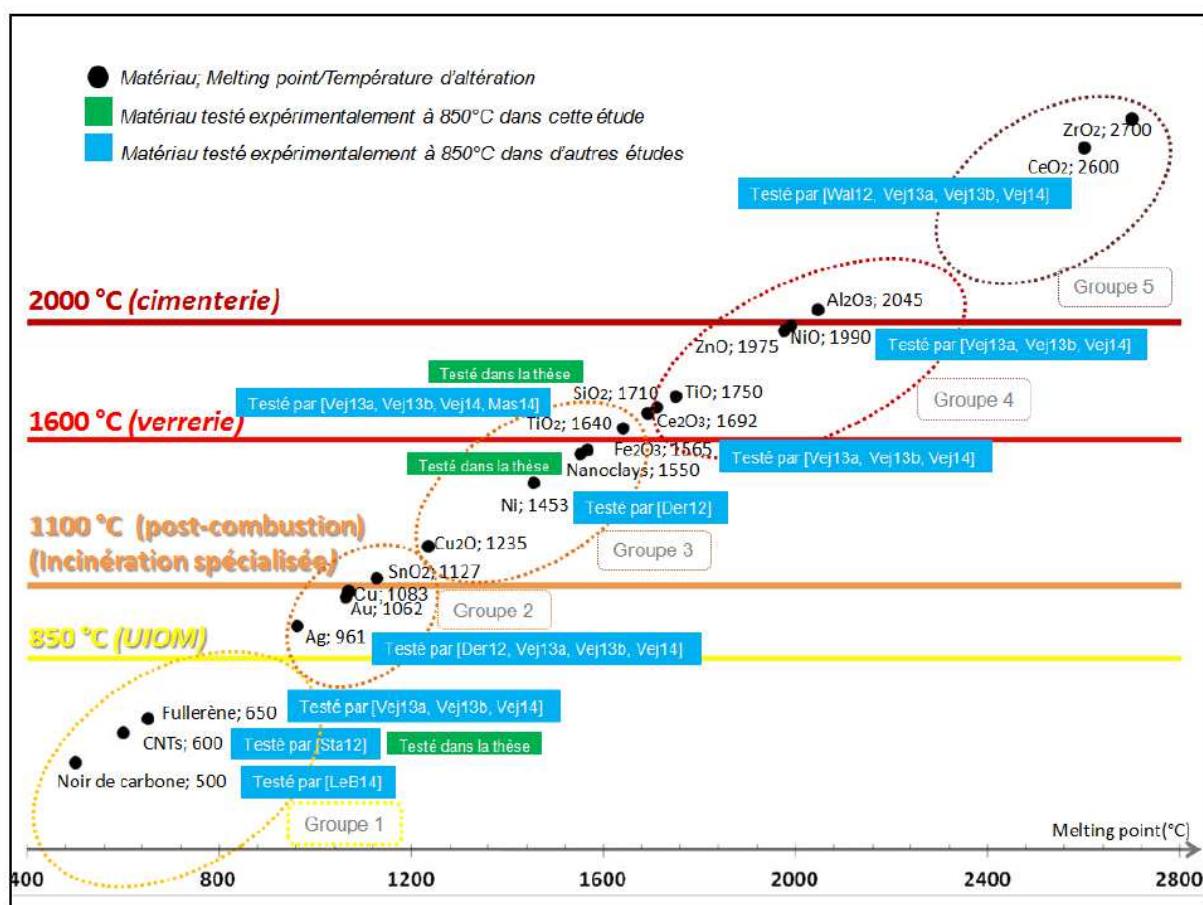


Figure 73. Comportement des nanomatériaux dans un four selon leur température de fusion *t* (Ounoughene, 2015)

Le schéma croise les données issues de plusieurs expériences décrites dans les références bibliographiques précitées avec les résultats provenant des essais de Ounoughene (2015), réalisés dans le cadre de ses recherches doctorales. Il en ressort plusieurs groupes de NM :

- Pour les NM du groupe 1 (fullerène, nanotube de carbone, noir de carbone) : ils seront totalement détruits dans un incinérateur dont la combustion se déroule à 850°C.

- Pour les NM matériaux des groupes 2, 3, 4 et 5, leur nanostructure sera détruite si la température du four dans lequel ils sont introduits est proche ou supérieure ou égale à leur température de fusion.

Apparition potentielle de sous-produits de dégradation

Une série de paramètres influent considérablement sur le devenir des NMM dans les incinérateurs, comme, entre autres, les conditions d'oxydo-réduction ou encore la température de combustion (Roes *et al.*, 2012). Bien que la combustion ne modifie pas nécessairement la morphologie de tous les NM, des changements subtils de structure peuvent se produire. Il s'agit de transitions de phase qui peuvent entraîner des structures cristallines différentes et des changements dans les propriétés physico-chimiques des NM, affectant ainsi leur comportement au sein de la filière (Vejerano *et al.*, 2014). L'observation de la formation de nouvelles phases suggère que certains NM, en particulier ceux ayant des points de fusion et des températures d'initiation de transition proches de celles utilisées dans les incinérateurs typiques, sont soumis à diverses transformations physico-chimiques pendant la combustion (Vejerano *et al.*, 2014).

Les changements structurels peuvent se produire bien en dessous de la température utilisée dans les incinérateurs typiques et altérer le mécanisme de leur toxicité (Vejerano *et al.*, 2014). Ceci suppose que les transformations subies par chaque NM soient bien comprises et documentées. Roes *et al.* (2012) décrivent la façon dont les NM peuvent être détruits, se transformer en d'autres NM ou rester intacts au cours de l'incinération. Ils prennent aussi en compte certains éléments qui, lors de la combustion, produisent des NM. Les auteurs rappellent que, comme il s'agit à chaque fois de particules de taille inférieure à 100 nm, leur élimination complète dans les fumées n'est pas garantie à 100 % (Roes *et al.*, 2012). De plus, tous les NM cités peuvent se retrouver en partie dans les résidus solides de l'incinération, c'est-à-dire les cendres sous chaudière et les mâchefers (Roes *et al.*, 2012). Les résultats de Roes *et al.* (2012) sont repris ci-après.

Oxyde d'aluminium

L'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) est capable de rester relativement stable à des températures supérieures à 100°C, quelles que soient les conditions redox. En dessous de 200°C, il se peut que de l' $\text{AlO}(\text{OH})$ se forme, dans des conditions oxydantes et réductrices (Roes *et al.*, 2012) :

- Dans des conditions d'oxydation :
 - o AlPO_4 est stable pour des températures de 0 à 1 200°C, mais seules de petites quantités sont attendues.
 - o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ est formé à des températures inférieures à 500°C.
- Dans des conditions réductrices, AlPO_4 est également stable, cependant, seulement en dessous de 700°C.

Carbonate de calcium

Le carbonate de calcium (CaCO_3) reste relativement stable à des températures inférieures à 750-825°C, quelles que soient les conditions d'oxydo-réduction (Roes *et al.*, 2012) :

- En dessous de 825°C, une petite quantité de CaCl_2 se forme.
- À des températures supérieures à 600-700°C, c'est du CaO qui se forme.
- Pour des températures allant de 0 à 1 200°C et des conditions :
 - o D'oxydation, du CaSO_4 se produit en petites quantités.
 - o Réductrices, une très petite quantité de CaS est formée.

Hydroxyde de magnésium

L'hydroxyde de magnésium [$\text{Mg}(\text{OH})_2$] subit des transformations en fonction de différentes températures (Roes *et al.*, 2012) :

- À 350°C, le Mg(OH)₂ est susceptible de se décomposer en MgO et H₂O.
- Au-dessus de 300°C, du MgO se produit, à la fois dans des conditions réductrices et oxydantes.
- En-dessous de 400°C, du MgCO₃ est formé.
- En-dessous de 300°C, du MgF₂ est formé en très petites quantités, également dans toutes les conditions redox. Par conséquent, le MgF₂ se formera principalement dans la cendre sous chaudière où les températures sont plus basses.
- À des températures inférieures à 800°C, du MgSO₄ est formé dans des conditions d'oxydation
- Pour des températures allant de 0 à 1 200°C, du Mg₃(PO₄)₂ est formé en faibles quantités, quelles que soient les conditions redox.

MgCO₃, Mg₃(PO₄)₂ et MgSO₄ apparaîtront également dans la cendre sous chaudière, mais une partie peut également s'échapper avec les cendres volantes. Il en est de même pour le MgO.

Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)

Les molécules POSS sont constituées de structures représentant un intermédiaire entre celui de la silice (SiO₂) et celui du silicone (R₂SiO) (Roes *et al.*, 2012) :

- À des températures comprises entre 250 et 450°C, le POSS se volatilise, libérant des POSS mais aussi des produits de décomposition volatils tels que le c-C₆H₁₀ et le c-C₆H₁₂. Le POSS peut présenter un risque sanitaire s'il se condense une fois volatilisé.
- À des températures supérieures à 650°C, du CH₄ et du H₂ sont libérés.
- À des températures comprises entre 600°C et 1 000°C, du SiO₂ se forme ainsi qu'une quantité mineure de SiO_xC_y et de SiC. Ce sont des types secondaires de NM (Roes *et al.*, 2012).

Silice

La silice (SiO₂) ne réagit pas davantage pendant le processus d'incinération. Le SiO₂ peut se retrouver dans les fumées mais aussi partiellement dans les cendres sous chaudière (Roes *et al.*, 2012).

Oxyde de titane

La température d'initiation de transition du TiO₂ anatase vers sa forme rutil, plus stable thermodynamiquement, varie entre 520°C et 850°C, selon la taille de la particule, mais la transition se produit rapidement au-dessus de 730°C (Roes *et al.*, 2012). La majeure partie de l'oxyde de titane ne réagit pas davantage pendant le processus d'incinération. Toutefois, l'analyse des cendres a montré que le nano-TiO₂ peut produire du titanate de calcium (Roes *et al.*, 2012 ; Massari *et al.*, 2014). Il semblerait que le nano-TiO₂ et le TiO₂ dans sa forme rutil réagissent avec du CaO pour former ce nouvel élément, démontrant ainsi comment la matrice « déchets » pourrait conduire à des transformations physiques ou chimiques des NM lors de l'incinération de déchets (Massari *et al.*, 2014). Dans des conditions réductrices et à une température inférieure à 100°C, d'autres éléments présents tels que le TiF₃ sont thermodynamiquement stables.

Oxyde de zinc

L'oxyde de zinc subit des transformations en fonction de différentes températures (Roes *et al.*, 2012) :

- À des températures inférieures à 800°C et dans des conditions réductrices, du ZnS se forme.
- À des températures supérieures à 500°C, du ZnCl₂ et du Zn, tous deux volatils, sont formés à la fois dans des conditions réductrices et oxydantes. Dans des conditions d'oxydation, du ZnO se produit.
- À des températures inférieures à 700°C et sous des conditions oxydantes, du ZnSO₄ est formé.

En conséquence, ZnO, ZnS et ZnSO₄ peuvent suivre les fumées, bien qu'une partie puisse aussi rester dans les cendres sous chaudière. Le ZnCl₂ et le Zn sont volatiles et s'échappent avec les fumées (Roes *et al.*, 2012).

Oxyde de nickel

La formation de structures cubiques de NiO indique le rôle dominant des chlorures, présents dans les déchets. Ces derniers pourraient favoriser la synthèse de nanocristaux cubiques (Vejerano *et al.*, 2014).

Oxyde de cérium

Les études ont montré que, dans la flamme, le nano-CeO₂ peut être transformé en particules primaires individuelles plus petites (par désagglomération ou sublimation), en plus grands agglomérats ou bien en agrégats, par frittage (Part *et al.*, 2015).

Zircone

La plus grande partie du ZrO₂ ne réagit pas davantage pendant le processus d'incinération (Roes *et al.*, 2012). Par exemple, à des températures inférieures à 100°C et sous des conditions oxydantes, le ZrF₄ est thermodynamiquement stable.

Mica

Différents types de mica existent et produisent les produits de décomposition suivants lorsqu'ils sont chauffés à 1 180°C : Al₂O₃, SiO₂, LiAlSiO₄, K[AlSi₂O₆], KAlSiO₄ et MgAl₂O₄ (Roes *et al.*, 2012). Al₂O₃ et SiO₂ font partie des éléments décrits dans cette sous-partie. Les autres produits de décomposition sont tous des silicates et devraient rester stables lors de l'incinération, bien que leur comportement exact n'ait pas pu être déterminé (Roes *et al.*, 2012).

Montmorillonite

La montmorillonite se présente sous différentes formes et peut contenir des cations Na, Ca, Mg en différentes quantités. Elle contient toujours du Si (Roes *et al.*, 2012). Une analyse thermodynamique de la montmorillonite contenant du Na, Ca et Al dans le processus d'incinération montre qu'à basse température, elle se décompose en divers éléments : SiO₂, Na₂SiO₃, NaAlSiO₄, Na₂O-SiO₂, NaH₂SiO₄-7H₂O, CaSiO₃ et Al₂O₃-SiO₂. Bien que les tailles de particules exactes n'aient pas été déterminées, il est probable que ces produits de décomposition soient à l'échelle nanométrique. D'autres recherches sont nécessaires sur les NM secondaires issus de l'incinération de la montmorillonite, en prenant en compte diverses compositions de montmorillonite (Roes *et al.*, 2012).

Talc

À des températures supérieures à 775°C, le talc se déshydrate et donne de l'enstatite (MgSiO₃) et du SiO₂. Ce sont deux NM secondaires. Bien que le sort de l'enstatite ne soit pas complètement connu, il est stable à des températures allant jusqu'à 1 550°C (Roes *et al.*, 2012). Au-dessus de cette température, il fond. La réaction de l'enstatite avec le HCl semble peu probable (Roes *et al.*, 2012).

Cobalt

Le cobalt (Co) donne des espèces très différentes dans des conditions réductrices ou dans des conditions oxydantes (Roes *et al.*, 2012) :

- Dans des conditions réductrices :
 - o CoS₂ est stable à des températures inférieures à 225°C.
 - o Entre 100°C et 400°C, Co₃S₄ est stable.
 - o CoS est produit entre 300°C et 500°C.
 - o Le Co est généré entre 400 ° C et 700 ° C et au-dessus de 1 100°C.
 - o Le Co volatile survient au-dessus de 1 000°C.

- Au-dessus de 625°C, le Co_2P et au-dessus de 700°C, le CoCl_2 sont des formes stables.
- Dans des conditions oxydantes, la situation est différente :
 - En dessous de 625°C, le CoSO_4 est stable.
 - Co_3O_4 est produit à des températures entre 500 et 900°C.
 - CoCl_2 sous sa forme volatile apparait au-dessus de 500°C.

Les conditions réductrices se trouvent principalement dans les déchets, ce qui signifie que les concentrations de CoS_2 , de Co_3S_4 , de CoS , de Co et de Co_2P pourraient être plus élevées (Roes *et al.*, 2012).

Or

L'or semble être inerte à toutes les températures dans le four d'incinération et quelles que soient les conditions redox. La présence de HCl pourrait entraîner de petites quantités de AuCl , mais seulement à des températures supérieures à 1 500°C. Puisque cette température n'est pas atteinte dans la chambre de combustion, les auteurs ont conclu que seuls le nano-Au serait transporté par les fumées. Le nano-Au, cependant, a une taille allant de 30 à 150 nm (Roes *et al.*, 2012).

Argent

Dans le four, l'Ag est susceptible d'être oxydé en AgO à des températures supérieures à 700°C, qui s'échappe dans les fumées. Il peut se condenser une fois dans l'environnement, ou se décomposer en Ag et O_2 . À des températures en dessous de 400°C et en présence de HCl , AgCl est stable. Les NM d'argent possèdent des diamètres entre 10 et 500 nm (Roes *et al.*, 2012). Vejerano *et al.* (2014) rapportent que la transition de phase de Ag_2S (forme sous laquelle le nano-Ag entre dans le four) entraîne des changements dans les conductivités ioniques et électriques.

Noir de carbone

Le noir de carbone est constitué de carbone amorphe qui est oxydé dans le four, ne donnant que du CO_2 . Toutefois, il est possible que la combustion soit incomplète et que le noir de carbone n'ayant pas réagi parte avec les cendres volantes (Roes *et al.*, 2012).

Nanotubes de carbone (NTC)

Les NTC sont constitués uniquement de carbone, qui produit du CO_2 lorsqu'il est oxydé. Cependant, une partie des NTC peuvent ne pas s'oxyder et par conséquent, se retrouver dans les cendres volantes ou sous chaudière. En raison de leur grande taille, il est fort probable qu'ils soient éliminés par les dispositifs de traitement des fumées (Roes *et al.*, 2012).

Fullerènes

Tout comme les NTC, les fullerènes ne contiennent que du carbone et ne produisent que du CO_2 lorsqu'ils sont oxydés. Les fullerènes n'ayant pas réagi ont une taille d'environ 1 nm (Roes *et al.*, 2012).

Synthèse sur les facteurs amenant à la formation de sous-produits de dégradation

Le comportement des composants inorganiques présents dans les déchets est affecté par les conditions d'incinération. Un métal peut être vaporisé si son point d'ébullition est inférieur aux conditions de l'incinérateur (Johnson, 2016) :

- Les métaux ayant des points d'ébullition plus bas, comme c'est le cas pour le zinc et le cadmium, risquent d'être vaporisés à des températures plus basses.
- Les métaux ayant des points d'ébullition plus élevés, comme c'est le cas pour le cérium et le titane, ne seront vaporisés qu'à des températures très élevées (supérieures à 3 000°C).

Les vapeurs de métal suivent les fumées hors du four et une fois que le gaz de combustion refroidi, les vapeurs métalliques se condensent et forment des NP. La taille de ces NP dépend également du point d'ébullition du métal : les métaux ayant des points d'ébullition plus bas forment généralement des particules plus petites (par exemple, 1-50 nm pour le zinc), alors que les métaux possédant des points d'ébullition plus élevés forment des particules plus grosses (>200 nm pour le titane) (Johnson, 2016). De plus, la stabilité des NM métalliques est accrue lorsqu'ils sont oxydés pour former des oxydes métalliques, plus lourds, moins solubles et présentant des points d'ébullition plus élevés que leurs homologues respectifs (par exemple, l'aluminium par rapport à l'oxyde d'aluminium). Par conséquent, certains oxydes métalliques sous forme nanométrique (l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de cérium, etc.) sont moins susceptibles d'être vaporisés par le processus d'incinération, de sorte qu'ils finiront probablement par se retrouver dans les cendres sous chaudière. Les NM à base de carbone devraient brûler en grande partie (environ 94%) (Johnson, 2016).

De plus, les NMM incorporés dans les produits de consommation peuvent également contribuer à la formation de NM lors de la combustion. Le processus dépendra des éléments suivants (Johnson, 2016) :

- Composition chimique du NMM ;
- Matrice dans laquelle le NMM est incorporé (verre, plastique, papier, céramique, etc.) ;
- Température de combustion ;
- Durée du processus d'incinération.

2.5.2.3 Comportement de certains NMM lors du dépoussiérage et de l'épuration des fumées

L'ensemble du dispositif de traitement des fumées se compose de plusieurs étapes : le refroidissement des émissions, le « dépoussiérage » (séparation gaz-particules), la neutralisation des gaz acides, puis le traitement spécifique de certains polluants, comme les oxydes d'azote (NOx) et les dioxines/furannes (Prevot *et al.*, 2015). Ces étapes permettent de traiter les fumées de combustion, constituées d'une phase gazeuse et d'une phase particulaire comprenant les aérosols, aussi appelés particules ultrafines.

Les différents traitements existants sont synthétisés ici :

- Le **dépoussiérage**, réalisé grâce à quatre types de dépoussiéreurs (Ounoughene, 2015) :
 - o **Mécaniques**, dit à cyclones ou multi cyclones, qui utilisent les forces d'inertie et gravitaire pour la séparation gaz/solide ;
 - o **Humides**, aussi appelés laveurs Venturi, qui utilisent une pulvérisation d'eau ;
 - o À couches filtrantes, plus connues sous le nom de **filtres à manche** et dont l'utilisation est basée sur le principe de la filtration pour effectuer la séparation solide/gaz. L'efficacité globale d'un filtre est clairement mise en jeu face à des particules au diamètre proche de 0,1 µm appelé MPPS (*Most Penetrating Particle Size*). Ainsi, les particules de diamètre ≤ 100 nm représentent un réel enjeu de filtration (Ounoughene, 2015). ;
 - o **Électrostatiques** ou par **électrofiltres**, qui permettent la séparation gaz/solides grâce à une force électrostatique : des particules chargées par des électrodes émissives passent par un champ électrostatique et sont ensuite collectées par des électrodes réceptrices. Ce dispositif est efficace pour éliminer les particules d'un diamètre inférieur à 5 µm, avec un rendement élevé pour les particules ultrafines (Buonanno et Morawska, 2015). Il existe deux types d'électrofiltres : les humides et les secs.
- **L'épuration des fumées**, selon trois voies possibles : voie sèche, semi-humide ou humide. Ces procédés consistent à éliminer ou réduire la teneur en gaz toxiques mais aussi en particules de combustion. Ils reposent sur le transfert par adsorption du polluant, de la phase gazeuse vers une phase liquide ou solide. Pour la voie sèche par exemple, il s'agit d'injecter dans les fumées soit de la chaux, soit du bicarbonate de soude, sous forme de poudre (Ounoughene, 2015).

- Ensuite s'appliquent des **traitements pour les dioxines et furanes**, par adsorption sur charbon actif par exemple ou par réduction sélective catalytique, ou **encore le traitement des oxydes d'azote**, par réduction sélective, soit catalytique, soit non catalytique.

Le fait que des NM soient émis dans l'atmosphère dépend donc de l'efficacité des traitements combinés vis-à-vis de particules de taille nanométrique présentes dans les fumées de combustion (Roes *et al.*, 2012).

Malgré des transferts vers la phase gazeuse relativement bas pour les NM dit « primaires » (cf. la sous-partie précédente), la formation de NM « secondaires » dans les fumées ne peut être exclue (Part *et al.*, 2018). Elle peut être occasionnée, au cours de la combustion, par une suite de réactions physiques (volatilisation, sublimation, etc.), une recombinaison supplémentaire ou encore des processus de transformation chimique (formation de suie, etc.). À titre d'exemple, Jones et Harrison (2016) proposent une étude bibliographique concernant 17 incinérateurs et qui se propose de recenser les caractéristiques des installations mais aussi la concentration en masse et en nombre des NP décelées (cf. Tableau 52). Il ne s'agit pas toujours forcément de NMM, raison pour laquelle certaines de ces études ne sont pas citées ailleurs dans le chapitre.

Tableau 53. Conditions opératoires, système d'échantillonnage, mesure du nombre de particules et concentrations en nombre de particules issues des études identifiées par Jones et Harrison (2016)

AUTHOR (lead)	Fuel type	Emission controls	Sampling system	Size range (nm)	Mass concentration emitted (mg m ⁻³)	Number concentration emitted (cm ⁻³)	
						Median (or mean) (cm ⁻³)	1st–3rd quartiles (cm ⁻³)
Buonanno <i>et al.</i> (2009)		SNCR (urea); ESP; sprayA (NaHCO ₃ , AC); FF	ELPI Dekati	30–2000	0.22 (TSP)	1–2 × 10 ⁵	
Buonanno (1) (2011, 2012)	RDF	SNCR; sprayA (CaO, AC, urea); FF	SMPS 3936 CPC 3775	6–800	0.68 (TSP)	3.5 × 10 ²	1.5–5 × 10 ²
Buonanno (2) (2012)	RDF	SNR, sprayA (NaHCO ₃ , AC); FF	SMPS 3936 CPC 3775	6–800	1 (TSP)	1.5 × 10 ²	0.1–1 × 10 ³
Buonanno (3) (2012)	MSW	wet SCR(Ca(OH) ₂ , NaOH soln, NH ₃ soln); FF	SMPS 3936, Grimm, CPC 3775, CPC 5403	5.5–800	2 (TSP)	3 × 10 ³	1–7 × 10 ³
Buonanno (4) (2012)	MSW	Ca(OH) ₂ injection; FF; (NaHCO ₃ , AC, NH ₃ soln); FF	Grimm DMA 55706, CPC 5403 (Grimm)	5.5–350	0.9 (TSP)	6 × 10 ²	0.3–1.2 × 10 ³
Cernuschi (1) (2012)	Urban waste	ESP, dryA (NaHCO ₃ + AC), FF(180–190 °C), SCR(180 °C)	ELPI Dekati	7–2500	n.a.	1.6 × 10 ⁴ [±3.9 × 10 ³]	0.45–3.0 × 10 ⁴
Cernuschi (2) (2012)	urban waste	SCR(250 °C), drA (lime + AC), FF(130–140 °C)	ELPI Dekati	7–2500	n.a.	7.9 × 10 ³ [±2.5 × 10 ³]	0.2–1.6 × 10 ⁴
Cernuschi (3) (2012)	urban waste	Quencher, dryA (Sorbalit + AC), FF(150 °C), WA (water + NaOH sol), SCR(250 °C)	ELPI Dekati	7–2500	n.a.	7.8 × 10 ⁴ [±1.4 × 10 ⁴]	0.48–1.3 × 10 ⁵
Cernuschi (4) (2012)	urban waste	SNCR(water + urea post comb), dryA (sodium bicarbonate + AC), FF, wetA sprayAA; FF, acid/basic wet scrubber; wet ESP	ELPI Dekati	7–2500	n.a.	5.7 × 10 ⁵ [±2.9 × 10 ⁵]	5.5–31 × 10 ⁵
Maguhn <i>et al.</i> (2003)	MSW	lime, FF, WS	SMPS 3071/3022 and APS 3310, SMPS 3071/3010	17–30,000	n.a.	1.8 × 10 ⁵ (from Fig 8a)	6.9 × 10 ⁴
Zeuthen <i>et al.</i> (2007)	MSW	lime, FF, WS	SMPS 3071/3010	14–800	n.a.	6.9 × 10 ⁴	
Wilen <i>et al.</i> (2007)	waste	AC, lime, FF	ELPI, TEOM	–	0.2–0.7 (TSP)	approx 2 × 10 ⁴	
FORCE (WTE2) (2009)	waste	SNCR, semi-dry CaO, AC, FF	ELPI	7–2500	2.2 (PM2.5)	1.7 × 10 ⁴	
FORCE (WTE3) (2009)	waste	SNCR, ESP, Scrubber + CaO, CaO + AC, FF	ELPI	7–2500	0.02 (PM2.5)	5.9 × 10 ¹	
Ozgen (1) (2012)	waste	dry technology for particulate	ELPI	7–2500	n.a.	1.1–1.7 × 10 ⁴	
Ozgen (2) (2012)	waste	dry technology for particulate	ELPI	7–2500	n.a.	5–8 × 10 ³	
Ozgen (3) (2012)	waste	Dry/wet technology for particulate	ELPI	7–2500	n.a.	4–8 × 10 ⁴	

Abréviations : A - absorption; AC - activated carbon; APS - aerodynamic particle sizer; CPC - condensation particle counter; DMA - differential mobility analyser; ELPI - electrical low pressure impactor; ESP - electrostatic precipitator; FBR - fluidised bed; CFBR - circulating fluidised bed; FF - fabric filter; MG - moving grate; MSW - municipal solid waste; PM2.5 - particulate matter less than 2.5 mm aerodynamic diameter; RDF - refuse derived fuel; RG - rotating grate; SMPS - scanning mobility particle sizer; S(N)CR - selective (non-)catalytic reduction; TEOM - tapered element oscillating microbalance; TSP - total suspended particulate.

En France, les techniques les plus utilisées sont le filtre à manche et le précipitateur électrostatique (électrofiltre). Il s'agit aussi des techniques les plus documentées dans la bibliographie sur le sujet, raison pour laquelle seules ces techniques sont développées ci-dessous. Les techniques de dépoussiérage humide (Venturi) ou mécaniques (cyclones) sont en effet jugées par plusieurs auteurs comme étant inefficaces face aux NM (Holder *et al.*, 2013 ; Vejerano *et al.*, 2014). Dans le cas des Venturi, Holder *et al.* (2013) précisent une efficacité de 5 % pour des particules de diamètre d'environ 100 nm.

Filtres à manche

Le fonctionnement du filtre à manche repose sur un principe simple : le passage des fumées de combustion au travers d'un système de « membranes » poreuses (*medium* filtrant constitué de matériaux de diverses natures, tissés ou non : fibre de verre, métal, fibre synthétique, cellulose...), qui filtre les particules en fonction de leur taille. Ces dernières sont donc capturées par le *medium* et le gaz épuré traverse le filtre. Des sorbants sont injectés pour permettre d'éliminer des composés spécifiques (gaz acides, dioxines/furannes) tout en renforçant l'efficacité de la filtration (Prevot *et al.*, 2015)

Forster *et al.* (2016) se sont intéressés au devenir des NMM dans les flux de gaz de combustion traités par des filtres à manches. Plus précisément, ils sont penchés sur les effets des gâteaux de filtration sur l'efficacité des filtres à manche. Il s'agit là de travaux relativement innovants sur le sujet. Les travaux précédents s'étaient plutôt attardés sur le rôle des fibres dans l'efficacité de la filtration ainsi que sur les méthodes de mesure de cette efficacité (Buonanno *et al.*, 2012 ; Buha *et al.*, 2013 ; Wang et Tronville, 2014). Forster *et al.* (2016) se sont quant à eux penchés sur d'autres paramètres : l'épaisseur du gâteau de filtration, la vitesse frontale et la température des gaz de combustion.

Ils ont construit un modèle qui a permis de montrer qu'en fonction de la taille des particules et dans certains cas, près de 80 % des NM sont piégés dans les cendres volantes avant d'atteindre le système de filtres. Ils expliquent le mécanisme à l'œuvre : les NM formés lors de l'incinération des déchets sont transportés vers les filtres à manche par le gaz de combustion contenant des particules de cendres volantes. Le tout est refroidi et les NM subissent des collisions browniennes, ce qui entraîne une adhérence aux particules de cendres volantes ainsi qu'une auto-agrégation des NM. Les auteurs utilisent le terme « *scavenging* » pour décrire l'adhérence, autrement dit un piégeage des NM au sein des particules de cendres volantes (Forster *et al.*, 2016), particulièrement efficace pour les particules de diamètre inférieur à 5 nm (Holder *et al.*, 2013). Ceci contribue à l'efficacité de filtration du milieu filtrant vis-à-vis des NM piégés : la présence de particules de cendres volantes plus grosses crée un gâteau de filtration qui grossit et augmente ainsi l'efficacité de filtration. Cette efficacité avait déjà été constatée par Buonanno *et al.* (2012) sur les émissions de 5 incinérateurs³⁹. Néanmoins, le gâteau de filtration entraîne également une augmentation de la perte de charge à travers le filtre, ce qui oblige à le retirer régulièrement grâce à un jet de gaz pulsé. Les auteurs précisent qu'une perte de charge de 500 Pa à travers le filtre est suffisante pour s'assurer que toutes les NP sont efficacement filtrées. La différence de pression de 500 Pa à travers le filtre assure un gâteau de filtration relativement épais qui contribue à améliorer l'efficacité du filtre (Forster *et al.*, 2016).

Enfin, le piégeage est en concurrence avec l'auto-agrégation des NM (les NP s'agrègent entre elles ce qui augmente leur taille mais réduit les interactions avec les cendres volantes). La modélisation du processus indique que pour des concentrations très élevées de NP, l'auto-agrégation est dominante et seulement 10 à 20 % en masse des NP sont éliminées par le processus de piégeage des particules de cendres volantes. Cependant, pour des concentrations plus faibles en NP, le piégeage peut être un mécanisme efficace d'élimination (Forster *et al.*, 2016). Pour éviter l'auto-agrégation, l'injection d'additifs utilisés lors du nettoyage des gaz de combustion a été proposée, ce qui induit la dilution de la concentration de NM (Part *et al.*, 2018). Enfin, Forster *et al.* (2016) supposent que le piégeage ne dépend pas seulement de la taille et de la concentration des NM et des cendres volantes, mais aussi des conditions expérimentales. L'étendue du piégeage dépend des différences de taille entre les

³⁹ Les auteurs ont constaté que les émissions de particules étaient les plus élevées pendant l'élimination du gâteau de filtration. Cependant, même pendant cette procédure technique, l'efficacité de filtration des particules à l'échelle nanométrique était de 99,9 % (Buonanno *et al.*, 2012).

particules qui entrent en collision ainsi que du régime de transfert de masse dans lequel les collisions se produisent (Forster *et al.*, 2016).

Reprenant de manière synthétique les trois paramètres étudiés par Forster *et al.* (2016) :

- L'efficacité de filtration augmente considérablement avec l'épaisseur du gâteau de filtration ;
- Pour la vitesse frontale la plus basse étudiée, l'efficacité de filtration se situe dans une fourchette de 99,8 à 100 % alors que pour la vitesse la plus élevée, l'efficacité est plutôt comprise entre 98,4 et 100 %. Pour les NP, une augmentation de la vitesse frontale a tendance à réduire l'efficacité de la filtration : le temps de résidence des particules dans le filtre diminue ainsi que les possibilités de piégeage ;
- L'augmentation de la température améliore la mobilité des NP, conduisant à un phénomène de piégeage amélioré : la meilleure efficacité de filtration est atteinte à des températures plus élevées (à température ambiante, l'efficacité se situe entre 93 et 100 % alors qu'elle est de 95 à 100 % pour une température de 200°C).

De nombreux autres auteurs rapportent aussi une efficacité élevée pour les filtres à manche (Lind *et al.*, 2007 ; Roes *et al.*, 2012 ; Vejerano *et al.*, 2014 ; Johnson, 2016 ; Jones et Harrison, 2016). Roes *et al.* (2012) ont testé les filtres HEPA (*high efficiency particulate air*) : l'efficacité de filtration est estimée à environ 99 % pour les particules entre 0,1 µm et 5 µm. Johnson (2016) mentionne une efficacité de 99,8 % pour la filtration de particules ultrafines dans un filtre à manche seul. Couplé à d'autres techniques, cette efficacité est jugée supérieure à 99,9 %.

Focus sur les résultats de NanoFlueGas (Prevot *et al.*, 2015) :

Ce projet s'est intéressé aux émissions brutes produites par les déchets en phase de combustion, avant épuration, grâce à un premier pilote expérimental de combustion et un second de filtration. Pour ce dernier, un filtre à manche en PolyTétraFluoroÉthylène (PTFE) a été utilisé sur un aérosol doté des mêmes caractéristiques que celui produit lors de l'incinération du déchet « Carbone » (cf. 2.5.1.1). Dans les meilleures conditions, il semble que ce procédé parvienne à retenir plus de 96 % en nombre des NP de carbone émises dans les fumées brutes.

Les recherches menées dans le cadre de NanoFlueGas soulignent l'efficacité des filtres à manches comme système de traitement des émissions brutes contenant des aérosols nanostructurés et rajoutent que l'analyse du rapport coût-bénéfice de l'utilisation de ce système s'avère favorable. En revanche, les auteurs rappellent que le procédé de filtration assisté par injection de sorbants n'est pas représentatif du dispositif de traitement entier mis en place sur chaque incinérateur. Des recherches complémentaires sont nécessaires dans le cadre d'une stratégie de nano sécurité plus globale.

Roes *et al.* (2012), se sont aussi intéressés à la problématique des installations plus anciennes dont les équipements ne permettent pas de telles efficacités en termes de filtration. Ils citent notamment une étude du NIOSH (*National Institute for Occupational Safety and Health*) qui précise une efficacité d'élimination pour des particules entre 0,2 et 0,3 µm significativement réduite (efficacité d'environ 50 %). Ils mentionnent aussi une publication de la Commission Européenne (CE, 2006) qui affirme que pour des tailles de particules inférieures à 0,1 µm, l'efficacité des filtres est réduite de manière significative, sans pour autant préciser de valeurs. Au-delà des dispositifs anciens et peu efficaces, Jones et Harrison (2016) rappellent qu'il peut aussi exister des difficultés à mesurer de très petites quantités de particules aux diamètres d'environ 0,04 µm et inférieurs. Ces difficultés avaient déjà été mentionnées par Lind *et al.* (2007).

Enfin, une étude mentionne le lavage des fumées avec de l'acide qui peut avoir lieu lors de l'épuration des fumées par voie humide (technique couplée parfois au filtrage avec un filtre à manche). He *et al.* (2017) mentionnent le fait que l'acide puisse affecter le revêtement du nano-TiO₂, mais sans pour autant le dissoudre.

Précipitateurs électrostatiques

Les précipitateurs électrostatiques ou électrofiltres sont constitués d'électrodes réceptrices (sous forme de plaques) disposées verticalement, entre lesquelles se trouvent des fils tendus qui jouent le rôle d'électrodes émissives, alimentés électriquement. Les particules contenues dans le gaz parcourent le filtre et sont ionisées par les électrons formés près de l'électrode émissive. Sous l'effet du champ électrique, les particules chargées migrent vers les plaques réceptrices et y adhèrent, formant ainsi une couche de particules. Il existe deux types d'électrofiltres dont les caractéristiques sont précisées par l'ADEME (2017) :

- Les **humides** : adapté pour les métaux ou poussières explosives, cette technique assure une meilleure conductibilité des gaz en ambiance humide ainsi qu'une surface de captation supérieure. Toutefois, elle nécessite un traitement des eaux en aval pour garantir le piégeage des poussières dans une solution.
- Les **secs** : moins sujets à l'usure, ce type de filtres ne nécessite pas de grands frais d'entretiens. Il permet aussi de travailler à des températures élevées. L'électrofiltre sec est recommandé pour la captation de polluants gazeux mais est peut-être moins adapté pour certains types de poussières, notamment les poussières très fines puisqu'il n'y a pas d'effet « gâteau ». Enfin, cette technique est sensible aux variations de débit et de teneur en poussières.

Les précipitateurs électrostatiques ont une efficacité qui dépend de la taille des particules, leur composition mais également du système de frappe mécanique utilisé pour enlever les particules recueillies sur les plaques du précipitateur. La quantité et la taille des particules qui sont libérées dépendent de la fréquence de frappe, certains régimes libérant préférentiellement des particules de plus petite taille (Holder *et al.*, 2013). Enfin, les caractéristiques de chaque NMM font en sorte que les résultats obtenus en termes d'efficacité soient difficilement généralisables : alors qu'elle joue sur la manière dont fonctionne l'électrofiltre, la composition des NP reste l'élément le plus difficile à maîtriser puisqu'elle peut varier selon le type de combustible et d'incinérateur (Holder *et al.*, 2013).

Les travaux de Vejerano *et al.* (2014) sont assez complets en ce qui concerne l'analyse de l'efficacité de plusieurs systèmes de filtration. Leur étude se base sur des particules de diamètre 300-400 nm : ils considèrent qu'il s'agit de la taille moyenne des particules observées mais aussi de la taille la plus difficile à traiter, représentant ainsi le pire scénario⁴⁰. Ils s'intéressent à des précipitateurs électrostatiques, à des électrofiltres humides ainsi qu'à des filtres à manche. Les émissions de NM provenant d'un incinérateur équipé d'un filtre à manche devraient se situer entre $2,3 \times 10^{-5}$ mg. g⁻¹ et $1,8 \times 10^{-1}$ mg. g⁻¹ (cf. Tableau 53). Ces facteurs d'émission sont inférieurs à ceux obtenus pour un incinérateur équipé d'un précipitateur électrostatique ou d'un électrofiltre humide. Les auteurs estiment qu'une UIOM, d'une capacité de 100 T/jour et équipée d'un précipitateur électrostatique, émettrait 0,13 à 1,5 kg/an de NM (en supposant que 13 % des déchets incinérés contiennent 0,1 % en poids de NM). Dans le cas improbable où 100 % des déchets contiendraient 0,1 % en poids de NM, les facteurs d'émission seraient de 1 à 12 kg/an. Vejerano *et al.* (2014) concluent que, pour les types de NM et le type de déchets considérés⁴¹, la quantité émise dans l'atmosphère par les incinérateurs équipés de dispositifs antipollution représente seulement 0,021 % à 0,25 % de l'apport annuel de NM entrant dans la filière.

⁴⁰ Les auteurs précisent que cette fourchette de diamètres englobe à la fois les NMM et les NP générées par l'incinération des déchets (Vejerano *et al.*, 2014).

⁴¹ Les auteurs précisent que ces valeurs sont spécifiques à la Suisse et que des variations peuvent exister en fonction du type de déchets et de la fraction nanométrique qu'ils contiennent (Vejerano *et al.*, 2014).

Tableau 54. Facteurs d'émission de NM émis dans les gaz de combustion d'un incinérateur, en fonction du dispositif de traitement.

NMM (mg/g)	Précipitateur électrostatique			Filtre à manche			Électrofiltre humide		
	0,1% en poids	1% en poids	10% en poids	0,1% en poids	1% en poids	10% en poids	0,1% en poids	1% en poids	10% en poids
Ag	10	0,65	0,22	0,021	0,0013	0,00044	6,3	0,39	0,12
NiO	12	-	0	0,024	-	-	7,2	-	-
TiO₂	0,95	0,022	0,018	0,0019	0,000044	0,000035	0,057	0,013	0,01
CeO₂	-	-	0,012	-	-	0,000023	-	-	-
C₆₀	-	90	34	-	0,18	0,068	-	54	20
Fe₂O₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CdSe QD	3,3	2,8	0,02	0,0066	0,0056	0,000040	2,0	1,7	0,012

De nombreux autres exemples plus anciens existent quant à l'efficacité des précipitateurs électrostatiques : Roes *et al.* (2012) rapportent le fait que les précipitateurs électrostatiques sont capables de recueillir pratiquement toutes les particules de taille supérieure à 3-10 μm (3000-10,000 nm). Dans le cas d'un four à grille incinérant de la biomasse, Holder *et al.* (2013) reprennent les résultats d'autres auteurs⁴² qui observent une efficacité d'élimination de 96 % pour les particules de 30 à 100 nm et une efficacité de 50 % pour les particules de 300 à 600 nm. Sur le même type d'incinérateurs de biomasse, Bologna *et al.* (2012 ; cité par Jones et Harrison, 2016) ont trouvé une efficacité comprise entre 82 % et 87 %. À partir d'une synthèse d'autres travaux, Holder *et al.* (2013) précisent une efficacité de 70 % pour des particules de diamètre 80 nm, dans le cas où seuls les aérosols étaient chargés alors que l'efficacité atteint près de 100 % dans le cas où les aérosols et les particules sont chargés de manière opposée. Jones et Harrison (2016) citent les travaux de Huang et Chen (2002) qui confirment une diminution drastique de l'efficacité pour des diamètres de particules compris entre 20 et 50 nm, dû à la manière dont ces particules sont chargées. Jones et Harrison (2016) rappellent toutefois que ces tests sont moins pertinents dans le cadre d'incinérateurs modernes équipés de filtres à manche.

Enfin, Sotiriou (2016) considère que les électrofiltres humides sont assez efficaces pour l'élimination de NP alors que Johnson (2016) les trouve moins efficaces. Basés sur les travaux de Bologna *et al.* (2009), Roes *et al.* (2012) rapportent une efficacité de 65 % pour des diamètres de 100 nm et moins de 50 % pour des particules de diamètre inférieur à 50 nm.

2.5.2.4 Comportement de certains NMM lors du traitement des résidus d'épuration des fumées

Les REFIO et les REFIDI sont composés en général de cendres volantes, de résidus de neutralisation des fumées et de gâteaux de filtration des eaux de lavage des fumées. Techniquement, les cendres sous chaudière n'en font pas partie mais elles sont souvent traitées de pair avec les résidus d'épuration des fumées.

Une enquête menée en 2012 par AMORCE auprès de 77 exploitants d'UIOM, a révélé que le traitement le plus couramment utilisé était l'enfouissement dans une installation stockage de déchets

⁴² L'expérience est décrite dans la publication suivante : Strand M., Pagels J., Szpila A., Gudmundsson A., Swietlicki E., Bohgard M., Sanati M. (2002) Fly ash penetration through electrostatic precipitator and flue gas condenser in a 6MW biomass fired boiler, *Energy Fuels*, 16(6), pp. 1499-1506.

dangereux (ISDD) : 58 % avec stabilisation avant stockage et 12 % sans stabilisation. 22 % des REFION étaient envoyés dans des mines de sel en Allemagne et les 8 % restants sont traités par divers procédés physico-chimiques visant l'extraction du sel des REFION. Ce mode de valorisation permet d'obtenir une saumure purifiée, réutilisée dans des procédés industriels et une fraction concentrée en polluants orientée vers des ISDD.

Généralement, les REFION subissent une stabilisation de manière à remplir les conditions définies par l'arrêté du 30 décembre 2002 pour le stockage des REFION en ISDD. Cette stabilisation permet de modifier les propriétés physiques des REFION, de limiter la solubilité et la mobilité des polluants et de réduire la perméabilité des déchets obtenus. Plusieurs techniques de stabilisation existent :

- La **solidification** est une technique visant à donner aux déchets une certaine structure physique à partir de réactifs liants tels que le ciment, la chaux, le bitume/l'asphalte, la paraffine ou le polyéthylène (Roes *et al.*, 2012).
- La **fixation chimique** est une technique qui consiste à immobiliser les polluants dans une matrice (insolubilisation de cations sous forme de silicates, formation d'aluminates, complexation d'ions...).
- La **fixation physique par enrobage ou encapsulation** (micro ou macro), est une technique qui consiste à enfermer/piéger les composants polluants.
- La **vitrification** est un principe consistant en une rétention physico-chimique des polluants d'un déchet dans une matrice vitreuse, obtenue par un traitement à haute température, généralement au-dessus de 1 400°C (Roes *et al.*, 2012 ; Ounoughene, 2015).

Buha *et al.* (2014) ont étudié cinq installations d'incinération de déchets en Suisse, équipées de précipitateurs électrostatiques ou de filtres à manches, de manière à proposer une caractérisation détaillée de la fraction nanométrique présente dans les cendres volantes. Leurs travaux ont permis de calculer le pourcentage de particules inférieures à 100 nm : le pourcentage en termes de masse le plus élevé était d'environ 0,07 %, alors que le pourcentage en termes de nombre était de l'ordre de 4,8 % à 22 %, démontrant que les NM peuvent constituer une part considérable des particules présentes au sein des cendres volantes. Buha *et al.* (2014) ont aussi observé de nombreuses particules agrégées, démontrant ainsi que les NM peuvent former des agrégats au sein du processus de combustion. Comme précisé plus haut, Vejerano *et al.* (2014) confirment ce constat pour certains NM (TiO₂, CeO₂ et Fe₂O₃) alors que le nano-Ag et le nano-NiO ne présentent pas un tel comportement.

Vejerano *et al.* (2014) rappellent que les cendres constituent le plus grand flux de NM provenant de l'incinération et qu'il convient pour cela de les traiter avec attention lors de leur transfert vers les ISDD. À partir du scénario décrit dans leur recherche, ils estiment que l'apport de NM aux ISDD varie entre 70 et 2 900 kg/an et entre 550 et 22 000 kg/an selon le fait que 13 % ou 100 % des déchets respectivement, contiennent 0,1 % de NM (en poids).

Enfin, Massari *et al.* (2014) ont réalisé des tests concernant la vitrification et le potentiel de lixiviation existant pour le nano-TiO₂ (parmi les NM qui se retrouvent le plus dans les cendres). La vitrification classique des cendres a été réalisée de manière à tester l'immobilisation du TiO₂ et les rendre inertes : elle est obtenue après mélange avec du verre calcin et feldspathique inerte sujet à un traitement thermal à 1350°C pendant 3 h dans un four électrique. Les tests de lixiviation (effectués selon la méthode décrite dans la norme de l'UNI EN 12457-2 : 2002⁴³) ont mis en évidence une très faible libération de Ti. La concentration de Ti mesurée dans les lixiviats était inférieure à la limite de détection (<0,02 mg/L), en sachant que les cendres vitrifiées contenaient 35% en poids de nano-TiO₂. Leurs résultats suggèrent ainsi que le Ti est fortement immobilisé dans la matrice vitreuse.

⁴³ Il s'agit de la norme suivante : *Caractérisation des déchets - Lixiviation - Essai de conformité du lixiviat des déchets granulaires et des boues - Partie 2 : Essai discontinu en une étape à un rapport liquide / solide de 10 l/kg pour les matériaux de taille inférieure à 4 mm (sans ou avec réduction de taille).*

2.5.2.5 Comportement de certains NMM lors du traitement des mâchefers

Le traitement des mâchefers de l'incinération se fait majoritairement par maturation dans le but d'obtenir un produit valorisable en technique routière (remblayage et voiries), ou pouvant se substituer à des granulats naturels de carrière. Les mâchefers restants sont éliminés en installation de stockage de déchets non dangereux (ISDND). Très peu d'études traitent de la présence des NMM dans les mâchefers. Cette partie pourra ainsi être complétée par les dires des experts à ce sujet.

Roes *et al.* (2012) prévoient qu'avec l'accroissement des NM présents dans les déchets, il ne soit pas garanti que les options de traitement appliquées aux mâchefers empêchent réellement le lessivage des NM. Andersen *et al.* (2014) rappellent que les mâchefers contiennent des métaux qui sont triés et recyclés (au Danemark mais c'est le cas aussi en France) et qu'il existe un risque pour les travailleurs en charge de cette tâche. De plus, tout comme Roes *et al.* (2012), ils n'excluent pas qu'il puisse y avoir un relargage par lixiviation potentielle des NM contenus dans les mâchefers restants, notamment quand ils sont utilisés en technique routière ou enfouis.

2.5.3 L'impact des nanomatériaux sur la filière et les traitements mis en œuvre

Cette partie permet, d'une part, de retracer les effets des NMM sur la filière incinération, qu'ils soient positifs ou négatifs et d'autre part, de faire le point sur les meilleures techniques disponibles (MTD), capables de traiter la fraction des NM présents dans la filière tout en limitant les rejets vers les autres filières et l'environnement.

2.5.3.1 Quels effets (positifs ou négatifs) selon le type de NMM

Trois types d'effets sont développés ici : ceux sur la toxicité, sur la combustion (qu'ils servent à l'augmenter ou la retarder) et sur la formation de nouveaux composés dont certains polluants.

Effet sur la toxicité

À partir de leurs travaux de 2014 qui montraient que le type de NMM ainsi que les quantités de NMM injectées pouvaient influencer l'efficacité de la combustion, Vejerano *et al.* (2015) ont entrepris un travail sur la toxicité de ces derniers de manière à répondre à la question suivante : dans quelle mesure l'interaction des NMM et des déchets pendant la combustion pourrait modifier la toxicité des particules générées ? Les résultats de leur étude suggèrent que l'ajout de NMM au flux de déchets d'incinération n'affecte pas significativement le pouvoir oxydant, la cytotoxicité ou la génotoxicité des NP dans les cendres volantes (dans les conditions testées), mis à part un stress oxydatif élevé obtenu avec le nano-Ag, nano-TiO₂ et nano-C₆₀ (Vejerano *et al.*, 2015). Ainsi, l'équipe de chercheurs a conclu que la présence de certains NMM (nano-CeO₂, nano-TiO₂, nano-NiO, nano-Ag et nano-Fe₂O₃) à de faibles concentrations dans le flux de déchets, ne devrait pas exacerber le risque posé par les particules ultrafines qui sont produites par l'incinération (Vejerano *et al.*, 2015).

Lors de la journée de restitution du programme de recherche CIDE, Claire Longuet (2018a) constatait qu'il existe de grands besoins d'évolution métrologique de manière à mieux coordonner les études de toxicité. Concernant plus précisément le projet NanoTox'In, la chercheuse a rappelé qu'il visait à évaluer les profils toxicologiques des différents produits (suies et mâchefers) obtenus au cours de l'incinération de nanocomposites (à base de silice et d'EVA⁴⁴). Après incinération, les NP initiales étaient plus petites que les NP retrouvées dans les suies (de +/- 20 à 40 nm) ; la réponse pro-inflammatoire était beaucoup plus faible qu'avec la silice de départ et la réponse cytotoxique était nulle. Les silices introduites initialement dans le composite étaient peu présentes dans l'aérosol. À l'inverse, l'incinération des nanocomposites contenant de la bohémite et de l'alumine ont produit un aérosol dont la réaction pro-inflammatoire et la réaction cytotoxique étaient très supérieures à celles de l'alumine de départ (Longuet, 2018a). Les auteurs de ces recherches souhaitent à présent évaluer la réponse toxique associée à la présence de NMM dans les mâchefers après combustion. Un projet a été déposé auprès de l'ADEME.

⁴⁴ Matrice thermoplastique de poly(éthylène-co-vinylacétate).

Effet sur la combustion

La présence de NMM peut avoir un effet différent sur la combustion, en fonction du type de NMM dont il s'agit. Les travaux de Holder *et al.* (2013), résumés dans le tableau suivant, en attestent. Les caractéristiques des NMM sont abordées ci-dessous, selon qu'ils catalysent ou inhibent la combustion.

Tableau 55. Comportement attendu de plusieurs NMM courants vis-à-vis de la combustion (Holder *et al.*, 2013)

NMM	Présence sur le marché européen	Effet catalyseur de la combustion	Effet inhibiteur de la combustion
SiO ₂	Forte	-	+
TiO ₂	Forte	-	+
CNT	Moyenne	+	+
CeO ₂	Faible	-	+
Ag	Faible	?	?
Fullerènes	Faible	+	?

Forte > 1000 t/an ; Moyenne < 1000 t/an ; Faible < 100 t/an

Catalyser la combustion

Holder *et al.* (2013) rapportent que des NTC et certains métaux à l'échelle nanométrique tels que le bore, le fer et l'aluminium sont ajoutés aux carburants liquides pour créer des nanofluides avec des caractéristiques de combustion améliorées. À l'issue de leurs travaux bibliographiques, ces auteurs ont constaté que des concentrations élevées de NP d'aluminium ont conduit à la formation d'un agrégat qui s'est enflammé quand la température du liquide de suspension était suffisamment élevée pour faire fondre les NP. Ils rajoutent que la taille des NP était un facteur déterminant pour les caractéristiques de la combustion (Holder *et al.*, 2013) :

- Les NP d'aluminium de 80 nm de diamètre ont formé des agrégats qui ont brûlé une fois le carburant liquide consommé ;
- Les NP de 5 µm de diamètre ont formé un agrégat qui a été oxydé lors d'une micro explosion ;
- Les NP de 25 µm n'ont pas brûlé.

La composition du liquide de suspension était également importante : les NP ont tendance à être éjectées des gouttelette et brûlées à l'extérieur quand un tensioactif était présent (Holder *et al.*, 2013).

Retarder la combustion

À l'opposé des NM précédemment décrits, d'autres NM ont attiré l'attention pour des usages en tant qu'additifs ignifuges pour des polymères (Holder *et al.*, 2013). Les argiles nanométriques sont les plus répandues mais les NTC et certains oxydes métalliques ont également été utilisés. Les NMM doivent être suffisamment dispersés dans le polymère et présent à des concentrations relativement élevées (0,5-2 % en poids) pour fournir des propriétés ignifuges.

Par exemple, l'ajout de NTC aux polymères a augmenté la température d'ignition de 10 %. Holder *et al.* (2013) expliquent que les NM s'accumulent à la surface du polymère formant un réseau dense qui

agit comme une barrière. À partir de leurs travaux au sein du projet NanoFeu, Calogine *et al.* (2009) confirment que les NP ont une influence sur la stabilité thermique des polymères. Pour cela, deux mécanismes sont en jeu :

- Un effet barrière dans les gaz de combustion ;
- Une modification locale de la morphologie du polymère, par la création d'une interphase entre matrice et NM.

Après avoir testé le comportement de trois NMM (silice, alumine et NTC) au sein de deux matrices polymères lors de leur combustion, les chercheurs du projet NanoFeu ont conclu que pour les deux matrices, il n'y a pas eu de changements évidents en termes de température de combustion lors de l'ajout des NMM par rapport à la matrice vierge (Chivas-Joly *et al.*, 2014). Néanmoins, l'ajout de NTC influence fortement la cinétique de libération de chaleur (Chivas-Joly *et al.*, 2014).

Effet sur la présence de nouveaux composants

Au-delà des effets précités, des chercheurs se sont intéressés à la persistance des NMM mais aussi et surtout à la production de polluants liés à la présence de ces mêmes NMM, à l'instar de Holder *et al.* (2013 ; cf. Tableau 55). À l'inverse, certains autres NMM sembleraient pouvoir limiter la production de substances nocives. Il s'agit majoritairement de polychlorodibenzo-p-dioxines (PCDD), de polychlorodibenzo-furanes (PCDF) et d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) qui semblent être affectés par la présence de NMM, selon leurs caractéristiques (Holder *et al.*, 2013 ; Vejerano *et al.*, 2013 ; Vejerano *et al.*, 2014). La fonction de catalyseur de formation et de destruction de polluants est développée ci-dessous.

Tableau 56. Comportement attendu de plusieurs NMM courants vis-à-vis de la production de polluants (Holder *et al.*, 2013)

NMM	Présence sur le marché européen	Persistant dans la zone de combustion	Émission de polluants augmentée
SiO₂	Forte	+	?
TiO₂	Forte	+	+
CNT	Moyenne	+	?
CeO₂	Faible	+	+
Ag	Faible	?	+
Fullerènes	Faible	?	+

Forte > 1000 t/an ; Moyenne < 1000 t/an ; Faible < 100 t/an

Réduire la quantité de polluants présents

L'effet des NMM semble agir sur deux familles de polluants, les HAP et les PCDD/PCDF. Toutefois, cette interaction est susceptible de dépendre de la composition des NM et de leur surface spécifique disponible (Holder *et al.*, 2013).

Yoo et Kwak (2011) ont évalué l'impact de NP de TiO₂ encapsulées dans du polychlorure de vinyle (PVC), comme catalyseur de décomposition de composés chlorés. Le but était de réduire les émissions de dioxines lors de l'incinération de PVC sans traitement approprié et l'hypothèse de départ stipulait que la présence de NP au sein même du matériau PVC augmentait les chances de contact des catalyseurs avec les dioxines. Les émissions de PCDD, PCDF, et polychlorobiphényles (PCB) ont ainsi pu être réduites de 40 à 80 % lors de l'incinération de PVC avec des NP de TiO₂ encapsulées

par rapport à l'incinération de PVC seul. Ceci rejoint les conclusions des travaux de Kim *et al.* (2008) cités par Holder *et al.* (2013), qui précisent que la température de décomposition se situe à 350°C.

Les oxydes métalliques et le C₆₀ ont diminué les émissions de HAP, tout en améliorant l'efficacité de la combustion et cela probablement en raison de leurs propriétés catalytiques intrinsèques (Vejerano *et al.*, 2014 ; Part *et al.*, 2015). La diminution des émissions de HAP avec l'addition d'oxydes métalliques est confirmée par l'utilisation de NP en tant qu'additifs pour les carburants diesel, dans le but d'en réduire émissions : les oxydes métalliques servent de catalyseurs et se comporteraient de la même manière que le nano-CeO₂ (Jung *et al.*, 2005 ; Holder *et al.*, 2013 ; Vejerano *et al.*, 2014). Jung *et al.* (2005) rapportent que l'addition de CeO₂ a entraîné une augmentation spectaculaire du taux d'oxydation de la suie dans le moteur diesel, réduisant la température à laquelle les particules commencent à rétrécir de 250°C. Ainsi, lors de l'incinération de déchets, la diminution des émissions de HAP pourrait être due à la présence d'oxygène, l'état d'oxydation du métal ainsi que les caractéristiques intrinsèques du métal (Vejerano *et al.*, 2014). Toutefois ce n'est pas le cas du nano-Ag, traité plus loin.

Augmenter la quantité de polluants présents

L'incinération de NMM présents dans des déchets peut également promouvoir la formation de polluants organiques en tant que sous-produits indésirables de la combustion (Gressler *et al.*, 2014). En fonction du type de NM, la formation de PCDD et PCDF peut être catalysée (Singh *et al.*, 2017). Font *et al.* (2010) ont étudié la formation de dioxines et de furanes lors de la combustion de PVC en présence de NP de fer, selon deux régimes de température (375 et 850°C). En effet, la présence de composés métalliques comme le fer ou le cuivre est un élément clé dans la formation de PCDD et de PCDF dans la zone de post-combustion des incinérateurs (Halonen *et al.*, 1997 ; Ryan et Altwicker, 2004). Les résultats de cette étude montrent que la présence de NP de fer favorise fortement la formation chlorobenzènes, chlorophénols et de PCDD et PCDF lors de la combustion à 375°C, alors que l'impact n'est pas clair pour des températures plus élevées (850°C). Ceci peut être expliqué par une fonction duale des particules de fer : synthèse/chlorination de composés aromatiques du fait de la présence de chlorures de fer à des faibles températures et réaction de craking/oxydation à plus haute température, pour lesquelles le fer est présent à l'état oxydé.

Concernant la production de HAP les études diffèrent et les plus récentes tendent à contredire les premiers résultats obtenus :

- Les études de Holder *et al.* (2012) et Vejerano *et al.* (2013, 2014) montrent que le nano-Ag est parmi les seuls métaux à provoquer l'augmentation de la formation de HAP. Ceci peut être dû à un cycle redox entre Ag⁰ et Ag⁺, moins favorable par rapport à d'autres oxydes métalliques sous forme nanométrique. De plus, l'oxydation de l'argent a consommé une partie de l'oxygène disponible pour la combustion, ce qui a affecté l'efficacité de cette dernière (Vejerano *et al.*, 2014). Enfin, le nano-Ag ne semble pas avoir affecté la production de PCDD, en revanche les émissions de PCDF ont augmenté en présence de ce NMM (Vejerano *et al.*, 2013). La toxicité mesurée était principalement attribuable au 2,3,4,7,8-pentachlorodibenzofurane (Vejerano *et al.*, 2013). Les points quantiques (*quantum dots*) peuvent aussi provoquer la formation d'émissions de HAP dû à leur taille (< 10 nm) et leurs propriétés spécifiques (Vejerano *et al.*, 2013 ; Part *et al.*, 2015).
- À l'inverse des résultats précédents, Singh *et al.* (2017) ont découvert que la présence de NMM, carbonés (NTC, noir de carbone, pigments organiques) et inorganiques (Fe₂O₃, TiO₂) dans les thermoplastiques, augmente significativement la concentration totale de HAP, mais surtout de ceux possédant un poids moléculaire élevé (possédant 4-6 anneaux), particulièrement plus toxiques que ceux possédant un poids moléculaire plus bas (2-3 anneaux). Cette étude a démontré la formation accrue d'HAP (4-6 anneaux) en présence de NMM (NTC et TiO₂), ce qui implique que la présence de ces NMM favorise la conversion des HAP de bas poids moléculaire vers ceux de haut poids moléculaire. Singh *et al.* (2017) citent aussi :
 - o Wey *et al.* (1998) qui ont rapporté que la présence de métaux lourds comme le plomb (Pb) et le chrome (Cr) dans les cendres volantes d'un incinérateur peut catalyser la formation de HAP à anneaux multiples (4-6 anneaux) ;

- L'étude de Yan *et al.* (2004) qui a révélé que l'addition d'additifs de cuivre et d'oxyde de cuivre au charbon peut favoriser la formation de HAP à cycles multiples.

Singh *et al.* (2017) démontrent ainsi qu'en plus de de la matrice, il importe de prendre en compte le type de NMM dans l'appréhension globale des particules émises. Ils admettent ainsi que leurs résultats peuvent ne pas être généralisables à d'autres NMM et que plus d'études sont nécessaires.

2.5.3.2 Prise en compte de la spécificité NMM dans le choix des meilleures techniques disponibles

Le document de référence sur l'incinération actuellement en cours d'utilisation date de 2006 (CE, 2006) et ne prend pas en compte les NMM pour le choix des meilleures techniques disponibles (MTD). Si une nouvelle version est prévue pour 2009, il importe d'y voir figurer cette problématique centrale. En effet, les normes et techniques décrites dans ce BREF doivent être revues sous l'angle de leur efficacité à éliminer les NMM. La question doit être posée notamment au niveau des mâchefers : l'utilisation de ces derniers, pour lesquels la présence de nanoparticules n'est à l'heure actuelle pas précisée, pourrait induire leur dispersion (Longuet, 2018b).

Dans la mesure où il n'existe pas de filière spécifique de traitement des déchets contenant des NMM, les filières d'incinération actuelles se doivent d'y faire face et par conséquent, les dispositifs de traitement actuellement disponibles. Toutefois, l'application des MTD est complexe dans le cas des incinérateurs, en raison de la grande diversité d'installations, de déchets incinérés, de conditions climatiques, etc. (OCDE, 2016). En outre, tous les paramètres de l'incinération comme la température, le temps de séjour ou le taux d'oxygène doivent être pris en compte pour assurer un niveau élevé d'élimination des NMM.

Les techniques existantes précitées montrent que deux procédés de filtration des fumées sont disponibles et pertinents vis-à-vis des NMM : le filtre à manche (désigné comme MTD) et le précipitateur électrostatique. Par ailleurs, les résultats de plusieurs études ciblant la capture des NP par un filtre à manche concluent également à un bon niveau d'efficacité (Holder *et al.*, 2013). D'après les études disponibles, on peut supposer que si une usine est équipée d'un dispositif de traitement des gaz de combustion appliquant les meilleures techniques disponibles (MTD) actuelles, la majorité des NMM seront captés par ce dispositif. En ce qui concerne les résidus d'épuration des fumées et les mâchefers, beaucoup moins d'informations existent, ce qui implique la réalisation d'études plus poussées pour garantir des techniques capables d'éliminer les NMM et limiter les risques sanitaires et pour l'environnement.

2.5.4 Bilan sur les axes de recherche actuels et futurs

Un bilan des recherches actuelles sur le devenir des NMM au sein de la filière incinération est proposé ici. Une liste de questionnements soulevés par ces mêmes études est aussi présentée.

Récapitulatif concernant le devenir des NMM au sein de la filière incinération

Synthèse de quelques études pertinentes

L'incinération offre une issue pour le traitement des nanodéchets, même si les mécanismes de captage, transformation et relargage sont encore à l'étude (Walsler et Gottschalk, 2014). Les recherches menées jusqu'à présent offrent de nombreuses pistes de réflexion mais se basent encore souvent sur des modèles ou des études en laboratoire, ne ciblant que certains types de NMM.

Le devenir des NM entrants dans la filière incinération est une question assez vaste dont les divers points sont traités au fur et à mesure par les chercheurs à la pointe sur le sujet. Les études de ces dernières années sont retracées dans le tableau suivant : toutes soulignent le fait que, malgré les recherches réalisées, de nouvelles investigations sont nécessaires pour faire progresser la problématique de l'incinération de déchets contenant des NMM.

Tableau 57. Quelques études pertinentes dans la compréhension du comportement des NM au sein de la filière incinération (non-exhaustif ; adapté de Ounoughene, 2015)

Référence	Titre de l'étude	Type d'étude	NMM étudiés	Dispositifs expérimentaux	Résultats marquants
Walser <i>et al.</i> , 2012	Persistence of engineered nanoparticles in a municipal solid waste incineration plant	Echelle réelle : injection de NM à plusieurs endroits de l'unité d'incinération	CeO ₂	ICP-MS	Le NM est retrouvé dans les effluents gazeux et il est filtré efficacement
Chivas-Joly <i>et al.</i> , 2012	Projet Innanodep	Echelle laboratoire, non-respect de la règle des 4T	Nanocomposites	Cône calorimètre modifié, ligne de mesurages gaz et aérosol	Destruction, transformation des NM et répartition fumées/résidus
Stahlmecke <i>et al.</i> , 2012	Investigations on CNT Release from Composite Materials During End of Life	Echelle laboratoire avec double four tubulaire et non-respect de la règle des 4T	Nanotubes de carbone dans une matrice PE, PC et PA	Double four tubulaire, FMPS, analyseurs de gaz	Les NTC sont retrouvés dans les résidus de PC seulement
Roes <i>et al.</i> , 2012	Preliminary evaluation of risks related to waste incineration of polymer nanocomposite	Discussion de scénarios	Nanocomposites	-	Plusieurs scénarios possibles selon la nature des nanocharges
Holder <i>et al.</i> , 2013	Nanomaterial disposal by incineration	Review	Ag, NiO, TiO ₂ , CeO ₂ , C ₆₀ , Fe ₂ O ₃ , NTC	-	Besoin de recherches complémentaires
Nowack <i>et al.</i> , 2013	Potential release scenarios for carbon nanotubes used in composites, Environment International	Review de scénarii	-	-	Etat des lieux
Derrough <i>et al.</i> , 2013	Behaviour of nanoparticles during high temperature treatment (Incineration type)	Echelle laboratoire, non-respect de la règle des 4T	Sn, Ni, Ag	Four tubulaire, FMPS, CPC	La température de fusion du NM est un paramètre clé
Vejerano <i>et al.</i> , 2013	Emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated dibenzop-dioxins, and dibenzofurans from incineration of nanomaterials	Echelle du laboratoire avec mélange de déchets et non-respect de la règle des 4T	Mélanges papiers, plastiques et NM : Ag, NiO, TiO ₂ , CeO ₂ , C ₆₀ , Fe ₂ O ₃ , QD	Four tubulaire non modifié, analyseurs de HAP et de dioxines	Augmentation de la teneur en HAP dans certains cas
Mueller <i>et al.</i> , 2013	Modeling the flows of engineered nanomaterials during waste handling	Modélisation	TiO ₂ , ZnO, Ag, NTC	Répartition de TiO ₂ , ZnO et Ag entre cendres volantes et cendres résiduelles.	Destruction des NTC
Bouillard <i>et al.</i> , 2013	Nanosafety by design: risks from nanocomposite/nanowaste combustion	Pilote expérimental en laboratoire	Polymère contenant des NTC	DSC, SEM, TEM	Émission de NTC lors de la combustion à basse température du polymère
Vejerano <i>et al.</i> , 2014	Characterization of particle emissions and	Echelle du laboratoire avec mélange de	Mélanges papiers, plastiques et NM :	Four tubulaire non modifié, SMPS, APS, MPS, IR pour	Persistance et répartition dans les fumées et les

Référence	Titre de l'étude	Type d'étude	NMM étudiés	Dispositifs expérimentaux	Résultats marquants
	fate of nanomaterials during incineration	déchets et non-respect de la règle des 4T	Ag, NiO, TiO ₂ , CeO ₂ , C ₆₀ , Fe ₂ O ₃ , QD	CO ₂ , analyseur de HAP, surface spécifique	résidus
Massari et al., 2014	Behavior of TiO ₂ nanoparticles during incineration of solid paint waste: A lab scale test	Echelle du laboratoire avec four électrique à 950°C, non-respect de la règle des 4T	Peinture contenant du TiO ₂	Four électrique, analyseurs de gaz, ICP-MS	NM non détruits retrouvés dans les résidus
Walser et Gottschalk, 2014	Stochastic fate analysis of engineered nanoparticles in incineration plants	Modélisation du devenir de NM	CeO ₂	-	Le modèle établi pour le CeO ₂ peut s'élargir aux autres NM
Le Bihan et al., 2014	Projet Nanofluegas : Caractérisation et réduction des émissions particulaires issues de l'incinération des déchets contenant des NMx manufacturés	Echelle laboratoire, respect de la règle des 4T	Déchets de noir de carbone, peinture avec SiO ₂ et TiO ₂ , silicone avec SiO ₂	Four tubulaire modifié, ligne de mesurages gaz et aérosol	Destruction, transformation du NM et répartition fumées/résidus
Prevot et al., 2015	Nanosécurité : Etudier les émissions des déchets nanostructurés dans les procédés d'incinération. Résultats du projet NanoFlueGas	Pilotes expérimentaux de combustion et de filtration en laboratoire, respect de la règle des 4T	Déchets « carbone », « peinture » et « polymère » - nano-carbone et nano-silice	Four tubulaire, filtre à manche en PTFE	Les filtres à manche retiennent plus de 96 % en nombre de NP de carbone.
Longuet et al., 2016	Fin de vie de matériaux nanocomposites	Review	-	-	Etat des lieux sur les projets français

Abréviations : ICP-MS - Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry ; FMPS - fast mobility particle sizer ; CPC - Condensation particle counter ; DSC - Differential scanning calorimetry ; SEM - Scanning electron microscopy ; TEM - Transmission electron microscopy ; PTFE - PolyTétraFluoroEthylène.

Synthèse des voies possibles pour les NMM au sein de la filière

La Figure 74 récapitule les voies possibles empruntées par les NMM au sein de la filière incinération. Les NMM peuvent être présents dans les déchets sous forme de NP libres (poudre), dispersés dans un liquide, ou incorporés dans une matrice solide. Cet état initial est déterminant dans l'anticipation du comportement du NM, à savoir s'il deviendra un aérosol ou non. Holder *et al.* (2013) formulent ensuite l'hypothèse suivante : les NP contenues dans une matrice solide ou liquide sont plus susceptibles de former des agrégats qui peuvent brûler ou non, en fonction du type de NM mais aussi des conditions locales dans la chambre de combustion. Certaines NP déjà oxydées et possédant un point de fusion élevé (CeO₂) peuvent sortir indemne de la combustion alors que d'autres peuvent être majoritairement détruites (NTC). Toutefois, une combustion complète dépend de la taille de la particule ainsi que de sa présence dans une matrice polymère (les NTC contenus dans une matrice polymère ne sont pas entièrement détruits). Dans la chambre de post-combustion, certaines NP en aérosol qui ont tenu la combustion sont mélangées avec d'autres particules produites à l'intérieur de la zone de combustion : une agrégation de particules peut se produire. De plus, d'autres particules peuvent se condenser sur la NP, en changeant sa composition. Tous ces changements peuvent avoir une incidence sur les traitements des effluents gazeux, liquides ou solides.

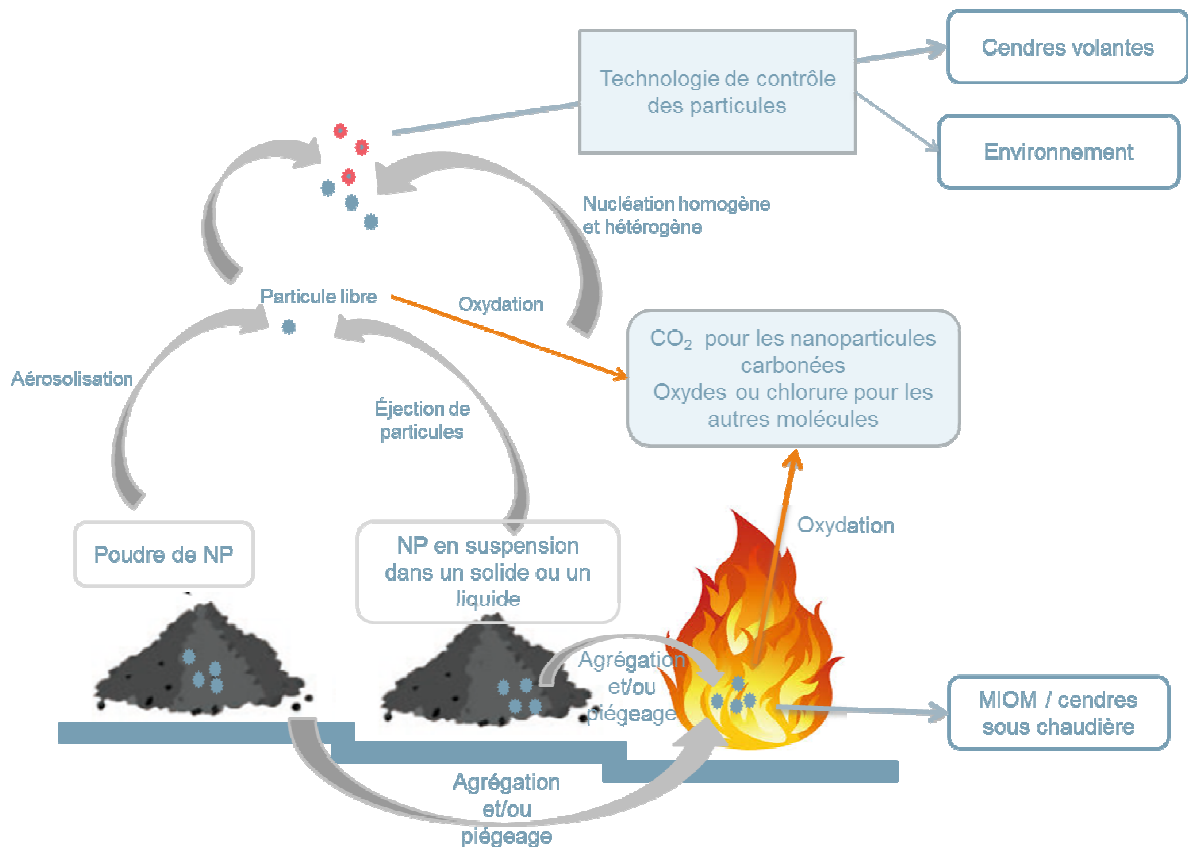


Figure 74. Voies possibles empruntées par les NM au sein de la filière incinération (Holder et al., 2013)

Ainsi, en ce qui concerne le comportement des NMM dans les incinérateurs, les points à retenir sont les suivants (Calogine et al., 2009 ; Chivas-Joly et al., 2012 ; Roes et al., 2012 ; Holder et al., 2013 ; Vejerano et al., 2013 ; Bouillard et al., 2013 ; Gressler et al., 2014 ; Chivas-Joly et al., 2014 ; Prevot et al., 2015 ; Longuet et al., 2016) :

- Dans un four à grille, les NMM peuvent être détruits, convertis en d'autres NM ou rester tels quels si de nature inerte.
- Pour les NMM présentant au moins une dimension inférieure à 100 nm et les autres de l'ordre de 100 nm ou plus, l'efficacité de rétention des dispositifs de filtration des fumées est la plus élevée.
- Pour les NMM inférieurs à 100 nm, l'efficacité de l'élimination est réduite mais reste toutefois très intéressante. Des recherches supplémentaires sont cependant nécessaires pour déterminer les conditions exactes de l'élimination des différents types de NMM existants ainsi que le pourcentage de rétention associé, selon le comportement du NM.
- Les NMM peuvent potentiellement avoir un impact sur la production ou la destruction de polluants jugés dangereux (HAP, dioxines et furanes). Les études ne concordent pas forcément sur l'effet de chaque NM, par conséquent, des études complémentaires sont nécessaires.
- Les NMM éliminés peuvent aussi se retrouver dans les effluents solides et il n'existe pas encore assez d'études sur le sujet : à titre d'exemple, la lixiviation des MIOM contenant des NMM lors de leur valorisation en technique routière mériterait qu'on s'y attarde.

Évaluation du risque associé à la présence de NMM dans la filière incinération

À titre indicatif, les éléments présentés jusqu'à présent dans ce chapitre sont repris par Roes *et al.* (2012) dans leur évaluation du risque associé aux NMM dans la filière incinération. L'arbre de décision proposé reste d'actualité (cf. Figure 75) : il a été repris par Ounoughene dans ses travaux de thèse, datant de 2015. Il peut permettre notamment aux chercheurs mais aussi aux exploitants d'incinérateurs, d'évaluer la part de risque associée à la présence de NMM lors de l'incinération de déchets en contenant.

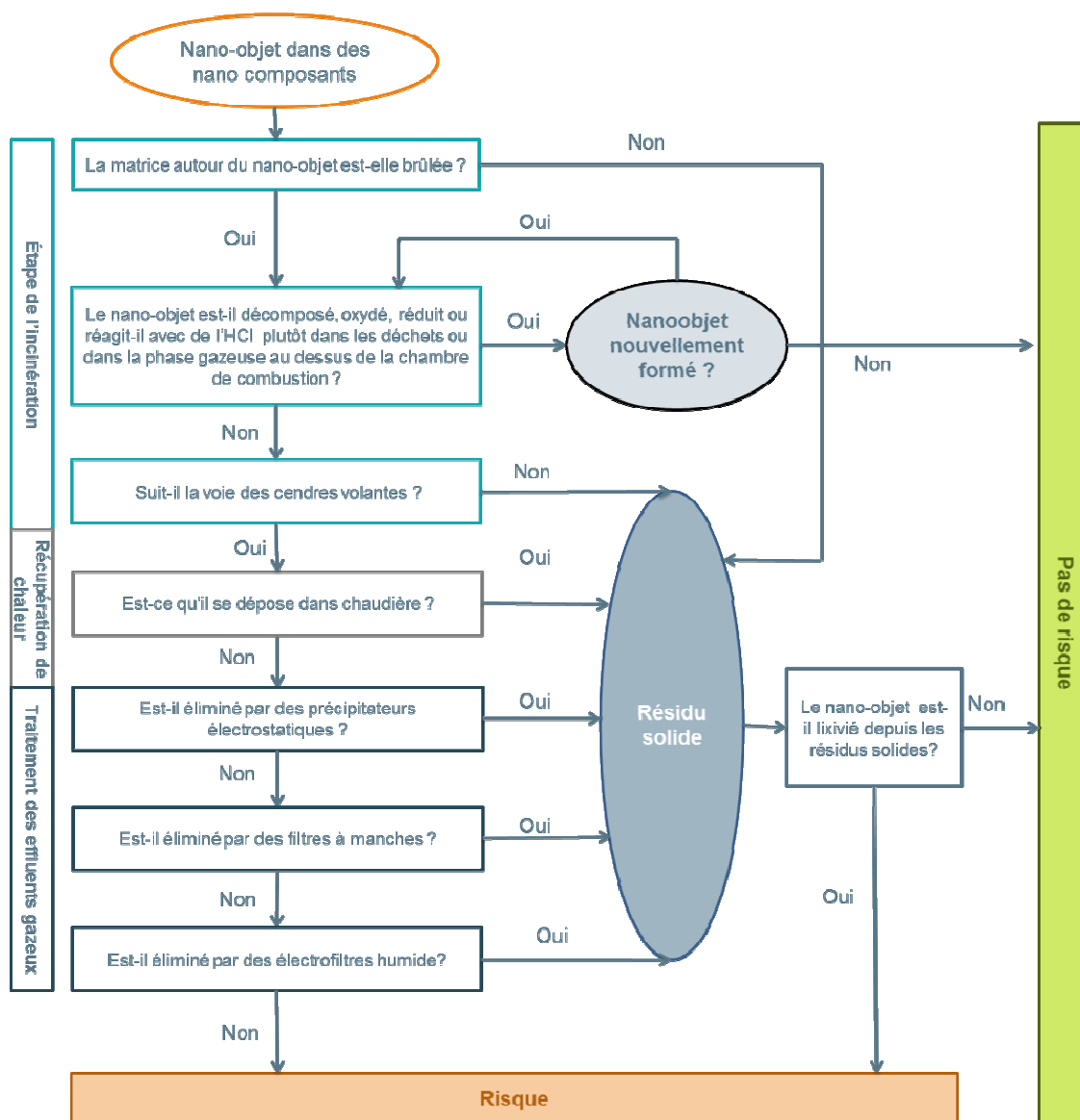


Figure 75. Évaluation du risque associé aux NM au sein de la filière, au travers d'un arbre de décision (Roes *et al.*, 2012)

Flux sortants de l'incinération vers les autres filières de traitement de déchets

Enfin, dans un souci d'articulation avec les autres filières de traitement traitées dans ce rapport, la Figure 76 récapitule les flux sortants de l'incinération vers les autres filières de traitement de déchets.

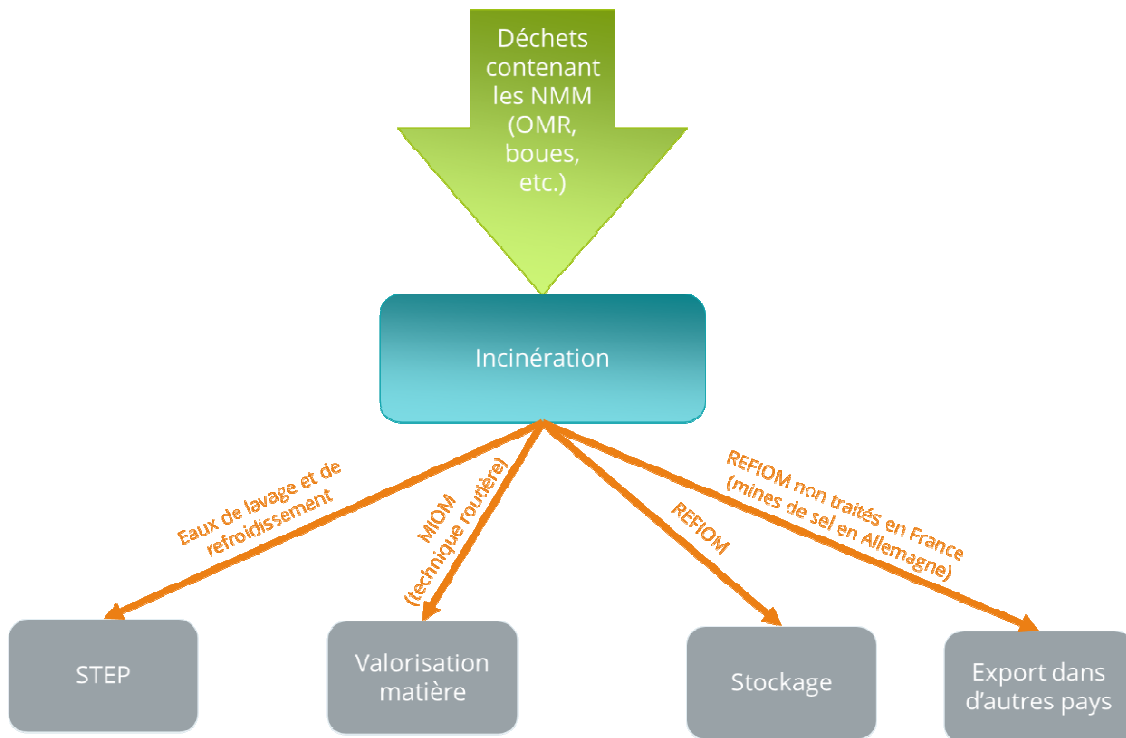


Figure 76. Filières impactées par les effluents issus de l'incinération

Axes de recherches futurs concernant les NMM au sein de la filière incinération

Si l'incinération peut sembler être une filière de traitement adéquate pour les déchets contenant des NMM (Vejerano *et al.*, 2015), de nombreuses incertitudes existent encore. Les études recensées dans ce chapitre sur l'incinération concordent sur le fait qu'il soit nécessaire de poursuivre les recherches entamées : si les recherches actuelles concluent à l'efficacité des MTD pour le traitement des effluents gazeux, il reste encore beaucoup à faire au niveau des résidus solides de combustion (cendres sous chaudière et mâchefers). À ce sujet, les résultats des recherches de l'équipe française menée par Claire Longuet sont attendus (trois articles devraient être publiés à la suite de ces travaux : un premier a d'ores et déjà été accepté dans *Environmental Science Nano*, un deuxième prévu dans la revue *Journal of Hazardous Materials* et le dernier en cours d'évaluation pour ensuite être publié ; Longuet, 2018b).

De plus, si des connaissances existent sur certains types de NMM, la question du devenir se pose encore pour d'autres. De nombreuses questions existent encore :

- Après leur passage par les procès de la filière, ces NMM conservent-ils leur taille nanométrique et leurs propriétés nanospécifiques ?
- Tous les NMM organiques sont-ils forcément détruits lors de la combustion ?
- Tous les NMM métalliques sont-ils thermiquement stables dans des conditions de combustion réalistes ?
- Quels effets découlent de la combustion de différentes matrices contenant des NM (solides et/ou liquides) ?
- Quel impact chaque type de NMM peut-il avoir sur la production ou l'élimination de polluants connus dans la filière ?

- Quelle toxicité est associée aux différents NM et paramètres de combustion ?

Au-delà de se focaliser sur l'acquisition de connaissances précises sur les NM, de telles études complémentaires devraient aussi porter sur :

- La technologie de combustion la plus sûre pour détruire les NMM dès la chambre de combustion.
- La détermination des conditions permettant l'élimination efficace des NMM dans les gaz de combustion issus des incinérateurs.
- Leur devenir une fois éliminés dans les résidus solides des incinérateurs (cendres sous chaudière et mâchefers) et notamment l'impact de la valorisation des mâchefers.

De manière à obtenir les connaissances nécessaires pour y répondre, les études futures devront être capables de mener des expériences à grande échelle avec une diversité d'autant plus grande de NMM pour suivre leur expansion commerciale, mais aussi de déchets (de matrices solides et liquides). Même si des travaux ont été réalisés à l'échelle semi industrielle en France, des efforts en ce sens se doivent d'être poursuivis pour inclure la diversité des cas rencontrés. À défaut de cela, des modèles devront être développés, capables de prendre en compte la diversité des configurations (incinérateurs plus ou moins récents et bien équipés, types de NMM, types de matrices, paramètres de la combustion, dispositifs de traitement des effluents, etc.).

Les connaissances acquises devront ainsi contribuer à l'analyse de cycle de vie des produits contenant des NMM, dans une logique de *safety by design* (Bouillard *et al.*, 2013 ; Prevot *et al.*, 2015).

Références bibliographiques

ADEME (2017) Les techniques de dépoussiérage, mis à jour le 28/08/2017

<http://www.ademe.fr/entreprises-monde-agricole/reduire-impacts/reduire-emissions-polluants/dossier/poussieres-particules/techniques-depoussierage>

AMORCE (2012a) Boues de Station d'Épuration : Techniques de traitement, Valorisation et Élimination, Série Technique DT 51, Novembre 2012, 36 p.

AMORCE (2012b) La gestion des REFOM des UIOM françaises, Série Technique DT 42, Mars 2012, 13 p.

Andersen L., Christensen F., Nielsen J. (2014) Nanomaterials in waste. Issues and new knowledge, Environmental Project No. 1608, Danish Environmental Protection Agency, 84 p.

Baumann W., Teuscher N., Hauser M., Gehrman J., Paur H.R., Stapf D. (2017) Behaviour of engineered nanoparticles in a lab-scale flame and combustion chamber, Energy Procedia, 120, pp. 705-712.

Belevi H. and Moench H. (2000) Factors determining the element behavior in municipal solid waste incinerators: 1. Field studies, Environmental Science and Technology, 34, pp. 2501-6.

Bertholon J. (2001) De l'incinération des ordures ménagères, Maîtrise Sciences de l'Environnement, Milieux Urbains et Industriels, Université de Cergy-Pontoise, 38 p.

Bologa A., Paur H., Lehner M., Seifert H., Wäshner T., Woletz K. (2009) Collection of fine particles by novel wet electrostatic precipitator, IEEE Transactions on Industry Applications, 45, pp. 2170-2177.

Bouillard J., R'Mili B., Moranviller D., Vignes A., Le Bihan O., Ustache A., Bomfim J., Frejafon E., Fleury D. (2013) Nanosafety by design: risks from nanocomposite/nanowaste combustion, Journal of Nanoparticle Research, 15, 1519.

Bouillard J., Vigne A., Dufaud O., Perrin L., Thomas D. (2010) Ignition and explosion risks of nanopowders, Journal of Hazardous Materials, 181, pp. 873-880.

- Buffat P. and Borel, J.P. (1976) Size effect on the melting temperature of gold particles, *Physics Revue*, 13(6), pp. 2287-2298.
- Buonanno G., Morawska L. (2015) Ultrafine particle emission of waste incinerators and comparison to the exposure of urban citizens, *Waste Management*, 37, pp. 75-81.
- Buonanno G., Scungio M., Stabile L., Tirlor W. (2012) Ultrafine particle emission from incinerators: The role of the fabric filter, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 62, pp. 103-111.
- Buha J., Mueller N., Nowack B., Ulrich A., Losert S., Wang J. (2014) Physical and chemical characterization of fly ashes from Swiss waste incineration plants and determination of the ash fraction in the nanometer range, *Environmental Science and Technology*, 6, 48(9), pp. 4765-73.
- Calogine D., Duplantier S., Chivas C., Guillaume E., Lopez-Cuesta J.-M., Longuet C., Minisini B., Gensous F., Chesne L. (2009) The NANOFEU project: objectives and tools. *Journal of Physics: Conference Series*, IOP Publishing, 170 (1).
- CE (2006) Document de référence sur les meilleures techniques disponibles - Incinération des déchets, 727 p.
- Chivas-Joly C., Motzkus C., Guillaume E., Ducourtieux S., Saragoza L., Lesenechal D., Lopez-Cuesta J.-M., Longuet C., Sonnier R., Minisini B. (2014) Influence of carbon nanotubes on fire behaviour and aerosol emitted during combustion of thermoplastics, *Fire and Materials*, 38, pp. 46-62.
- Chivas-Joly C., Motzkus C., Longuet C., Lopez-Cuesta J.-M., Saragoza L., Macé T., Thorel A., Chesnaud A. (2012) Nanomaterials Incineration and particles release, Modest 2012, Prague, Czech Republic, 2-6 September
- Commission européenne, DG Environnement (2009), *How Nanotubes Could be Released Into the Environment*, Source originale : Köhler et. al. (2008), Studying the Potential Release of Carbon Nanotubes Throughout the Application Life Cycle. Special Issue 12, Newsletter.
- Derrough S., Raffin G., Locatelli D., Nobile P., Durand C. (2013) Behaviour of nanoparticles during high temperature treatment (Incineration type), *Journal of Physics: Conference Series*, 429, 012047
- Font R., Galvez A., Molto J., Fullana A., Aracil I. (2010) Formation of polychlorinated compounds in the combustion of PVC with iron nanoparticles, *Chemosphere*, Vol. 78, pp. 152-159.
- Förster H., Thajudeen T., Funk C., Peukert W. (2016) Separation of nanoparticles: Filtration and scavenging from waste incineration plants, *Waste Management*, 52, pp. 346-352
- Gottschalk F., Sonderer T., Scholz R.W., Nowack B. (2009) Modeled environmental concentrations of engineered nanomaterials (TiO₂, ZnO, Ag, CNT, Fullerenes) for different regions, *Environmental Science and Technology*, 15, 43(24), pp. 9216-9222.
- Gottschalk F., Sonderer T., Scholz R.W., Nowack B. (2010) Possibilities and limitations of modeling environmental exposure to engineered nanomaterials by probabilistic material flow analysis, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 29(5), pp. 1036-1048.
- Gressler S., Part F., Gzásó A. (2014) "Nanowaste" Nanomaterial-containing products at the end of their life cycle, *Nanotruster dossier*, n.40.
- Halonen I., Tuppurainen K., Ruuskanen J. (1997) Formation of aromatic chlorinated compounds catalyzed by copper and iron, *Chemosphere* Vol. 34, pp. 2649–2662.
- Hansen S. F., Heggelund L. R., Revilla Besora P., Mackevica A., Boldrin A., Baun A. (2016) Nanoproducts – what is actually available to European consumers? *Environmental Science: Nano*, 3(1), pp. 169-180.
- He X., D., Nowack B., Bahk Y., Figi R., Schreiner C., Bürki M., Wang J. (2017) Agglomeration potential of TiO₂ in synthetic leachates made from the fly ash of different incinerated wastes, *Environmental Pollution*, 223, pp. 616-623.
- Holder A., Vejerano E., Zhou X., Marr L. (2013) Nanomaterial disposal by incineration, *Environmental Science: Processes and Impacts*, 15, pp. 1652-1664.
- Impellitteri C., Harmon S., Silva G., Miller B., Scheckel K., Luxton T., Schupp D., Panguluri S. (2013) Transformation of silver nanoparticles in fresh, aged, and incinerated biosolids, *Water Research* 47, pp. 3878-3886.

- Johnson D. (2016) Nanometer-sized emissions from municipal waste incinerators: A qualitative risk assessment, *Journal of Hazardous Materials*, 320, pp. 67–79.
- Jones A., Harrison R. (2016) Emission of ultrafine particles from the incineration of municipal solid waste: A review, *Atmospheric Environment*, 140, pp. 519-528.
- Jung H., Kittelson D., Zachariah M. (2005) The influence of a cerium additive on ultrafine diesel particle emissions and kinetics of oxidation, *Combustion and Flame*, 142, pp. 276–288.
- Le Bihan O., Joubert A., Venditti D., Tran T., Ounoughene G., Debray B., Durécu S., Le Coq L. (2014) Rapport Final ADEME Cortea Nanofluegas – Convention n°1181C0088.
- Lind T., Hokkinen J., Jokiniemi J.K. (2007) Fine particle and trace element emissions from waste combustion e comparison of fluidized bed and grate firing, *Fuel Processing Technology*, 88, pp. 737-746.
- Longuet C. (2018a) NanoTox'In, Journée de restitution APR CIDE, 13 Mars 2018, Paris
- Longuet C. (2018b) échange téléphonique
- Longuet C., Chivas C., Pourchez J., Lopez-Cuesta J.-M., Delcour S., Favre G. (2016) Fin de vie de matériaux nanocomposites, *Poly Flame, Newsletter n°9*, Mai 2016, pp. 7-10.
- Massari A., Beggio M., Hreglich S., Marin R., Zuin S. (2014) Behavior of TiO₂ nanoparticles during incineration of solid paint waste: A lab-scale test, *Waste Management* 34, pp. 1897-1907.
- Meij R. (1994) Trace element behavior in coal-fired power plants. *Fuel Processing Technology*, 39, (1-3), pp. 199-217.
- Motzkus C., Chivas-Joly C., Guillaume E., Ducourtieux S., Saragoza L., Lesenechal D., Mace T., Lopez-Cuesta J.-M., Longuet C. (2012) Aerosols emitted by the combustion of polymers containing nanoparticles, *Journal of Nanoparticle Research*, 14:687, 17 p.
- Mueller N.C., Buha J., Wang J., Ulrich A., Nowack B. (2013) Modeling the flows of engineered nanomaterials during waste handling, *Environmental Science, Processes & Impacts*, 15, pp. 251-259.
- Mueller N.C., Nowack B., Wang J., Ulrich A., Buha, J. (2012) *Nanomaterials in waste incineration and Landfills*, Internal Empa-report, 70 p.
- Nanda K.K., Maisels A., Kruis F.E., Fissan H., Stappert S. (2003) Higher surface energy of free nanoparticles, *Physical Review Letters*, 91, pp. 106-102.
- NanoSustain (2014) Report Summary - NANOSUSTAIN: Development of sustainable solutions for nanotechnology-based products based on hazard characterization and LCA:
https://cordis.europa.eu/result/rcn/146171_en.html (accédé en mai 2018)
- Nowack B., David R., Fissan H., Morris H., Shatkin J.A., Stintz M., Zepp R., Brouwer D. (2013) Potential release scenarios for carbon nanotubes used in composites, *Environment International* 59, pp. 1-11.
- Nyden M., Harris R., Kim Y., Davis R., Marsh N., Zammarano M. (2010) Characterizing particle emissions from burning polymer nanocomposites, *Nanotechnology 2010: Advanced Materials, CNTs, Particles, Films and Composites - Technical Proceedings of the 2010 NSTI Nanotechnology Conference and Expo, NSTI-Nanotech 2010*, vol 1, pp 717-719.
- OCDE / OECD (2016) *Nanomaterials in waste streams. Current knowledge on risks and impacts*, 96 p.
- Ounoughene G. (2015) Etude des émissions liées à la décomposition thermique de nanocomposites : Application à l'incinération, thèse de doctorat en Génie des Procédés, École des Mines de Nantes sous le label de L'Université Nantes Angers Le Mans, 300 p.
- Part F., Berge N., Baran P., Stringfellow A., Sun W., Bartelt-Hunt S., Mitrano D., Li L., Hennebert P., Quicker P., Bolyard S., Huber-Humer M. (2018) A review of the fate of engineered nanomaterials in municipal solid waste streams, *Waste Management*, 75, pp. 427–449.
- Part F., Gressler S., Huber-Humer M., Gzásó A. (2015) Environmentally relevant aspects of nanomaterials at the end-of-life phase – Part II: Waste recycling and disposal, *Nanotrust Dossier*, n.44.

- Petersen E., Zhang L., Mattison N., O'Carroll D., Whelton A., Uddin N., Nguyen T., Huang Q., Henry T., Holbrook R., Chen K. (2011) Potential release pathways, environmental fate and ecological risks of carbon nanotubes, *Environmental Science and Technology*, 45, pp. 9837-9856.
- Prevot A., Le-Calvez N., Aubert J. (2015) Nanosécurité : Etudier les émissions des déchets nanostructurés dans les procédés d'incinération. Résultats du projet NanoFlueGas, ADEME, Tredi, Mines Nantes, INERIS, 19 p.
- Querol X., Fernandezturiel J. L., Lopezsoledad A. (1995) Trace elements in coal and their behavior during combustion in a large power station. *Fuel*, 74, (3), pp. 331-343.
- Roes L., Patel M., Worrell E., Ludwig C. (2012), Preliminary Evaluation of Risks Related to Waste Incineration of Polymer Nanocomposites, *Science of the Total Environment* 417-418, pp. 76-86.
- Ryan S.P., Altwicker E.R. (2004) Understanding the Role of Iron Chlorides in the De Novo Synthesis of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins/Dibenzofurans, *Environmental Science and Technology*, Vol. 38, pp. 1708-1717.
- Singh D., Schifman L., Watson-Wright C., Sotiriou G., Oyanedel-Craver V., Wohlleben W., Demokritou P. (2017) Nanofiller Presence Enhances Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Profile on Nanoparticles Released during Thermal Decomposition of Nano-enabled Thermoplastics: Potential Environmental Health Implications, *Environmental Science and Technology*, 51, pp. 5222–5232.
- Sotiriou G., Singh D., Zhang F., Chalbot M.C., Spielman-Sun E., Hoering L., Kavouras I., Lowry G., Wohlleben W., Demokritou P. (2016) Thermal decomposition of nano-enabled thermoplastics: Possible environmental health and safety implications, *Journal of Hazardous Materials*, 305, pp. 87-95.
- Stahlmecke B., Todea A.M., Romazanov J., Von Barany D. (2012) Investigations on CNT Release from Composite Materials During End of Life, Poster Senn2012
- Vejerano E., Holder A., Marr L. (2013) Emissions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins, and Dibenzofurans from Incineration of Nanomaterials, *Environmental Science and Technology*, 47 (9), pp 4866-4874.
- Vejerano E., Leon E., Holder A., Marr L. (2014) Characterization of particle emissions and fate of nanomaterials during incineration, *Environmental Science: Nano*, 1, 133, pp. 83–192.
- Vejerano E., Ma Y., Holder A., Pruden A., Elankumaran S., Marr L. (2015) Toxicity of particulate matter from incineration of nanowaste, *Environmental Science: Nano*, 2, 143, pp. 107–214.
- Walser T., Gottschalk F. (2014) Stochastic fate analysis of engineered nanoparticles in incineration plants, *Journal of Cleaner Production* 80, pp. 241-251.
- Walser T., Limbach L., Brogioli R., Erismann E., Flamigni E., Hattendorf B., Juchli M., Krumeich F., Ludwig C., Prikopsky K., Rossier M., Saner D., Sigg A., Hellweg S., Günther D., Stark W. (2012), *Persistence of Engineered Nanoparticles in a Municipal Solid Waste Incineration Plant*, *Nature Nanotechnology* 7, pp. 520-524.
- Wang J., Tronville P. (2014) Toward standardized test methods to determine the effectiveness of filtration media against airborne nanoparticles, *Journal of Nanoparticle Research*, 16, 2417.
- Yoo H., Kwak S.Y. (2011) TiO₂-encapsulating PVC capable of catalytic self-suppression of dioxin emission in waste incineration as an eco-friendly alternative to conventional PVC, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 104, pp.193–200.

2.6 Stockage des déchets contenant des NMM

2.6.1 Différents modes de stockage et principaux rejets à l'environnement

Le stockage des déchets demeure un des modes de gestion des déchets les plus utilisés dans le monde. Les normes et les pratiques en usage pour ce mode d'élimination des déchets varient considérablement, depuis les décharges non contrôlées jusqu'aux centres d'enfouissement techniques hautement spécialisés et contrôlés. En France, on distingue :

- Les installations de stockage de déchets dangereux (ISDD), où peuvent être stockés les déchets industriels spéciaux stables ou stabilisés par des procédés physico-chimiques visant à éviter le relargage d'éléments toxiques et nocifs dans l'environnement et à améliorer leur résistance mécanique. Ainsi, seuls les déchets qui respectent les limites de lixiviation imposées par la directive européenne concernant le stockage des déchets et la décision du Conseil 2003/33 sont admissibles en centre de stockage après stabilisation ou solidification. On dénombre en 2018 18 ISDD en France (source : Sinoe®, consulté en mai 2018) ;
- Les installations de stockage des déchets non dangereux (ISDND). En France, malgré une tendance à la baisse, les ISDND restent la solution de gestion drainant le plus de tonnages : 236 ISDND dénombrées en 2018 (source : Sinoe®, consulté en mai 2018). En 2010, les ISDND ont reçu un peu moins de 20 millions de tonnes de déchets dont 36 % d'ordures ménagères résiduelles ;
- Les installations de stockage des déchets inertes (ISDI), soumises à autorisation préfectorale sans enquête publique (décret n°2006-302 du 15 mars 2006).

Les effluents sortants de la filière stockage des déchets peuvent être de deux natures différentes, liquides ou gazeux :

- Le lixiviat de décharge est formé par l'eau de pluie qui traverse la masse des déchets, ainsi que par le liquide issu de la décomposition des déchets. Sa composition est très variable et dépend du type de déchets stockés, de la quantité de précipitations, de la construction et de l'exploitation de la décharge, de son âge. La variabilité de la composition chimique du lixiviat tient également à la diversité des substances chimiques contenues dans les produits de consommation présents dans les déchets ménagers et dans les autres déchets mis en décharge.
- Le biogaz provient de la fermentation anaérobie de la matière organique. Il est composé principalement de méthane et de gaz carbonique, généralement saturé en vapeur d'eau. Il contient également, à de faibles concentrations, d'autres gaz issus de la fermentation, tels que l'hydrogène sulfuré [H₂S], l'ammoniaque [NH₄], l'hydrogène [H₂], des mercaptans (composés organiques soufrés...), ou encore des produits intermédiaires de la fermentation à l'état gazeux ou sous forme d'aérosols (acide acétique, acides gras volatiles...).

Ainsi le type de déchets stockés et leurs caractéristiques impactent la qualité des effluents émis par le stockage de déchets. Il importe donc d'identifier les risques liés aux NMM dans les centres de stockage et les possibilités de rejets de NMM, ainsi que leur impact potentiel, en aval, sur l'environnement et la santé humaine.

Le rejet potentiel de contaminants via les émissions gazeuses et les lixiviats de décharge dépend dans une large mesure de la conception des sites de stockage, des conditions prévalant sur les sites et de la sophistication des mesures de contrôle en place, en particulier des systèmes de récupération des gaz et de collecte et traitement des lixiviats.

Les ISDND et ISDD modernes présentent des systèmes d'étanchéité passifs et actifs pour tapisser le fond des casiers et des systèmes de collecte pour récupérer les effluents liquides (lixiviats) en vue de leur traitement, afin d'empêcher la migration du lixiviat dans les eaux souterraines/superficielles. En outre, les ISDND possèdent un réseau de captage du biogaz.

La réglementation sur le stockage des déchets, que ce soit les conditions d'admission en ISD ou les normes de traitement et de rejet des effluents, ne prennent à ce jour pas en considération la présence de NMM (cf. 1.2.2).

2.6.2 Les sources possibles de NMM en stockage

Plusieurs publications s'accordent pour déclarer que la plupart des NMM sont *in fine* stockés. Ainsi, Keller *et al.* (2013) estiment que 63 à 91 % de la production globale des 10 principaux NMM (nano-Ag, -Al₂O₃, -CeO₂, -Cu, -Fe, -SiO₂, -TiO₂, et -ZnO, NTC et nano-argile), estimée à plus de 260 000-309 000 tonnes en 2010) finissent en ISD, soit un flux d'environ 200 000 tonnes par an.

Les sources de NMM varient selon les types de déchets stockés et par conséquent, selon le type d'ISD.

2.6.2.1 Sources possibles en ISDD

Les ISDD peuvent recevoir, **après stabilisation**, les déchets suivants :

- Résidus de l'incinération : REFIO (Résidus d'Épuration des Fumées d'Incinération d'Ordures Ménagères) et REFIDI (Résidus d'Épuration des Fumées d'Incinération des Déchets Industriels) et mâchefers résultant de l'incinération des déchets industriels ou MIDI,
- Résidus de la métallurgie,
- Résidus de forage résultant de l'emploi de fluides de forage à base d'hydrocarbures,
- Déchets minéraux de traitement chimique,
- Résidus de traitement d'effluents industriels, et d'eaux industrielles de déchets ou de sols pollués,
- Résidus de peinture,
- Résidus de recyclage d'accumulateurs et de batteries,
- Résidus d'amiante,
- Réfractaires et autres matériaux et minéraux usés et souillés.

Parmi ces déchets, on soupçonne la présence de NMM *a minima* dans les résidus d'incinération, les résidus de peinture, les résidus de recyclage d'accumulateurs et de batteries. Le tableau ci-après dresse une liste, non exhaustive, des NMM potentiellement présents dans ces déchets, sur la base du tableau 57.

Tableau 58. NMM potentiellement présents dans les déchets stockés en ISDI (non exhaustif)

Type de déchets	Types de NMM présents (non exhaustif)
Résidus d'incinération	nano-Ag, -Al ₂ O ₃ , -CeO ₂ , -Cu, -Fe, -SiO ₂ , -TiO ₂ , et -ZnO, NTC, etc.
Résidus de peinture	Nano-TiO ₂ , nano-Ag, etc.
Résidus de recyclage d'accumulateurs et de batteries	NTC

Comme précisé au chapitre 2.4 relatif à l'incinération des déchets contenant des NMM, alors que la présence de NP dans les émissions gazeuses brutes a été démontrée, pratiquement aucune émission particulaire n'a été retrouvée après épuration des fumées par un procédé adapté (parmi les MTD, le filtre à manche) (Prévoit *et al.*, 2015). Quant aux effluents solides, peu de travaux de recherches traitent de la présence de NMM lors de la stabilisation des REFIO et des MIO. La question de la gestion des effluents solides résiduels issus de l'épuration des fumées (REFIO+MIO) et contenant des NMM est donc tout à fait légitime.

Avant stockage en ISDD, les déchets doivent être stabilisés.

Massari *et al.* (2014) ont réalisé des tests concernant la vitrification et le potentiel de lixiviation existant pour le nano-TiO₂ (parmi les NM qui se retrouvent le plus dans les cendres). La vitrification est obtenue après mélange avec du verre calcin et feldspathique inerte sujet à un traitement thermique à 1350°C pendant 3 h dans un four électrique. Les tests de lixiviation (effectués selon la méthode décrite dans la norme de l'UNI EN 12457-2 : 2002) ont mis en évidence une très faible libération de Ti. Ces travaux suggèrent ainsi que le Ti trouvé dans les cendres vitrifiées peut être immobilisé.

Comme précisé au sein du chapitre 2.4.2.4, il s'agit de l'unique étude identifiée dans la littérature sur le comportement des NMM dans les résidus d'épuration des fumées après stabilisation. La question de leur agrégation, entre eux ou au sein de la matrice doit être posée.

2.6.2.2 Sources possibles en ISDND

Une source majeure de NMM dans les ISDND est la présence de NMM dans les produits de consommation en fin de vie. En effet, les NMM sont aujourd'hui présents dans une grande variété de produits (cf. Annexe 3, qu'il s'agisse de produits de consommation ou d'applications industrielles ou médicales : les cosmétiques et les produits d'hygiène, vêtements, textiles, agents antibactériens, produits de polissage et de nettoyage, liants, cellules photovoltaïques, plastiques légers et résistants pour l'automobile et l'aéronautique, agents de conservation, procédés de transformation et de conditionnement des aliments (Bolyard, 2011 ; Health Council of the Netherlands, 2011 ; Musee, 2011).

Une analyse portant sur le cycle de vie des produits a estimé que plus de 50 % en poids de trois NMM couramment utilisés (nano-argent, nano-TiO₂ et NTC) auront comme exutoire le stockage (Mueller et Nowack, 2008). D'après une autre étude réalisée par Keller *et al.* (2013), la majeure partie (63 à 91 %) des plus de 260 000 à 309 000 tonnes qui constituaient la production mondiale de NMM en 2010, est susceptible d'être mise en décharge. En termes de poids de NMM utilisés, la principale source de nanoproduits est sans doute ceux utilisés dans les matières plastiques composites et les matériaux de construction (Bottero, 2014 ; Keller *et al.*, 2013).

Par ailleurs, le rapport de l'OCDE (2016) rappelle que l'élimination des nanodéchets de source industrielle dans des ISDND ne doit pas être négligée. Ainsi, Boldrin *et al.* (2014) font état de données indiquant que les quantités de déchets produits par les processus de fabrication sont, dans plusieurs cas, nettement supérieures à la quantité de nanoproduit final. Par ailleurs, le rapport de la *Royal Commission on Environmental Pollution* (2008) sur les polluants émergents indique que, dans un processus de fabrication de fullerènes (NMM à base de carbone), pour lequel 10 % seulement du produit est utilisable, le résidu est éliminé en ISDND. Cet exemple n'est pas forcément représentatif des autres processus de fabrication de NMM, et correspond probablement au scénario le plus défavorable, compte tenu des implications économiques de la mise au rebut d'une telle proportion du produit. Il en ressort cependant que la gestion des flux de nanodéchets issus de la fabrication des NMM doit également être considérée comme une question prioritaire (Boldrin *et al.* 2014).

En plus de ces sources, les incinérateurs et les stations d'épuration des eaux usées sont également susceptibles de transférer des NMM vers les ISDND, via les mâchefers pour les premiers et les boues ou biosolides pour les secondes (OCDE, 2016). Concernant les résidus de l'incinération, en France, seuls les mâchefers non valorisables sont acceptés en ISDND, les résidus d'épuration des fumées devant être stockés après stabilisation en ISDD, comme vu préalablement.

En suisse, Mueller *et al.* (2012) ont évalué les apports de NMM dans la filière incinération (principal mode de gestion des DND en Suisse) et la modélisation de leur devenir au sein de cette filière a montré que l'essentiel se retrouvaient *in fine* au sein des cendres sous chaudière et mâchefers (environ 60 % des NMM entrant la filière) et finissaient par conséquent en ISDND. Une exception toutefois : les NTC sont principalement brûlés lors du procédé d'incinération et seule une faible quantité résiduelle est de ce fait retrouvée au sein des cendres et mâchefers et par extension en ISDND (cf. Tableau 58).

Tableau 59. Part de NMM issue des résidus de l'incinération et stockée en ISDND et ISDI en Suisse (Mueller *et al.*, 2012).

Type de NMM	Quantités estimées en entrée d'UIOM à l'échelle de la suisse	Part stockée en ISDND en Suisse	Part stockée en ISDI en Suisse
TiO₂	155 t/an	61 % (mâchefers + cendres)	24 %
ZnO	5,55 t/an	62 % (mâchefers + cendres)	23 %
Ag	1,18 t/an	58 % (mâchefers + cendres)	29 %
CNT	1,36 t/an	2 % (mâchefers + cendres)	5 %

Concernant les résidus de la filière de traitement des eaux usées, les boues pourraient également constituer une source significative de NMM au sein des ISDND (cf. 2.4), que ce soit par stockage direct (pour les boues non valorisables, dont la siccité est inférieure à 30 %, conformément aux

critères d'acceptation en ISDND) ou après incinération. Les NP qui sont retenues et/ou transformées durant la stabilisation ou l'incinération des boues peuvent ainsi être introduites comme intrant des ISDND (DiSalvo *et al.*, 2008 ; Kim *et al.*, 2010 ; Mueller *et al.*, 2012). Mueller et Nowack (2008) estiment, en Suisse, que près des trois quarts de la quantité totale de nano-TiO₂ entrant dans les stations d'épuration des eaux usées se retrouvent finalement dans des décharges, soit près de 4,77 tonnes par an. Des informations complémentaires sur la présence de NMM dans les boues de STEP seront apportées après réalisation de la bibliographie du chapitre sur le traitement en STEP.

Une autre source de nanodéchets à prendre en compte est l'utilisation de NMM pour éliminer les polluants des effluents aqueux et/ou gazeux. Ces opérations génèrent un autre type de nanodéchets qui doivent être éliminés de façon appropriée, à l'issue du processus de dépollution (Gao *et al.*, 2008).

Pour résumer, il est largement considéré qu'une part importante des nanodéchets de fabrication, des NMM contenus dans une grande diversité de nanoproduits de consommation ainsi que de résidus de procédés de traitement des déchets (incinération et STEP) sont *in fine* enfouies en ISDND. En tant que destination finale probable de nombreux NMM (Keller *et al.*, 2013 ; Kim, 2014), les décharges par conséquent nécessitent une attention particulière.

2.6.2.3 Sources possibles en ISDI

Les déchets inertes sont des déchets qui ne se décomposent pas, ne brûlent pas et ne produisent aucune autre réaction physique, chimique ou biologique de nature à nuire à l'environnement. Ils proviennent des chantiers du bâtiment et des travaux publics et des mines et des carrières.

L'admission des DI répond à des critères de contenus totaux et lixiviation pour certaines substances mais la présence de NP n'est pas contrôlée, bien que des études récentes s'accordent sur la présence de NMM dans les ISDI. Ainsi, Burkhard *et al.* (2015) ont rapporté la présence de particules de TiO₂ à l'échelle nanométrique au sein de lixiviat d'ISDI en Allemagne.

Les déchets de construction/démolition peuvent en effet contenir des NMM : Hincapié *et al.* (2015) ont en effet rapporté la présence de nano-TiO₂, nano-SiO₂, nano-ZnO et nano-Ag dans les peintures et le ciment et Van Broekhuizen et van Broekhuizen (2009) ont conclu que les revêtements et les peintures sont des produits où les NMM sont couramment utilisés. Enfin, Suzuki *et al.* (2018) répertorient la présence de NP d'Ag, CeO₂, Fe₂O₃, SiO₂, TiO₂ et ZnO dans les peintures et de SiO₂, NTC et TiO₂ dans les bétons (cf. 2.2.2.6).

Une partie de ces NMM est susceptible d'être relarguée ou de s'être transformée une fois arrivée la fin de vie des matériaux de construction, qui sont généralement soumis aux conditions extérieures (cf. 2.2.2.6). Les déchets de démolition sont donc susceptibles d'avoir perdu une partie des NMM ou il est possible que ceux-ci se soient transformés : agrégés, dissous, précipités, ou ayant subi une sulfuration etc. Toutefois, une part peut subsister au sein des matériaux et par conséquent se retrouver en stockage, si c'est l'exutoire privilégié.

Ainsi, Mueller *et al.* (2012) estiment que 25 à 30 % des NMM produits en Suisse sont finalement stockés en ISDI (cf. Tableau 19), via le stockage direct de déchets de construction/démolition. Les NMM considérés sont le TiO₂, le ZnO et l'Ag ; seuls les NTC présentent un faible ratio en ISDI, du fait de l'incinération obligatoire des DND en Suisse.

2.6.2 Le devenir des nanomatériaux au sein de la filière

Les substances contenues au sein des déchets peuvent être soit dégradées par le procédé de biodégradation, dans le cas des ISDND, soit relarguées par voie gazeuse ou liquide, soit conservées au sein de la matrice déchet.

La plupart des informations en lien avec les NMM issues de la littérature concernent les ISDND et dans une moindre mesure les ISDI ; peu de données existent sur le comportement des NMM au sein des ISDD.

Par ailleurs, les auteurs s'intéressent principalement au rejet par voie liquide, via les lixiviats. Aucune publication n'a été trouvée en lien avec le relargage de NP au sein du biogaz.

Les paragraphes suivants adressent donc cet aspect : le potentiel de relargage des NMM via les lixiviats d'ISDND et leur devenir au sein de ces lixiviats.

2.6.2.1 Potentiel de relargage par les lixiviats d'ISDND

Plusieurs études ont détecté la présence de NM au sein de lixiviats d'ISDND (Gounaris *et al.*, 1993 ; Jensen and Christensen, 1999 ; Hennebert *et al.*, 2013 ; Li *et al.*, 2009) et décrit les caractéristiques de la matière colloïdale typiquement trouvée dans les lixiviats d'ISD. Les suspensions colloïdales dans les lixiviats présentent des tailles variant de 1,3 nm à 10 nm et leur stabilité a été observée (i.e., turbidité et répartition granulométrique stables). Ces colloïdes contiennent généralement un noyau inorganique (ex., calcium, phosphate) entouré de matière organique (Gounaris *et al.*, 1993 ; Jensen et Christensen, 1999). Souvent, les polluants des ISD, tels que métaux lourds et autres sels sont complexés avec les colloïdes (Gounaris *et al.*, 1993 ; Jensen et Christensen, 1999) et les NP peuvent servir de vecteurs pour le transport de co-contaminants.

Parmi ces recherches, on note des études relativement anciennes, antérieures à une utilisation généralisée de NMM. De même, Hennebert *et al.* (2013 et 2017) précisent qu'il n'est pas possible de faire la distinction entre les émissions de NP en provenance de déchets ne contenant pas de NMM (qui peuvent se développer involontairement) de ceux issus du stockage de déchets contenant des NMM. La compréhension des mécanismes de relargage des NMM est par conséquent importante à déterminer.

La facilité avec laquelle un NMM peut être séparé d'un produit est fonction du type de NMM, de son emplacement dans le nanoproduct et de la qualité de leur liaison au produit (Hansen *et al.*, 2008). C'est actuellement l'un des aspects à l'étude dans le cadre du *NanoRelease Project*, basé aux États-Unis, qui vise à évaluer les mécanismes de rejet des NMM utilisés dans des produits. Dans ce cadre, Harper *et al.* (2015) font la distinction entre les NMM qui sont facilement libérables par contact avec des eaux de ruissellement (TiO₂ ou SiO₂), et les NTC qui présentent un faible potentiel de relargage. Ce comportement a toutefois été étudié dans des conditions autres que celles au sein d'un lixiviat. A l'inverse, les travaux de Al Kattan *et al.* (2013 et 2015), à partir d'essais de lixiviation sur des panneaux revêtus de peinture contenant des NMM, indiquent que les NP de TiO₂ et SiO₂ sont difficilement relargables ou ne le sont pas sous la forme nanoparticulaire (soit dissoutes, soit intégrées à la matrice à laquelle elles sont appliquées, en l'occurrence la peinture). Ces différences contradictoires soulignent l'importance du type de NMM, mais aussi du milieu environnant.

Hennebert *et al.* (2017) ont évalué le potentiel de lixiviation de différents types de produits contenant des NMM (produits médicamenteux, cosmétiques, déchets de construction, peintures, bétons, boues de STEP et boues d'ISDND) de différents types (Ag, TiO₂, oxydes d'aluminium, SiO₂, CeO₂, ZnO). La présence des éléments est détectée au sein des lixiviats, mais sans distinction possible de la forme nanoparticulaire. Par ailleurs, toujours dans le cadre de cette étude, des éléments colloïdaux ont été détectés de manière fréquente au sein de lixiviats d'ISDND (Ni, Zn, Cu, Co et Sb), en faibles concentrations toutefois. A l'inverse, l'Ag n'a été détecté que dans 10 % des cas et en faibles concentrations et le Ce dans 40 % des cas et également en faibles concentrations.

Plusieurs auteurs (Reihnart *et al.*, 2010 ; Musee, 2011 ; Nowack *et al.*, 2012 ; Lozano and Berge, 2012 ; Dulger *et al.*, 2016) précisent que le devenir et transport des NMM contenus dans les déchets solides au sein des IS dépendent des caractéristiques biochimiques de l'environnement de la décharge. Ces conditions physico-chimiques et hydrologiques varient au fil du temps (modification des conditions anaérobies, de la température, évolution des quantités et caractéristiques du lixiviat) et peuvent avoir un impact à la fois sur la matrice et sur la transformation des NMM eux-mêmes (Boldrin *et al.*, 2014). Le stockage exerce en outre des contraintes physiques sur les déchets, liées à l'abrasion et la compaction en vue d'en réduire le volume (Nowack *et al.*, 2013). Le devenir des NMM semble fonction de la mobilité des NP, de leur dégradabilité et de la dégradabilité du matériau hôte/matrice (Hansen, 2009). Il est donc important d'évaluer le potentiel de lixiviation sous différentes conditions.

De plus, les résultats des essais ont indiqué que la concentration de sels diminuait la libération (probablement due à l'agglomération des particules). Les études d'agglomération ont appuyé ces résultats en détectant des taux d'agglomération plus rapides avec des concentrations élevées de sel. De plus, des particules et des agglomérés de plus grande taille ont été décelés à un pH de 9,2 (Bacher, 2014). Selon Bacher (2014), la forte influence de la concentration de sel sur l'agglomération signifie que, sous l'état d'enfouissement, la libération peut être plus faible, par rapport à l'essai en laboratoire avec de l'eau déminéralisée. Toutefois, les essais de lixiviation ne donnent pas d'informations sur le comportement à long terme des agglomérats formés. En particulier, le pH doit être pris en compte dans l'évaluation de la dissémination dans les conditions d'enfouissement.

Le lixiviat est composé d'un mélange de matières organiques et inorganiques, de métaux lourds, de composés organiques xénobiotiques et d'autres composés traces (Kjeldsen *et al.*, 2002). Plusieurs études traitent de l'interaction entre les matières organiques du lixiviat, et de leur influence sur le transport des NMM. La matière organique et la concentration en électrolytes influencent significativement l'agrégation et le dépôt des nanomatériaux, et donc la mobilité dans les milieux poreux (Li et Huang, 2010 ; Chen et Elimelech, 2007 ; Hyung et Kim, 2008 ; Wang *et al.*, 2008 a, b et c). Le lixiviat contient des concentrations élevées en matière organique et électrolytes, mais dont la composition est variable dans le temps.

Impact de la MO sur le transport des NMM

Le lixiviat d'ISDND matures contient généralement des concentrations élevées en matière organique dissoute réfractaire (30 – 60 % de la MO dissoute), généralement sous forme d'acide humique et/ou fulvique, tandis que pour les lixiviats jeunes, la MO est principalement composée d'acides gras volatils (> 95 % de la MO dissoute) (Kjeldsen *et al.*, 2002). On a signalé que les substances organiques de poids moléculaire élevé habituellement trouvées dans le lixiviat de décharge mature, comme l'acide humique et fulvique, stabilisent les NM (Hyung et Kim, 2008 ; Saleh *et al.*, 2010 ; Lin et Xing, 2008). Cette stabilisation réduit l'agrégation des particules, généralement corrélée à une plus grande mobilité matérielle (Petosa *et al.*, 2010). Jaisi *et al.* (2008) et Lozano and Berge (2012) indiquent que le transport de NTC monofeuillets est amélioré en présence d'acide humique. De même, Lin et Xing (2008) signalent que l'acide tannique améliore la mobilité des NTC. La mobilité accrue des NTC multifeuillets en présence de matière organique a également été signalée (Saleh *et al.*, 2008). Les résultats de Bolyard *et al.* (2012) suggèrent également que l'acide humique pourrait mobiliser les NP de ZnO dans le lixiviat, ce qui favoriserait leur transport.

Impact de la concentration en sels sur le transport des NMM

Bien que la matière organique présente dans le lixiviat puisse créer des conditions favorables à la stabilisation et provoquer ainsi une mobilité importante des particules, les fortes concentrations d'électrolytes trouvées dans le lixiviat peuvent réduire considérablement la mobilité des NM par adsorption spécifique sur leurs surfaces (Chen et Elimelech, 2006 ; Wang *et al.*, 2008b, c). Wang *et al.* (2008c) ont constaté qu'à une force ionique relativement faible (3,05 mm), les fullerènes étaient facilement transportés dans un milieu poreux grossier (sable), avec environ 30 % et moins de 10 % de la masse injectée retenue en présence de CaCl₂ ou NaCl, respectivement. Cependant, à une force ionique plus élevée (30,05 mm) et dans un sable plus fin, plus de 95 % des particules de fullerènes introduites sont conservées, quelle que soit l'électrolyte. Jaisi *et al.* (2008) ont également signalé une augmentation du dépôt de NTC monofeuillets avec des augmentations de la force ionique.

Lozano and Berge (2012) ont évalué l'effet combiné de fortes concentrations ioniques et concentrations en matière organique élevées, pour une plage de pH typique, sur le comportement et transport de NTC. Les auteurs ont démontré que la présence de composés organiques de poids moléculaire élevé en forte concentration (> 200 mg/L), tels que l'acide humique, stabilise les NTC présents dans le lixiviat (création d'une barrière stérique à l'agrégation/agglomération des matériaux, ce qui favorise leur transport dans les déchets), même à un niveau élevé de forces ioniques.

Impact du pH sur le transport des NMM

Une étude sur les NMM et le pH a établi que la stabilité des NP dans l'eau dépendait de leur structure chimique, du pH et de la température de l'eau (DiSalvo *et al.*, 2008). Les résultats montrent que dans le cas des fullerènes (C₆₀), plus l'eau est alcaline, moins l'agrégation est marquée, alors que le diamètre des agrégats de C₆₀ décroît lorsque le pH augmente.

De même, dans le cadre du projet concernant l'utilisation du nano-ZnO comme revêtement de verre pour la protection UV, la lixiviation des ZnO du verre écrasé a été étudiée à l'échelle du laboratoire (NanoSustain, 2013 a & b), pour différentes conditions de stockage et notamment l'influence du pH a été évaluée. D'après les résultats des tests de lixiviation, la libération de Zn était fortement influencée par le pH de la solution (rejet le plus faible observé à un pH de 9,2).

Similairement, selon une étude de Labille *et al.* (2010) sur le vieillissement de nanocomposites contenant du nano-TiO₂ (utilisés dans les écrans solaires), selon le pH, la force ionique et la

concentration en matière organique de la solution, les colloïdes tendent à s'agréger et à se séparer par sédimentation de la colonne d'eau.

Cependant, alors que l'adsorption sur un solide dépend effectivement du pH, dans un milieu complexe comme le lixiviat, il y a concurrence entre un grand nombre d'autres sorbants et le pH n'est pas le facteur principal (Bottero, 2014). Lorsque le pH est bas, les NMM métalliques se chargent positivement, et lorsque le pH est élevé, la charge devient négative. Le pH auquel la surface des NMM devient neutre, appelé point isoélectrique, est celui auquel les particules tendraient à s'agglomérer (Gomez-Rivera, 2011). Le fait que les NMM sont souvent recouverts de substances organiques qui servent à maintenir les particules uniformément en suspension dans le produit est un autre facteur à prendre en compte, car il a plusieurs conséquences pour le comportement en termes d'agrégation (Krammer *et al.*, 2014). Lozano and Berge (2012) ont également montré que le pH d'un lixiviat mature (de 6 à 8), a un impact négligeable sur le comportement des NTC, le facteur prépondérant étant la concentration en acides humiques et fulviques.

Le pH peut également avoir une action sur les produits directement et leur capacité à retenir les NMM. Ainsi, Köhler *et al.* (2008) ont évalué le devenir de batteries contenant des NTC en conditions de stockage : pour des pH faibles, et avec une quantité suffisante de MO, les boîtiers de batterie peuvent être corrodés, menant à la libération de NTC.

Part relarguée

Dans tous les cas, ces résultats suggèrent que la mobilité des NMM au sein de déchets peut être significative.

Des études en laboratoire ont cherché à quantifier les parts de NMM relarguées lors d'un stockage en ISDND. Pour cela, des essais batch ont été menés à partir de déchet de type OMR jeune auquel une suspension de nanoparticules a été ajoutée : nano-ZnO (Sakallioğlu *et al.*, 2016) et nano TiO₂ (Dulger *et al.*, 2016). Les résultats indiquent que, même pour des concentrations entrantes élevées en NMM, seulement 7 à 20 % du nano-ZnO et 3 à 19 % du nano-TiO₂ sont lixiviés dans les conditions du test, correspondant à du lixiviat jeune. Dans les deux cas, le pH et la force ionique n'impactent pas la lixiviation. Dulger *et al.* (2016) mettent par ailleurs en évidence que le type de déchet créé synthétiquement (papier, métaux, verre, déchets organiques et textiles) peut impacter la capacité de rétention des NP : la part de TiO₂ lixiviée varie de 0,6 % pour les surfaces métalliques à 5,2 % pour les déchets organiques. Ces résultats sont toutefois significatifs d'une ISDND sur le court terme : le comportement et relargage sur le plus long terme devra être étudié par ailleurs.

Suivi des NMM dans les lixiviats

Pour mieux comprendre le devenir des NMM au sein des lixiviats, Part *et al.* (2016) proposent d'utiliser les propriétés optiques de certains NMM, les points quantiques (Quantum Dots : QD), utilisées notamment comme semi-conducteurs. Leur empreinte optique unique permet de les différencier de la matière organique naturelle comme les protéines, les acides fulviques ou humiques, en utilisant des techniques non invasives, comme la fluorescence.

Les auteurs ont ainsi pu tracer des points quantiques de Te ou de CdSe introduits dans un lixiviat provenant d'une ISDND mature pendant une durée de deux mois et ce même après des processus d'altération, tels que la sorption, l'agrégation, l'agglomération et les interactions avec le carbone organique dissous (COD). Ces processus conduisent à des modifications des propriétés optiques des points quantiques, qui induisent des empreintes spectroscopiques uniques de points quantiques et permettent un traçage distinctif dans les lixiviats.

Cette technique semble intéressante à utiliser pour simuler des conditions de stockage en laboratoire ou sur site, afin d'étudier le comportement des NMM en ISDND sur le long terme et leur devenir ultime.

Principaux enseignements sur le relargage par les lixiviats d'ISDND

Sur la base de ces différentes études, on peut constater que la prédiction du potentiel de relargage des NP dans les lixiviats est complexe et dépend de nombreux facteurs (type de NP, teneur en MO dans les lixiviats et par extension âge de l'ISD, teneur en sels, pH...). La plupart des études ont été conduites à l'échelle du laboratoire et les conditions de stockage in situ ne sont pas forcément recrées complètement, de même que l'impact sur le long terme est difficile à évaluer.

Par ailleurs, l'analyse des éluats nécessite un équipement analytique spécial ainsi qu'une expertise spécifique. L'agence environnementale danoise (Danish EPA, 2014) souligne notamment le manque d'outils pratiques pour l'analyse des NP dans un lixiviat de déchets contenant une teneur élevée en éléments dissous. Ce n'est qu'en cas de matériau presque inerte avec une faible libération de sels qu'il est possible de caractériser les particules dans les éluats et d'obtenir une indication de la libération potentielle.

2.6.2.2 Potentiel de relargage par les lixiviats d'ISDI

Comme indiqué précédemment, des matériaux de déconstructions inertes peuvent contenir des NMM. C'est le cas des bétons et peintures. Dans une étude évaluant le potentiel de lixiviation de différents produits contenant des NMM, Hennebert *et al.* (2017) ont mesuré des quantités lixiviables de Ti pour du béton (1 mg/kg au maximum), et de divers éléments pour des peintures (Si, Al).

Une seule étude spécifique au relargage de NP au sein d'ISDI a été trouvée dans la littérature. Il s'agit d'une étude Suisse (Kaegi *et al.*, 2017) pour laquelle du lixiviat issu d'une ISDI a été collecté pendant un an et analysé pour quantifier les particules de nano-TiO₂. Les résultats indiquent que des particules de TiO₂ à la fois à l'échelle nanométrique et non nanométriques sont libérées des ISDI : à hauteur de 5 g/an par site pour le nano-TiO₂, pour un total d'environ 500 g/an de TiO₂ relargué. Ces quantités restent faibles, mais l'impact sur l'environnement de la forme nanoparticulaire n'est pas évalué.

Le relargage d'autres métaux ou éléments sous forme nanoparticulaire n'a à notre connaissance pas été évalué. Or l'utilisation de divers NMM (Ag, CeO₂, Fe₂O₃, SiO₂, TiO₂ et ZnO) est une pratique courante dans les peintures et bétons et d'autres NP peuvent par conséquent être relarguées des ISDI.

Par ailleurs, alors que certains métaux font l'objet de tests de lixiviation pour les intrants d'ISDI (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se) d'après l'Arrêté Ministériel du 28/10/2010 relatif aux ISDI) le Ti ou l'Ag par exemple, ne sont pas considérés. Par ailleurs, ces tests déterminent uniquement les quantités totales lixiviées et aucune comptabilisation des quantités nanoparticulaires n'est faite à ce jour.

Les lixiviats percolant à travers les ISDI étant rejetés au milieu naturel, le relargage de NP correspondant se fait directement dans l'environnement, ce qui semble particulièrement préoccupant.

Des recherches complémentaires pour quantifier les types de NP effectivement émises semblent nécessaires.

2.6.2.3 Potentiel de relargage en ISDD

A notre connaissance, aucune étude en lien avec le relargage de NMM au sein des ISDD telles que conçues et gérées en France n'a été publiée.

En Suisse, les déchets sont incinérés et les cendres résiduelles sont enfouies dans des décharges spécifiques pour l'enfouissement des résidus d'incinération des ordures ménagères et assimilées (OMA), des poussières des fumées et des résidus d'incinération des boues d'épuration. Des travaux ont été menés pour évaluer le potentiel de relargage des NMM à partir de lixiviats de ce type d'ISD, stockant une part importante de résidus d'incinération (Mitrano *et al.*, 2017). Les résultats ont montré la présence de Zn, Ag, et Cu (de l'ordre du µg/L) associés à des NP (1-100 nm) et des colloïdes (0.1-0,45 µm) ; des NP de TiO₂ et Zn et des particules de Fe microscopiques ont également été détectés dans le lixiviat.

Les valeurs déterminées dans cette étude sont les premières indications de la magnitude des émissions de particules nanométriques depuis les décharges spécifiques aux résidus d'incinération.

Le lixiviat collecté sur le site a montré la présence de NP et des caractéristiques similaires à différentes dates d'échantillonnage en termes de chimie de l'eau et de caractéristiques des particules.

Toutefois, les cendres sous chaudière des OMA d'âges différents ont montré des comportements de lixiviation différents, indiquant qu'à mesure que la décharge vieillit, différentes particules peuvent être mobilisées par l'altération de la décharge, qui induit entre autres, des variations de pH dus à la carbonatation. Ce processus engendre des changements dans la matrice de silice, qui est un facteur important agissant sur la lixiviation et donc sur la mobilité des particules.

D'autres études se concentrant sur le comportement en lixiviation des résidus d'incinération ont révélé que la plupart des particules nanométriques et colloïdales contenant des métaux étaient des sous-produits du procédé d'incinération plutôt que des NMM libérées qui conservaient leurs propriétés originales (Köster *et al.*, 2007 ; Saffarzadeh *et al.*, 2011).

En France, comme vu précédemment, les résidus d'épuration des fumées sont stockés en ISDI après stabilisation. Le risque de relargage de NP peut sembler moins important, toutefois une seule étude réalisée sur la lixiviation de cendres vitrifiées (Massari *et al.*, 2014) a été référencée. Les lixiviats d'ISDD sont collectés et traités de la même manière que les effluents d'ISDND. Leur teneur en MO peut toutefois varier, les déchets stockés étant moins putrescibles et les mécanismes de relargage / agrégation peuvent par conséquent différer.

2.6.2.4 Potentiel de relargage par le biogaz

Aucune étude relative à la surveillance *in situ* des NP atmosphériques et des particules issues des sites de stockage n'a été publiée à ce jour (Part *et al.*, 2018).

A l'échelle du laboratoire, Buha *et al.* (2014) ont simulé un processus de dispersion de cendres sous chaudière et cendres volantes d'incinération, comparable à l'érosion éolienne possible sur les décharges et a conclu que de tels procédés ne peuvent recasser en NMM individuels que les agglomérats à liaison lâche et non les agrégats étroitement liés⁴⁵.

Aucune étude relative au relargage de NMM par le biogaz n'a par ailleurs été recensée.

2.6.3 L'impact des nanomatériaux sur la filière et les traitements mis en œuvre

2.6.3.1 Impact sur la méthanogenèse

Quelques études ont été consacrées aux propriétés antimicrobiennes et antibactériennes des NMM dans les ISD. Par ailleurs, d'autres études visant à évaluer la toxicité des NMM sur les microorganismes présents dans les eaux usées peuvent aider à comprendre leur impact sur la méthanogenèse. Les NMM exercent leurs propriétés antimicrobiennes par différents mécanismes tels que la formation de dérivés réactifs de l'oxygène (DRO) et la perturbation de processus physiologiques et métaboliques (Edouk *et al.*, 2013).

Toute inhibition des processus de digestion anaérobie de la dégradation des déchets peut influencer sur le métabolisme syntrophique anaérobie, détruire l'équilibre entre les méthanogènes et d'autres microorganismes et interrompre la production de méthane (Grady *et al.*, 1999 ; McInerney *et al.*, 2009). La méthanogenèse est sensible à plusieurs groupes d'inhibiteurs dont les métaux lourds et les cations métalliques légers (Yang *et al.*, 2012).

Des études récentes ont montré par exemple que le nano-Ag peut inhiber la croissance bactérienne de 80 % pour des concentrations de 1 mg/L (Choi *et al.*, 2008 ; Choi et Hu, 2008). Les mécanismes inhibiteurs des ions d'argent et de l'argent ont été discutés par différents auteurs (Choi et Hu, 2008 ; Navarro *et al.*, 2008), mais la plupart de ces études ont été menées dans des conditions aérobies. Ces conditions entraînent la libération des ions Ag⁺ (Liu *et al.*, 2010). Toutefois, dans des conditions anaérobies similaires à un procédé de stockage en ISD (milieu très réducteur et avec pH pouvant potentiellement être faible), leur impact sur la digestion anaérobie n'est pas connu.

⁴⁵ On rappelle que les agglomérats sont constitués de particules faiblement liées, tandis que les agrégats sont constitués de particules fortement liées ou fusionnées (EC, 2011)

Quelques études ont été consacrées à évaluer l'impact de différents NMM sur la méthanogenèse :

- Yang *et al.* (2012) ont évalué l'impact du nano-Ag sur la digestion anaérobie d'OMA. Cette étude fait état d'une inhibition significative de la méthanogenèse pour une concentration de 10 mg/kg de nano-Ag (réduction de la production de biogaz, période prolongée d'accumulation d'Acides Gras Volatils, d'acide acétique et de DCO soluble, diminution du pH et de la population méthanogène). Cet impact n'a toutefois pas été observé à des concentrations plus faibles (1 mg/kg). Dans une étude complémentaire, Yang *et al.* (2013) ont par ailleurs démontré que c'est bien la forme nanoparticulaire qui inhibe la méthanogène, puisqu'ils n'ont pas observé d'inhibition par les ions argent.
- Selon Nguyen (2013), l'oxyde de zinc nanométrique (ZnO) et l'oxyde de cérium nanométrique (CeO₂) ont une influence sur la digestion anaérobie. Pour le nano-ZnO, une baisse de la production de biogaz (-65 %) a été observée, pour des concentrations élevées (1000 mg/l) toutefois. A des concentrations plus faibles (entre 100 et 500 mg/L), le système pourrait surmonter l'effet d'inhibition après 14 jours d'incubation. Concernant le nano-CeO₂, à l'inverse, c'est un effet positif qui a été observé sur la production de biogaz : augmentation de 11 % de la production pour des concentrations relativement faibles (de l'ordre de 10 mg/l).
- Temizel *et al.* (2017) ont montré, à partir de simulations en laboratoire, que la présence de nano-ZnO à hauteur de 100 mg de nano-ZnO/kg dans les déchets entraîne une diminution de la production de biogaz d'environ 15 %. Dans une étude complémentaire (Di Adario *et al.*, 2017), l'équipe a cherché à modéliser l'impact de différents paramètres sur la production de biogaz, parmi lesquels la concentration en nano-ZnO.
- Bolyard *et al.* (2013) ont de leur côté mis en évidence que les nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO), d'argent (Ag) et de dioxyde de titane (TiO₂) n'avaient pas d'effet inhibiteur sur les processus anaérobies ou aérobies lorsqu'ils étaient exposés à un lixiviat mature ou d'âge moyen, même à des concentrations importantes (jusqu'à 100 mg/L). Ceci est lié à la faible concentration en éléments ioniques libres dissous. En effet, la modélisation de la spéciation chimique explique que le Zn dissous dans le lixiviat était principalement associé à la matière organique dissoute, le Ti avec de l'hydroxyde et l'Ag avec du sulfure d'hydrogène et de l'ammoniac. Ainsi, moins de 1 % du Zn et de l'Ag dissous étaient sous forme ionique libre, et les concentrations ioniques libres de Ti et d'Ag étaient négligeables.

Ces résultats contradictoires indiquent l'importance du type de NP et des conditions environnementales dans le relargage des NP.

2.6.3.2 Impact sur la toxicité des lixiviats

On a montré précédemment la présence avérée de NMM dans les lixiviats d'ISD. Outre l'impact de cette présence intrinsèque de NP, le rapport OCDE (2016) souligne que les **NMM peuvent se lier à des polluants et renforcer leur toxicité, favorisant une migration accélérée de ces polluants dans l'air, le sol et l'eau**. En effet, la sorption de polluants sur des NMM peut accroître la toxicité, le transport (Farré *et al.*, 2009) et, dans certains cas, la biodisponibilité de ces polluants. He *et al.* (2012) ont établi, qu'outre les molécules organiques, des ions métalliques potentiellement toxiques pouvaient également être adsorbés à la surface des NP, ce qui a pour effet d'accroître le transport et les effets toxiques des atomes de métal (d'où l'utilisation de NMM dans l'élimination des métaux toxiques). Gao *et al.* (2008) font le même constat et leurs résultats montrent que le mercure sorbé sur des NMM pourrait devenir biodisponible et toxique s'il était introduit dans le milieu naturel. Cheng *et al.* (2004) et Yang *et al.* (2006) rapportent que des composés organiques tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) peuvent être adsorbés sur des NTC, ce qui accroît la toxicité des HAP. Toutefois, il existe des cas où les NMM peuvent réduire la toxicité des substances (Baun *et al.*, 2008).

Du fait de leur petite taille et de leur faible vitesse de déposition par gravitation, certains NMM peuvent rester plus longtemps en suspension dans l'air ou dans l'eau. Ils peuvent alors être transportés sur des distances beaucoup plus grandes que des particules plus grosses du même matériau (Lin *et al.*, 2010). En fonction des propriétés des NMM et du sol, les NMM peuvent être retenus par les particules du sol, ou traverser la matrice du sol et atteindre les eaux souterraines (Lin *et al.*, 2010). Les sols à forte teneur en argile tendent à stabiliser les NMM et à favoriser leur dispersion (USEPA, 2014). Cependant, selon Lecoanet *et al.* (2004), les différentes NMM présentent des différences notables pour ce qui est de leur comportement en matière de transport.

Par ailleurs, **l'augmentation des concentrations de NMM dans l'environnement peut avoir des effets chroniques à long terme par le biais de différentes chaînes alimentaires.** Certains NMM peuvent persister longtemps ou être absorbés par des organismes biologiques et constituer des facteurs de risque éco-toxicologique, subir une biodégradation ou s'accumuler dans les organismes vivants tout au long de la chaîne alimentaire, provoquant des effets chroniques à long terme (Edouk *et al.*, 2013 ; Lin *et al.*, 2010). La toxicité au niveau du réseau trophique a été signalée pour des bactéries, des plantes et des organismes multicellulaires aquatiques et terrestres (Holden *et al.*, 2014 ; Lui *et al.*, 2014 ; Maurer-Jones *et al.*, 2013). De plus, les capacités adsorbantes de certains NMM et leur aptitude à traverser des membranes suscitent des préoccupations liées au transport de produits chimiques toxiques dans les tissus et cellules (Musee, 2011). Ce point est important car bien que certains NMM ne soient pas toxiques, si un nanodéchet interagit avec d'autres flux de déchets classiques contenant des produits chimiques toxiques, il peut agir comme un cheval de Troie et transporter les produits toxiques dans la cellule (Limbach *et al.*, 2007). Cependant, la quantité de NMM pouvant agir de cette façon pour d'autres contaminants, après leur transformation, va dépendre de la concurrence entre les surfaces des NMM et les autres surfaces (Auffan *et al.*, 2012).

Le potentiel d'interactions entre les NMM et d'autres contaminants du lixiviat, qui peuvent à leur tour avoir un impact sur la toxicité et la dispersion des contaminants au-delà de la décharge, nécessite des investigations complémentaires. Ces facteurs, dans le scénario le plus défavorable, pourraient contribuer à une contamination de grande ampleur de l'environnement. Faute de réponse adéquate aux problèmes de gestion des déchets dans les décharges, le rejet de NMM (dans l'eau, l'air et le sol) pourrait entraîner une contamination des sols et des eaux superficielles et souterraines (Musee, 2011), particulièrement dans le cas des décharges non aménagées.

2.6.3.3 Risque de pénétration et transport des NMM dans les barrières de confinement

Compte tenu du potentiel de lixiviation des NP et de leur taille, la capacité des NMM de pénétrer dans ces membranes ou de migrer à travers elles doit être étudiée (Batley *et al.*, 2010).

Les membranes d'étanchéité actives des ISDND sont des membranes synthétiques pour isoler de l'environnement le contenu des décharges. Une barrière d'étanchéité passive (argile compactée) est également utilisée pour réaliser une seconde barrière physique. Dans le cas de sites anciens ou de décharges non-contrôlées, il peut n'y avoir qu'une barrière passive.

Les travaux de Siddique (2013) laissent à penser que des ISDN bien conçues seront capables de limiter durablement (une centaine d'années environ) le transport des NP dans l'environnement.

De même, des travaux récents de Saheli *et al.* (2013) ont montré l'absence de sorption ou de transport de NTC multifeuillets à travers une géomembrane HDPE (polyéthylène haute densité) de 0,5 mm, en conditions de laboratoire, après 1 mois d'essais. Leur perméation était relativement faible, avec un coefficient de diffusion estimé à moins de $5 \cdot 10^{15}$ m/s (Saheli *et al.*, 2017). En complément de ces tests à l'échelle de laboratoire, Saheli *et al.* (2017) ont modélisé différents scénarios avec des géomembranes HDPE et des doublures en argile géosynthétique et ont conclu que ces barrières techniques sont efficaces pour les NTC multifeuillets.

Enfin, dans une expérience conduite par NanoHouse (*Nanowaste Management*), les propriétés barrières des géomembranes vis-à-vis de suspensions de nanoparticules utilisées dans des peintures ont été évaluées. Le test de diffusion a montré que les nanoparticules ne traversaient pas la membrane, ce qui correspondrait, en conditions réelles, à une efficacité des géomembranes d'une durée de 12 ans.

Ainsi, pour des ISD avec barrières d'étanchéité active, le relargage vers le milieu naturel ne semble pas préoccupant. Dans le cas d'ISDI ou de sites de stockage non contrôlés (sans système actif d'étanchéité) toutefois, le confinement n'est pas assuré.

2.6.3.4 Capacité de traitement des NMM par les techniques actuelles de traitement des lixiviats

Les objectifs de qualité que les lixiviats d'ISDND doivent remplir pour un rejet dans le milieu naturel sont régis par l'arrêté modifié du 9 septembre 1997. Ils sont pour la plupart traités *in situ* par une séquence de procédés adaptés, mais une partie peut être envoyée en STEP.

Plusieurs types de traitements sont employés, souvent combinés entre eux, en fonction de la quantité et de la composition des lixiviats :

- Traitements biologiques : boues activées, lagunage, bioréacteur à membranes, lits bactériens, etc. ;
- Traitements physico-chimiques : coagulation-floculation, oxydation chimique ou photochimique, oxydation avancée, etc. ;
- Traitements membranaires : osmose inverse, ultrafiltration, nano-filtration ;
- Traitements thermiques, par concentration : évaporation, évaporation forcée, évapo-incinération.

D'une manière générale, selon les études sur les NMM dans les installations de traitement des eaux usées (qui ont des procédés majoritairement par boues activées, cf. chapitre correspondant), les nanoparticules peuvent :

- S'agréger naturellement entre elles, ce qui améliore leur sédimentation ;
- Se lier à des contaminants organiques qui sont finalement sédimentés ;
- Adhérer à des surfaces sélectives (DiSalvo *et al.*, 2008), soit de manière naturelle, soit de par les traitements appliqués.

Il a donc été observé que les installations classiques de traitement des eaux usées peuvent éliminer efficacement des eaux usées des NMM tels que l'oxyde d'argent, l'oxyde de zinc, l'oxyde de cérium et le dioxyde de titane nanométriques (Ag, ZnO, CeO₂ et TiO₂) ; cependant, les NMM tendent à s'accumuler (> 90%) dans les boues ou les biosolides (Westerhoff *et al.*, 2013).

En outre, des études récentes ont fait état de l'élimination réussie et de la séquestration des NMM dans des biosolides et, dans certains cas, de leur transformation. En effet, à l'exception du dioxyde de titane nanométrique (TiO₂), la minéralogie initiale de l'argent, du zinc et du cérium (Ag, Zn et Ce) est transformée par oxydation, réduction et dissolution. Cela se traduit par une transformation des NMM, qui ne présentent pas les mêmes propriétés que les NMM d'origine (Bottero, 2014). Kaegi *et al.* (2011) ont ainsi établi que le nano-Ag est sorbé sur les biosolides des eaux usées et chimiquement transformé, dans une large mesure, en sulfure d'argent (Ag₂S), beaucoup moins toxique que les autres formes d'argent (Ag). De même, Barton *et al.* (2014) montrent que les NMM initiaux étaient transformés en de nouveaux matériaux tels que l'oxalate de cérium, le sulfure d'argent (Ag₂S) ou le phosphate monohydrogéné de zinc (ZnHPO₄), qui n'auraient pas la même activité biologique que les NMM initiaux. Selon Nguyen (2013) toutefois, la toxicité de l'oxyde de zinc (ZnO) et de l'oxyde de cérium (CeO₂) nanométriques dans les biosolides persiste, ce qui pourrait inhiber *in fine* la viabilité bactérienne (dans le cas d'épandage des boues), la germination des graines et la croissance des racines des végétaux.

Pour ce qui concerne directement les ISDND, il est difficile d'établir une relation directe entre l'efficacité d'épuration des NMM dans les installations de traitement des eaux usées et le lixiviat des décharges. Cependant, il y a lieu de penser que les NMM se lieraient également aux matières organiques et aux bactéries dans le lixiviat. Des NMM pourraient être présents dans les boues résiduelles, du fait de l'accumulation de solides sédimentés durant le traitement biologique du lixiviat.

L'efficacité d'agrégation des NP dépend du type de NP, du milieu environnant et des procédés appliqués. Les meilleures techniques disponibles pour traiter les NMM restent à identifier pour le traitement sur site, mais des technologies émergent.

L'applicabilité des résultats du projet NANOSEP de l'ANR au traitement des lixiviat sera évaluée dans le cadre du rapport final. Ce projet, mené par des industriels et universitaires, vise à définir un procédé industriel pour séparer les NP des effluents industriels. Ce procédé de dépollution spécifiquement adapté au comportement en suspension aqueuse des NP repose sur la génération d'agrégats macrométriques de ces nano-objets, puis leur extraction du milieu liquide. Ce projet a montré que la combinaison de la floculation et de la séparation sur membrane était très efficace. Son applicabilité au traitement des lixiviat sera si possible recherchée, par contact des experts ayant participé à l'étude.

De même, le projet européen NANOFLOC travaille actuellement à la mise au point d'une nouvelle technologie basée sur la nano-suspension, la destabilisation et l'agglomération de NP chargées par électrofloculation. NANOFLOC explore également d'autres méthodes possibles comprenant la coagulation et la sédimentation, la flottation, la séparation magnétique (uniquement pour les particules

magnétiques) ou la mise en œuvre de fer zéro valent. Toutefois, aucune de ces options n'est universellement applicable ou efficace à elle seule, pour l'instant, pour le traitement des eaux usées. Son applicabilité au traitement des lixiviats semble par conséquent lointaine.

Lui *et al.* (2014) ont également identifié et évalué plusieurs techniques de traitement qui se sont révélées inégalement efficaces pour éliminer les NMM des eaux résiduelles, et notamment : 1) le traitement par coagulation et électrocoagulation ; 2) le traitement par flottation ; 3) le traitement par filtration ; 4) le traitement biologique, et 5) d'autres procédés de séparation des NMM. Selon Lui *et al.* (2014), il peut être difficile de traiter la matrice complexe contenant les NMM par une seule méthode, et différentes techniques doivent habituellement être utilisées conjointement pour une meilleure efficacité.

DiSalvo *et al.* (2008) suggèrent que l'élimination des NP des effluents aqueux, tels que le lixiviat, pourrait être réalisée par nanofiltration ou osmose inverse.

Au-delà de ce questionnement sur la possibilité de traiter les NMM par les techniques actuelles de dépollution des lixiviats, diverses sources expriment la crainte que les propriétés antibactériennes de nombreux NMM n'affectent la fonctionnalité des micro-organismes utilisés dans le traitement des eaux usées, particulièrement dans les installations de traitement par voie biologique (Di Salvo *et al.*, 2008 ; Klaine *et al.*, 2008 ; Health Council of the Netherlands, 2011 ; Musee, 2011 ; Holden *et al.*, 2014).

Yang *et al.* (2013) suggèrent que le rejet d'ions argent issus de nano-Ag dans les eaux usées pourrait inhiber la nitrification (conversion de l'ammoniaque (NH₃) en nitrate (NO₃) par les bactéries) et que le nano-ZnO et le nano-TiO₂ pourraient réduire l'efficacité d'élimination de l'azote et du phosphore, à des concentrations élevées. La nitrification est également une composante importante du traitement du lixiviat des décharges par les systèmes de traitement biologique sur site, qui sont utilisés pour éliminer la pollution organique soluble à l'aide de micro-organismes.

Cependant, ce phénomène pourrait ne se produire qu'à des concentrations élevées de NMM. Selon les résultats d'une étude conduite par Hou *et al.* (2012), jusqu'à une concentration de 0,5 mg/l, le nano-Ag n'aurait pas d'impact significatif sur l'efficacité de l'élimination de l'ammonium lors du procédé de traitement par boues activées.

Ces études confirment bien que certains NMM, en particulier les NP de métal et d'oxydes métalliques auraient le pouvoir d'inhiber les processus de traitement microbien dans les systèmes de traitement des lixiviats de décharge (et des eaux usées), lorsqu'ils sont présents à concentrations élevées et dans des conditions environnementales particulières. Leur impact dépend en particulier de la façon dont les constituants du lixiviat interagissent avec les NMM, de leur concentration, de la présence de conditions aérobies ou anaérobies, et des propriétés antibactériennes des NMM avant et après transformation.

A l'inverse, certaines NP peuvent être utilisées pour le traitement d'eaux usées et leur présence au sein des lixiviats peut par conséquent avoir un impact positif sur la qualité des lixiviats. En effet, les NP de fer sont utiles pour l'absorption, la réduction ou la dégradation de nombreux contaminants organiques et inorganiques (Joo and Cheng, 2006 ; Noubactep, 2010, Singh *et al.*, 2012) au sein des matrices liquides (eaux souterraines notamment). Peeters *et al.* (2015) ont donc cherché à évaluer le potentiel d'adsorption et de dégradation de composés organostanniques (TBT et TMeT), présents dans un lixiviat par différentes NP de fer (Fe⁰ (nZVI), FeO et Fe₃O₄). Les résultats ont révélé l'efficacité de ces NP dans certaines conditions de pH et de séquençage d'introduction. Ainsi, à titre d'exemple, le TBT a été le plus efficacement éliminé (96 %) lorsque le traitement séquentiel du lixiviat avec du nZVI (dispersé par mélange) a été appliqué d'abord à pH 8, suivi d'un traitement nZVI de la phase aqueuse, précédemment acidifiés à pH3 avec de l'acide citrique. Un tel traitement a en revanche moins efficacement éliminé le TMeT (seulement 40 %). Ces résultats indiquent par conséquent, que certaines NP peuvent avoir un impact positif sur la qualité des lixiviats, toutefois, il s'agit de procédés complexes, qui nécessitent d'être contrôlés.

2.6.4 Bilan sur les axes de recherche actuels et futurs

Plusieurs travaux de recherche se sont déjà consacrés à l'évaluation de l'impact de la présence de NMM au sein d'installations de stockage de déchets. La synthèse réalisée par Part *et al.* (2008) résume les points d'entrée potentiels et les voies d'émission des NMM dans et hors des décharges (cf. Figure 77).

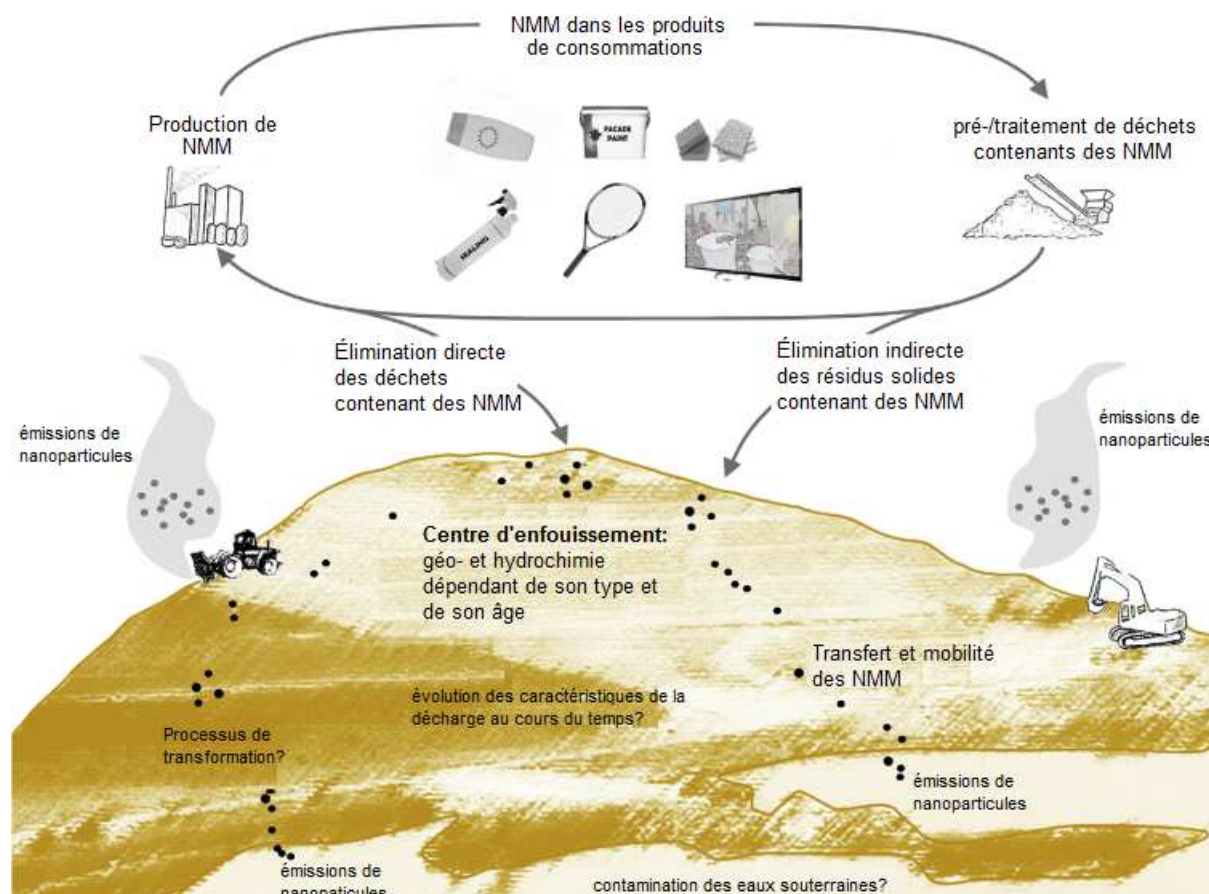


Figure 77. Les points d'entrée potentiels et les voies d'émission des ENM dans et hors des décharges (ISDND) (Part *et al.* 2018)

Les auteurs précisent également que parmi les 29 études qu'ils ont recensées sur le sujet, peu ont porté sur la surveillance des nano émissions durant l'exploitation d'ISDND (cf. Figure 78). La plupart des travaux se concentrent sur la compréhension du comportement des NMM au sein des lixiviats (stabilité et mobilité). Les mécanismes de libération et de transfert des NMM des déchets solides vers les flux lixiviés restent peu explorés et ne sont pas encore pleinement compris. De même, l'impact sur la méthanogenèse est relativement peu étudié.

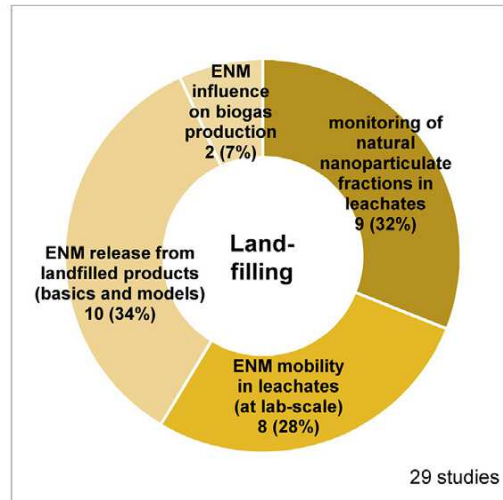


Figure 78. Résumé des études examinées traitant des déchets contenant des NMM et de leurs implications potentielles en stockage (Part et al., 2018)

2.6.4.1 Recherches complémentaires sur la présence de NMM au sein du biogaz

Le relargage de NMM par le biogaz a été très peu investigué. Seule une étude, à l'échelle du laboratoire et non *in situ* a été recensée sur la stabilité des agglomérats et agrégats de NP au sein du biogaz.

L'AFSSET (2008), dans son avis pour l'injection de certains types de biogaz dans le réseau de gaz naturel, recommandait toutefois :

«- la recherche de données de composition chimique et microbiologique des biogaz issus de boues de stations d'épuration et des déchets industriels en vue d'une évaluation des risques sanitaires, si leur injection devait être envisagée,

- de développer des programmes de recherche visant à renseigner les teneurs en éléments traces dans les biogaz épurés, mais également dans le gaz naturel distribué,
- d'acquérir des connaissances sur l'efficacité des systèmes d'épuration du biogaz brut,
- de rechercher des indicateurs pertinents de suivi de la qualité du biogaz dès lors que celui sera injecté,
- d'une manière plus générale de mieux renseigner l'exposition des usagers au gaz naturel, au biogaz et à leurs résidus de combustion ».

Dans ce cadre, des recherches complémentaires sur les émissions de NP aéroportées au sein du biogaz sont nécessaires car il n'existe aucune connaissance de la contribution réelle de ces particules à la pollution de l'air.

2.6.4.2 Recherches sur le relargage de NMM par les déchets stockés en ISDI

L'unique étude relative au relargage de NP au sein d'ISDI met bien en évidence la présence de NP dans les lixiviats.

Cette étude concernait par ailleurs uniquement le TiO₂ et le relargage d'autres métaux ou éléments sous forme nanoparticulaire n'a pas été évalué, alors que l'utilisation de divers NMM (Ag, CeO₂, Fe₂O₃, SiO₂, TiO₂ et ZnO) est une pratique courante dans les peintures et bétons et d'autres NP peuvent par conséquent être relarguées des ISDI.

Par ailleurs, alors que certains métaux font l'objet de tests de lixiviation pour les intrants d'ISDI (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se) d'après l'Arrêté Ministériel du 28/10/2010 relatif aux ISDI) le Ti ou l'Ag par exemple, ne sont pas considérés. De plus, ces tests déterminent uniquement les quantités totales lixiviées et aucune comptabilisation des quantités nanoparticulaires n'est faite à ce jour.

Les lixiviats percolant à travers les ISDI étant rejetés au milieu naturel, le relargage de NP correspondant se fait directement à l'environnement, ce qui semble particulièrement préoccupant.

Des recherches complémentaires pour quantifier les types de NP effectivement émises semblent nécessaires.

2.6.4.3 Recherches complémentaires sur le comportement et devenir des NMM au sein des lixiviats d'ISDND

Une première difficulté est liée aux limites métrologiques, qui ne permettent pas de distinguer la forme nanoparticulaire de la forme colloïdale des éléments considérés au sein des lixiviat. Toutefois, certains éléments peuvent avoir un impact y compris sous leur forme non nano et il importe d'évaluer la part lixiviable.

La prédiction du potentiel de relargage et des mécanismes de transport des nanoparticules au sein des lixiviats est par ailleurs complexe et dépend de nombreux facteurs (type de NP, teneur en MO dans les lixiviats et par extension âge de l'ISD, teneur en sels, pH...). Afin d'évaluer le potentiel de transport et la mobilité des NMM en conditions de stockage, il est par ailleurs crucial de considérer les propriétés liées au matériau et à la matrice, qui peuvent être sensiblement altérées au fil du temps et varier selon le type de décharge, ainsi que les éventuels processus de transformation des NMM. Nguyen *et al.* (2011) ont ainsi montré que la dégradation de l'époxy (contenant potentiellement des NMM) dans une décharge était linéaire au fil du temps. Toutefois, cela peut ne pas être le cas pour l'ensemble des matériaux considérés. Les recherches en lien avec le stockage de NMM devraient être combinées à des connaissances sur les propriétés spécifiques des NMM.

La plupart des études ont été conduites à l'échelle du laboratoire et les conditions de stockage *in situ* ne sont pas forcément recréées de manière satisfaisante. En outre, l'impact sur le long terme est difficile à évaluer. De plus, il manque des données quantifiées sur les flux potentiellement relargués au sein des lixiviats.

Le potentiel d'interactions entre les NMM et d'autres contaminants du lixiviat, qui peuvent à leur tour avoir un impact sur la toxicité et la dispersion des contaminants au-delà de la décharge, nécessite également des investigations complémentaires. En effet, la modification accidentelle de la surface des NMM en raison de la présence de solutés de lixiviat ainsi que des macromolécules et des nano-objets naturels peut impacter de façon significative le transport et le devenir des NMM dans les systèmes d'élimination des déchets (Lee *et al.*, 2016), y compris en tant que vecteurs de transport d'autres co-contaminants, tels que les métaux lourds ou les polluants organiques persistants. Le rapport OCDE (2016) rapporte que ce sujet est actuellement étudié par l'Union européenne (UE), les États-Unis et l'ANR (Agence nationale de la recherche) en France.

Enfin, l'analyse des éluats nécessite un équipement analytique spécial ainsi qu'une expertise spécifique. L'agence environnementale danoise (Danish EPA, 2014) souligne notamment le manque d'outils pratiques pour l'analyse des NP dans un lixiviat de déchets contenant une teneur élevée en éléments dissous. Ce n'est qu'en cas de matériau presque inerte avec une faible libération de sels qu'il est possible de caractériser les particules dans les éluats et d'obtenir une indication de la libération potentielle. De manière générale, il semble nécessaire de développer des outils analytiques spécifiques aux NMM au sein des lixiviats, pour quantifier les processus d'attachement et de dépôt, comme l'ont recommandé Mitrano *et al.* (2015) et Part *et al.* (2015). En particulier, les études futures devront relever le défi de la différenciation entre les NM naturels et manufacturés.

2.6.4.4 Recherches complémentaires sur le traitement des pollutions et des lixiviats

Les membranes d'étanchéité synthétiques, telles que conçues dans les ISDND modernes, devraient permettre de confiner les NMM, et des travaux de recherche leur sont actuellement consacrés. Cependant, des recherches complémentaires sont nécessaires, en particulier pour déterminer le risque potentiel d'infiltration des NMM, que ce soit à travers les barrières d'argile des décharges anciennes ou les décharges non contrôlées, ou même les ISDI, qui dépendent, pour le traitement, de l'atténuation naturelle. En cas de contamination particulaire de l'environnement par des NMM, de nouvelles techniques de dépollution biologique, telles que la mycoremédiation (consistant à utiliser des champignons pour éliminer les contaminants), voient actuellement le jour (Jakubiak *et al.*, 2014), qui pourraient être étudiées pour une dépollution des sols et des eaux souterraines.

Pour le traitement des NMM dans les lixiviats, une suite de technologies semble pouvoir éliminer efficacement les NMM des eaux usées. A noter qu'alors que l'impact de la présence de NMM au sein des STEP a été largement étudié (cf. chapitre correspondant), l'impact sur les technologies utilisées pour le traitement *in situ* des lixiviats (cas le plus courant) n'a pas été spécifiquement étudié. Les approches actuellement à l'essai à des fins industrielles peuvent être applicables au secteur des déchets, bien qu'il faille peut-être une combinaison de systèmes de traitement avancé pour éliminer les NMM du lixiviats. Des travaux complémentaires sur la définition des meilleures techniques disponibles sont toutefois nécessaires. Ils passent cependant par une amélioration des techniques de détection des NMM dans les lixiviats.

2.6.4.5 Vers de meilleures pratiques de stockage des NMM ?

Pour prévenir l'interaction des NP avec l'eau et ainsi diminuer éventuellement leur mobilité, les déchets contenant des NP qui présentent un risque pour l'environnement ou les conditions de fonctionnement de l'ISD (impact négatif sur la méthanogenèse ou sur le traitement des lixiviats) devraient être stockés de façon spécifique.

Pour que le traitement de nanodéchets solides dangereux soit efficace, il faut parvenir soit à lier fortement les NMM à une matrice solide, soit à les enfermer dans un contenant rigide imperméable (Edwards *et al.*, 2007). D'autres méthodes, comme la vitrification utilisée pour immobiliser des déchets hautement dangereux, ont été abondamment étudiées pour divers types de déchets nucléaires et industriels (Kavouras *et al.*, 2003) et ce type de démarche pourrait être exploré pour les nanodéchets hautement dangereux (Allan *et al.*, 2009).

La figure ci-dessous synthétise les effluents issus des différents modes de stockage des déchets et la présence potentielle de NMM au sein de chacun, en l'état actuel des connaissances.

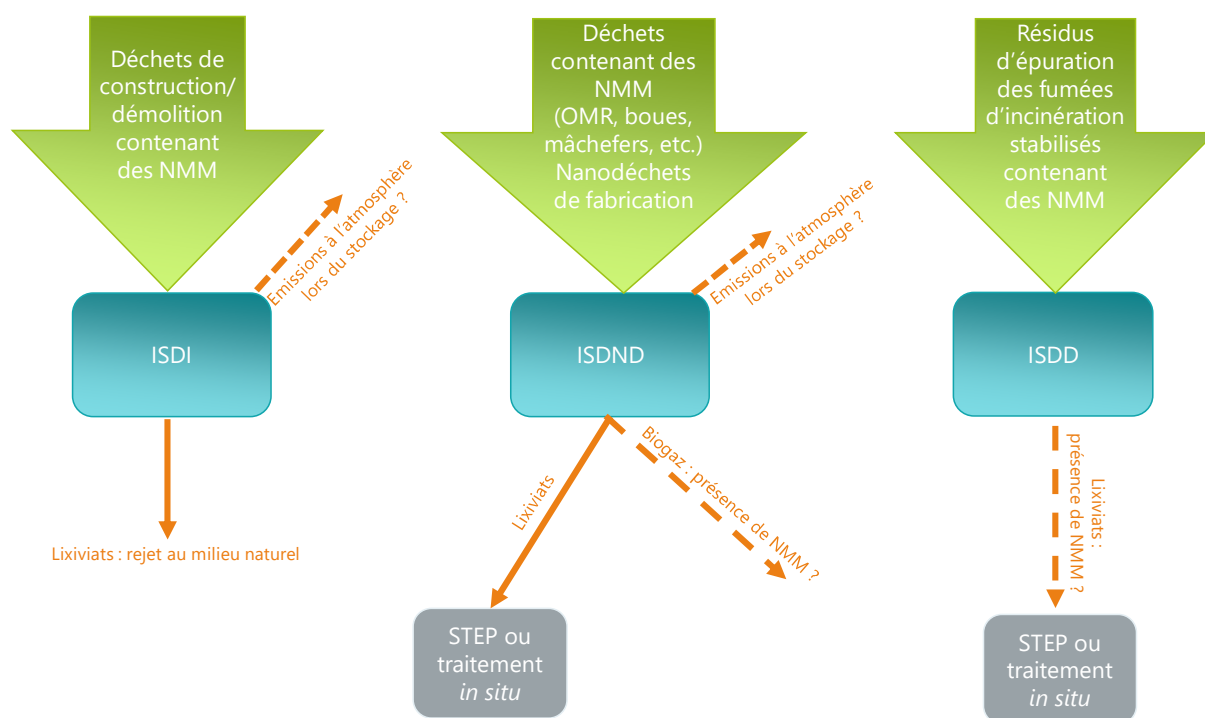


Figure 79. Effluents issus des différents modes de stockage et présence potentielle de NMM

Références bibliographiques

Allan J., Reed S., Bartlett J., Capra M. (2009) Comparison of Methods Used to Treat Nanowaste from Research and Manufacturing Facilities, University of Western Sydney et University of Queensland, AIOH2009 Conference, 5 – 9 December 2009, Canberra, ACT, Australia, 9p.

- Al-Kattan A., Wichser A., Vonbank R., Brunner S., Ulrich A., Zuind S., Arroyo Y., Golanski L., Nowack B. (2015) Characterization of materials released into water from paint containing nano-SiO₂. *Chemosphere* 119, pp. 1314-1321.
- Al-Kattan A., Wichser A., Vonbank R., Brunner S., Ulrich A., Zuind S., Arroyo Y., Golanski L., Nowack B. (2013) Release of TiO₂ from paints containing pigment-TiO₂ or nano-TiO₂ by weathering, *Environ. Sci., Processes Impacts*, 15, pp. 2186-2193.
- AMORCE (2007) Les installations de stockage des déchets, Dossiers Déchets, Série technique, 22, 34p.
- AFSSET (2008) AVIS de l'Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail Relatif à « L'évaluation des risques sanitaires liés à l'injection de biogaz dans le réseau de gaz naturel », Version Finale, Octobre 2008, 185p.
- Auffan M., Rose J., Proux O., Masion A., Liu W., Benameur L., Ziarelli F., Botta A., Chanéac C., Bottero J-Y. (2012) Is There a Trojan-Horse Effect during Magnetic Nanoparticles and Metalloid Cocontamination of Human Dermal Fibroblasts? *Environmental Science and Technology*, 46 (19), pp. 10789-10796.
- Barton, L.E. (2014) Theory and Methodology for determining Nanoparticle Affinity for Heteroaggregation in Environmental Matrices Using Batch Measurements. *Environmental Engineering Science* 31(7), pp. 421-427.
- Baun A., Sørensen S.N., Rasmussen R.F., Hartmann N.I.B, Koch, C.B. (2008) Toxicity and bioaccumulation of xenobiotic organic compounds in the presence of aqueous suspensions of aggregates of nano-C60, *Aquatic Toxicology*, 86 (3), 2008, pp. 379-387.
- Batley G. E., Mclaughlin M. J. (2010) Fate of Manufactured Nanomaterials in the Australian Environment: Department of the Environment, Water, Heritage and the Arts. <http://www.clw.csiro.au/publications/science/2010/FMF-manufactured-nanomaterials.pdf>.
- Boldrin, A., Hansen, S.F., Baun, A., Hartmann, N.I.B., Astrup, T.F. (2014) Environmental exposure assessment framework for nanoparticles in solid waste. *J. Nanopart. Res.*, 16, pp. 2394–2412.
- Bolyard, S. (2011) Fate of Nanomaterials in Municipal Solid Waste Landfills, accédé en mars 2018, disponible via : <https://nees.org/resources/2105>.
- Bolyard *et al.* (2012) The Fate and Transport of Nanoparticles in Municipal Solid Waste Landfills, University of Central Florida, accédé en mars 2018 disponible via : http://pure.ltu.se/portal/files/36938608/TR.Anders_Lagerkvist.Komplett.pdf.
- Bottero J-Y , Auffan,M , Borschnek D , Chaurand, P, Labille J, Levard C, Masion A, Tella M., Rose J., Wiesner M.R. (2014) Nanotechnology, Global Development in the frame of Environmental Risk Forecasting. A necessity of interdisciplinary researches, *Comptes Rendus Geosciences, Académie des sciences (France)*.
- Buha, J., Mueller, N., Nowack, B., Ulrich, A., Losert, S., Wang, J. (2014) Physical and chemical characterization of fly ashes from swiss waste incineration plants and determination of the ash fraction in the nanometer range. *Environ. Sci. Technol.* 48 (9), pp. 4765–4773.
- Burkhardt, M., Dietschweiler, C., Schmidt, S., Englert, A., Hemmann, J., Sinnet, B., Kägi, R. (2015) Titandioxid - Leitsubstanz für Nanopartikel in Deponie-Sickerwasser. *Aqua & Gas*, 12, 47p.
- Chen, K.L., Elimelech, M. (2006) Aggregation and deposition kinetics of fullerene (C-60) nanoparticles. *Langmuir*, 22 (26), pp. 10994–11001.
- Danish EPA (2014) Nanomaterials in waste, Issues and new knowledge, Environmental Project No. 1608, 84p.
- Di Addario M., Temizel I., Edes N., Onay T.T., Demirel B., Coptly N.K., Ruggeri B. (2017) Development of Fuzzylogic model to predict the effects of ZnO nanoparticles on methane production from simulated landfill, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5, pp. 5944–5953.
- Cheng C, T Kan A, Tomson M. (2004) Naphthalene adsorption and desorption from aqueous C-60 fullerene, *Journal of Chemical Engineering and Data*, (49), pp. 675–683.

- Choi O., Deng K.K., Kim N.J., Ross Jr., L. Surampalli R.Y., Hu Z. (2008) The inhibitory effects of silver nanoparticles, silver ions, and silver chloride colloids on microbial growth. *Water Research* 42, pp. 3066–3074.
- Choi, O., Hu, Z. (2008) Size dependent and reactive oxygen species related nanosilver toxicity to nitrifying bacteria. *Environmental Science and Technology* 42, pp. 4583–4588.
- DiSalvo R. M. Jr., McCollum G. R., Whelton A., (2008) Evaluating the Impact of Nanoparticles on Wastewater Collection and Treatment Systems in Virginia, Draper Aden Associates Inc.
- Dulger M. Sakalloglu T., Temizel I. Demirel B., Coptu N.K., Onay T.T. Uyguner-Demirel C.S., Karanfil T. (2016) Leaching potential of nano-scale titanium dioxide in fresh municipal solid waste, *Chemosphere*, 44, pp. 1567–1572.
- Eduok S , Martin B , Villa R , Nocker A , Jefferson B , Coulon F. (2013) Evaluation of Engineered nanoparticle toxic effect on wastewater microorganisms: Current status and challenges, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 95, pp.1-9.
- Edwards J., Harford A., Wright P., Priestly B. (2007) Current OHS best practices for the Australian nanotechnology industry: a position paper by the NanoSafe Australia Network, *Journal of Occupational Health and Safety, Australia and New Zealand*, Vol. 23, N° 4, pp. 315-331.
- Farré M.; [Gajda-Schranz, K.](#); [Kantiani, L.](#); [Barceló, D.](#) (2009) Ecotoxicity and analysis of nanomaterials in the aquatic environment, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 393 (1), pp. 81-95.
- Gao J , Bonzongo J-C J, Bitton G , Li Y , Wu C-Y. (2008) Nanowastes and the Environment: Using Mercury as an Example Pollutant to Assess the Environmental Fate of Chemicals Adsorbed onto Manufactured Nanomaterials, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27 (4), pp. 808-810.
- Gounaris, V., Anderson, P.R., Holsen, T.M. (1993) Characteristics and environmental significance of colloids in landfill leachate. *Environ. Sci. Technol.* 27 (7), pp. 1381–1387.
- Grady, J.L.C.P., Daigger, G.T., Lim, H.C. (1999) *Biological Wastewater Treatment*. CRC Press.
- Hansen, S.F. *et al.* (2008) Categorization framework to aid exposure assessment of nanomaterials in consumer products, *Ecotoxicology* 2008:17, pp. 38-47.
- Hansen S. F. (2009) Regulation and Risk Assessment of Nanomaterials: too little too late? Thèse de doctorat, Department of Environmental Engineering, Technical University of Denmark.
- Harper S., Wohlleben W., Doa M. Nowack B., Clancy S., Canady R., Maynard A. (2015) Measuring Nanomaterial Release from Carbon Nanotube Composites: Review of the State of the Science, *J. Phys.: Conf. Ser.* 617 012026.
- Health Council of the Netherlands (2011) Nanomaterials in Waste, www.gezondheidsraad.nl/sites/default/files/Nano_waste_201114E.pdf
- Hennebert P., Avellan M., Yan J., Aguerre-Charioll O. (2013) Experimental evidence of colloids and nanoparticles presence from 25 waste leachates, *Waste Management* 33(9), pp. 1870-1881.
- Hennebert P., Anderson A., Merdy P. (2017) Mineral nanoparticles in waste: potential sources, occurrence in some engineered nanomaterials leachates, municipal sewage sludges and municipal landfill sludges, *Journal of Biotechnology & Biomaterials*, 7.2.
- Holden P.A, Schimel J.P, Godwin H.A. (2014) Five reasons to use bacteria when assessing manufactured nanomaterial environmental hazards and fates, *Current Opinion in Biotechnology*, 27 , pp.:73-78.
- Hincapié, I., Caballero-Guzman, A., Hiltbrunner, D. and Nowack, B. (2015) Use of engineered nanomaterials in the construction industry with specific emphasis on paints and their flows in construction and demolition waste in Switzerland. *Waste management* 43, pp. 398-406.
- Holden P.A., Schimel J.P., Godwin H.A. (2014) Five reasons to use bacteria when assessing manufactured nanomaterial environmental hazards and fates, *Current Opinion in Biotechnology*, 27, pp.73-78.

- Hou L., Li K., Ding Y., Li Y., Chen J., Wu X., Li X. (2012) Removal of silver nanoparticles in simulated wastewater treatment processes and its impact on COD and NH₄ reduction, *Chemosphere* 87, pp.248-252.
- Hyung, H., Kim, J.-H. (2009) Dispersion of C60 in natural water and removal by conventional drinking water treatment processes. *Water Research* 43 (9), pp. 2463–2470.
- Hyung, H., Kim, J.H. (2008) Natural organic matter (NOM) adsorption to multiwalled carbon nanotubes: Effect of NOM characteristics and water quality parameters. *Environmental Science & Technology* 42 (12), pp. 4416–4421.
- Jaisi, D.P., Saleh, N.B., Blake, R.E., Elimelech, M. (2008) Transport of single-walled carbon nanotubes in porous media: filtration mechanisms and reversibility. *Environmental Science & Technology* 42 (22), pp. 8317–8323.
- Jakubiak M, Giska I, Asztemborska M, Bystrzejewska-Piotrowska G (2014) Bioaccumulation and biosorption of inorganic nanoparticles: factors affecting the efficiency of nanoparticle mycoextraction by liquid-grown mycelia of *Pleurotus eryngii* and *Trametes versicolor*. *Mycol Prog* 13, pp. 525–532.
- Jensen, D.L., Christensen, T.H., 1999. Colloidal and dissolved metals in leachates from four Danish landfills. *Water Res.* 33 (9), pp. 2139–2147.
- Joo, S.H., Cheng, I.F. (2006) *Nanotechnology for Environmental Remediation*. Springer Science Business Media, Inc., New York, USA, pp.41–96.
- Kaegi R., Englert A., Gondikas A., Sinnet B., von der Kammer F., Burkhardt M. (2016) Release of TiO₂ – (Nano) particles from construction and demolition landfills, *NanoImpact* (8), pp. 73-79.
- Kavouras P., Komninou P., Chrissafis K., Kaimakamis G., Kokkou S., Paraskevopoulos K., Karakostas T. (2003) Microstructural changes of processed vitrified solid waste products, *Journal of European Ceramic Society*, 23, pp. 1305–11.
- Keller A, McFerran S, Lazareva A, Suh S (2013) Global life cycle releases of engineered nanomaterials. *J Nanopart Res.* 15(6), pp. 1692-4.
- Kim, B., Park, C.S., Murayama, M., Hochella, M.F. (2010) Discovery and characterization of silver sulfide nanoparticles in final sewage sludge products. *Environmental Science and Technology* 44 (19), pp 7509-7514.
- Kim Y. (2014) Nanowastes treatment in environmental media, *Environmental Health and Toxicology*, (29), pp 2233-6567.
- Kjeldsen, P., Barlaz, M.A., Rooker, A.P., Baun, A., Christensen, T.H. (2002) Present and long-term composition of MSW landfill leachate: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 32 (4), pp. 297–336.
- Klaine S.J., Alvarez P.J.J, Batley G.E., Fernandes T.F., Handy R.D., Lyon D.Y., Mahendra S., McLaughlin M.J., Lead J.R. (2008) Nanomaterials in the environment: behavior, fate, bioavailability, and effects. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27(9), pp.1825–51.
- Köhler A.R., Som C., Helland A., Gottschalk F. (2008) Studying the potential release of carbon nanotubes throughout the application life cycle, *Journal of Cleaner Production*, 16, pp. 927-937.
- Krammer F, Wagner S, Gondikas A, Neubauer E (2014) Spot the Difference: Engineered and Natural Nanoparticles in the Environment-Release, Behavior, and Fate, *Angewandte Chemie*, 53, pp. 12398-12419.
- Kohler A.R, Som C, Helland A, Gottschalk F. (2008) Studying the potential release of carbon nanotubes throughout the application life cycle, *Journal of Cleaner Production*, 16, pp. 927-937.
- Köster, R., Wagner, T., Delay, M., Frimmel, F.H. (2007) Release of contaminants from bottom ashes – colloid facilitated transport and colloid trace analysis by means of laser-induced breakdown detection (LIBD). In: F.H., Von Der Kammer, F., Flemming, H.-C. (Eds.), *Colloidal Transport in Porous Media*. Frimmel, Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg, pp. 251–272.
- Labille J, Feng J, Botta C, Borschneck D, Sammut M, Cabie M, Auffan M, Rose J, Bottero J-Y. (2010) Aging of TiO₂ nanocomposites used in sunscreen. Dispersion and fate of the degradation products in aqueous environment, *Environmental Pollution* 158 (12), pp. 3482-3489.

- Lee, J., Bartelt-Hunt, S.L., Li, Y., Gilrein, E.J. (2016) The influence of ionic strength and organic compounds on nanoparticle TiO₂ (n-TiO₂) aggregation. *Chemosphere* 154, pp. 187–193
- Lecoanet H.F, Bottero J-Y, Wiesner M.R. (2004) Laboratory assessment of the mobility of nanomaterials in porous media, *Environmental Science and Technology* 38(19), pp. 5164-5169.
- Li, M.H., Huang, C.P. (2010) Stability of oxidized single-walled carbon nanotubes in the presence of simple electrolytes and humic acid. *Carbon* 48 (15), pp. 4527–4534.
- Li, R., Yue, D., Liu, J., Nie, Y. (2009) Size fractionation of organic matter and heavy metals in raw and treated leachate. *Waste Manage. (Oxford)* 29 (9), pp. 2527–2533.
- Limbach L.K, Wick P, Manser P, Jan Stark W (2007) Exposure of Engineered Nanoparticles to Human Lung Epithelial Cells: Influence of Chemical Composition and Catalytic Activity on Oxidative Stress, *Environmental Science and Technology* 41 (11), pp. 4158–4163.
- Lin D.H., Xing B.S. (2008) Tannic acid adsorption and its role for stabilizing carbon nanotube suspensions. *Environmental Science & Technology* 42 (16), 5917–5923.
- Lin D, Tian X, Wu F, Xing B (2010) Fate and Transport of Engineered Nanomaterials in the Environment, *Journal of Environmental Quality*, 39, pp. 1-13.
- Lozano P, Berge N.D (2012) Single-walled carbon nanotube behavior in representative mature leachate. *Waste Manag* 32(9):1699–1711.
- Lui Y., Tourbin M, Lachaize S, Guiraud P. (2014) Nanoparticles in wastewaters: Hazards, fate and remediation, *Powder Technology* 255, pp. 149-156.
- Massari A., Beggio M., Hreglich S., Marin R., Zuin S. (2014) Behavior of TiO₂ nanoparticles during incineration of solid paint waste: A lab-scale test, *Waste Management* 34, pp. 1897-1907.
- Maurer-Jones M, Gunsolus I, Murphy C, Haynes C. (2013) Toxicity of Engineered Nanoparticles in the Environment, *Analytical Chemistry* (85), pp. 3036-3049.
- McInerney, M.J., Sieber, J.R., Gunsalus, R.P. (2009) Syntrophy in anaerobic global carbon cycles. *Current Opinion in Biotechnology* 20, pp. 623–632.
- Mitrano D., He X., Wang J. Nowack B. (2017) Nanomaterials in Landfills. Module 2: Nanomaterials in landfill leachate. Empa St. Gallen.
- Mueller, N.C., Nowack, B. (2008) Exposure modeling of engineered nanoparticles in the environment. *Environmental Science and Technology* 42 (12), pp. 4447-4453.
- Musee (2011) Nanowastes and the environment: potential new waste management paradigm. *Environ.Int.*37, pp. 112–128.
- Navarro, E., Piccapietra, F., Wagner, B., Marconi, F., Kaegi, R., Odzak, N., Sigg, L., Behra, R. (2008) Toxicity of silver nanoparticles to *Chlamydomonas reinhardtii*. *Environmental Science and Technology* 42, pp. 8959–8964.
- NANOFLOC, Electro-agglomeration and separation of Engineered NanoParticles from process and waste water in the coating industry to minimise health and environmental risks », www.asio.cz/en/nanofloc.
- NanoHouse Dissemination Report (2013) Nanowaste Management, report n° 2013-05, [http://www-nanohouse.cea.fr/home/liblocal/docs/Dissemination Reports/NanoHouse D R5.pdf](http://www-nanohouse.cea.fr/home/liblocal/docs/Dissemination%20Reports/NanoHouse%20D%20R5.pdf).
- NANOSUSTAIN (2013a) Case Study No. 2. Nanoscale Zinc Oxide. www.nanosustain.eu/case-studies
- NANOSUSTAIN (2013b) Final Newsletter. www.nanosustain.eu.
- Nguyen, M.D. (2013) Effects of CeO₂ and ZnO nanoparticles on Anaerobic Digestion and Toxicity of Digested Sludge, mémoire de master – Université de Dalat (Vietnam).
- Nguyen T., Pellegrin B., Bernard C., Gu X., Gorham J.M., Stutzman P. (2011) Fate of nanoparticles during life cycle of polymer nanocomposites. *J Phys* 304: pp. 12–60.
- Noubactep,C. (2010) Review : the fundamental mechanism of aqueous contaminant removal by metallic iron. *Water SA* 36, pp.663–670.

Nowack B. David R.M., Fissan H. Morris H.; Shatkin J.A.; Stintz, M., Zepp R., Brouwer D. (2013) Potential release scenarios for carbon nanotubes used in composites. Review, *Environment International*, 59, pp. 1–11.

OCDE / OECD (2016) Nanomaterials in waste streams. Current knowledge on risks and impacts, 96 p.

Part F., Berge N., Baran P., Stringfellow A., Sun W., Bartelt-Hunt S., Mitrano D., Li L., Hennebert P., Quicker P., Bolyard S.C., Huber-Humer M. (2018) A review of the fate of engineered nanomaterials in municipal solid waste streams, *Waste Management* 75, pp/ 427–449.

Part F., Zaba C., Bixner O., Zafiu C., Hann S., Sinner E.K., Huber-Humer M. (2016) Traceability of fluorescent engineered nanomaterials and their fate in complex liquid waste matrices, *Environmental Pollution* 214, pp. 795-805.

Prevot A., Le-Calvez N., Aubert J. (2015) Nanosécurité : Etudier les émissions des déchets nanostructurés dans les procédés d'incinération. Résultats du projet NanoFlueGas, ADEME, Tredi, Mines Nantes, INERIS, 19 p.

Petosa, A.R., Jaisi, D.P., Quevedo, I.R., Elimelech, M., Tufenkji, N (2010) Aggregation and deposition of engineered nanomaterials in aquatic environments: role of physicochemical interactions. *Environmental Science & Technology* 44 (17), pp. 6532–6549.

Reinhart D., Berge, N., Swadeshmukul, S., Bolyard, S.C. (2010) Emerging contaminants:nanomaterial fate in landfills.*Waste Management* 30, pp. 2020–2021.

Sakallioglu T., Bakirdoven M., Temizel I., Demirel B.,Copty N.K., Onay T.T., Uyguner Demirel C.S., Karanfi T. (2016) Leaching of nano-ZnO in municipal solid waste, *Chemosphere* 144, pp. 1567–1572.

Saheli P.T, Rowe R.K., Petersen E.J., O'Carroll D.M. (2013) Diffusive transport of multiwall carbon nanotubes through an HDPE geomembrane, *Geo Montreal* 2013.

Saheli, P.T., Rowe, R.K., Petersen, E.J., O'Carroll, D.M. (2017) Diffusion of multiwall carbon nanotubes through a high-density polyethylene geomembrane. *Geosyn. Int.* 24 (2), pp. 184–197.

Saleh, N.B., Pfefferle, L.D., Elimelech, M. (2010) Influence of biomacromolecules and humic acid on the aggregation kinetics of single-walled carbon nanotubes. *Environmental Science & Technology* 44 (7), 2412–2418.

Saleh, N.B., Pfefferle, L.D., Elimelech, M. (2008) Aggregation kinetics of multiwalled carbon nanotubes in aquatic systems: measurements and environmental implications. *Environmental Science & Technology* 42 (21), pp. 7963–7969.

Saffarzadeh, A., Shimaoka, T., Wei, Y., Gardner, K.H., Musselman, C.N. (2011) Impacts of natural weathering on the transformation/neoformation processes in landfilled MSWI bottom ash: a geoenvironmental perspective. *Waste Manage.* 31 (12), pp. 2440–2454.

Siddique S.N. (2013) Simulation of Fate of Nanoparticles in Landfill Barrier Systems, Dissertation-University of Western Ontario.

Singh, R., Misra,V., Prata Singh,R. (2012) Removal of hexavalent chromium from contaminated groundwater using zero-valent ironnanoparticles. *Environ. Monit. Assess.*184, pp.3643–3651

Suzuki S., Part F., Matsufuji Y., Humer M-H. (2018) Modeling the fate and end-of-life phase of engineered nanomaterials in the Japanese construction sector, *Waste Management* 72, pp. 389–398.

Temizel I., Emadian M., Di Addario M., Onay T.T., Demirel B., Copty N.K., Karanfil T. (2017) Effect of nano-ZnO on biogas generation from simulated landfills, *Waste Management* 63, pp.18–26.

USEPA (United States Environmental Protection Agency) (2014) Technical Factsheet- Nanomaterials, van Broekhuizen, F.A. and van Broekhuizen, P.C. (2009) Nanotechnology in the European Construction Industry-State of the Art 2009. IVAM UvA BV, Amsterdam-NL.

Wang, P., Shi, Q.H., Liang, H.J., Steuerman, D.W., Stucky, G.D., Keller, A.A., (2008a) Enhanced environmental mobility of carbon nanotubes in the presence of humic acid and their removal from aqueous solution. *Small* 4 (12), pp. 2166–2170.

Wang, Y.G., Li, Y.S., Fortner, J.D., Hughes, J.B., Abriola, L.M., Pennell, K.D. (2008b) Transport and retention of nanoscale C-60 aggregates in water-saturated porous media. *Environmental Science and Technology* 42 (10), pp. 3588–3594.

Wang, Y.G., Li, Y.S., Pennell, K.D. (2008c) Influence of electrolyte species and concentration on the aggregation and transport of fullerene nanoparticles in quartz sands. *Environmental Toxicology and Chemistry* 27 (9), pp. 1860–1867.

Westerhoff P.K., Kiser M.A., Hristovski K. (2013), Nanomaterial Removal and Transformation During Biological Wastewater Treatment, *Environmental Engineering Science*, 30.

Yang K, Zhu L, Xing B. (2006) Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by carbon nanomaterials, *Environmental Science and Technology* 2006; 40(6), pp.1855–61.

Yang Y., Xu M., Wall J.D., Hu Z. (2012) Nanosilver impact on methanogenesis and biogas production from municipal solid waste *Waste Management* 32, pp. 816–825.

Yang Y., Gajaraj S., Wall J.D., Hu Z. (2013) A comparison of nanosilver and silver ion effects on bioreactor landfill operations and methanogenic population dynamics, *Water Research* 47, pp. 3422-3430.

Conclusions

Différentes sources de nanodéchets

C'est la découverte des fullerènes en 1985 et des nanotubes de carbones en 1991, ainsi que des techniques d'observation de la matière à petite échelle (le premier microscope à effet tunnel, l'électronique moléculaire, etc.) qui ont fait grandement progresser le domaine des nanotechnologies. Dès le début des années 2000, les nanomatériaux passent de la sphère exclusivement scientifique à une production de nature plus industrielle. Depuis, l'utilisation des NMM est courante dans des secteurs d'activités variés (l'électronique, l'automobile, l'aéronautique, l'industrie spatiale, la défense, les communications, la chimie, les biotechnologies, l'industrie cosmétique et pharmaceutique, les matériaux de construction, la métallurgie, l'industrie textile, de l'énergie, etc.). De nombreux produits de la vie quotidienne en contiennent, qui une fois en fin de vie peuvent se retrouver au sein des filières de traitement des déchets (cf. Figure 80).

En entrant dans une nouvelle ère de développement accru, les nanotechnologies se sont exposées à l'opinion publique qui n'a pas tardé à formuler des craintes quant aux incertitudes et aux risques associés aux nanomatériaux. La fin de vie des NMM et l'impact de leur gestion au sein des filières de traitement des déchets est une des problématiques soulevées.

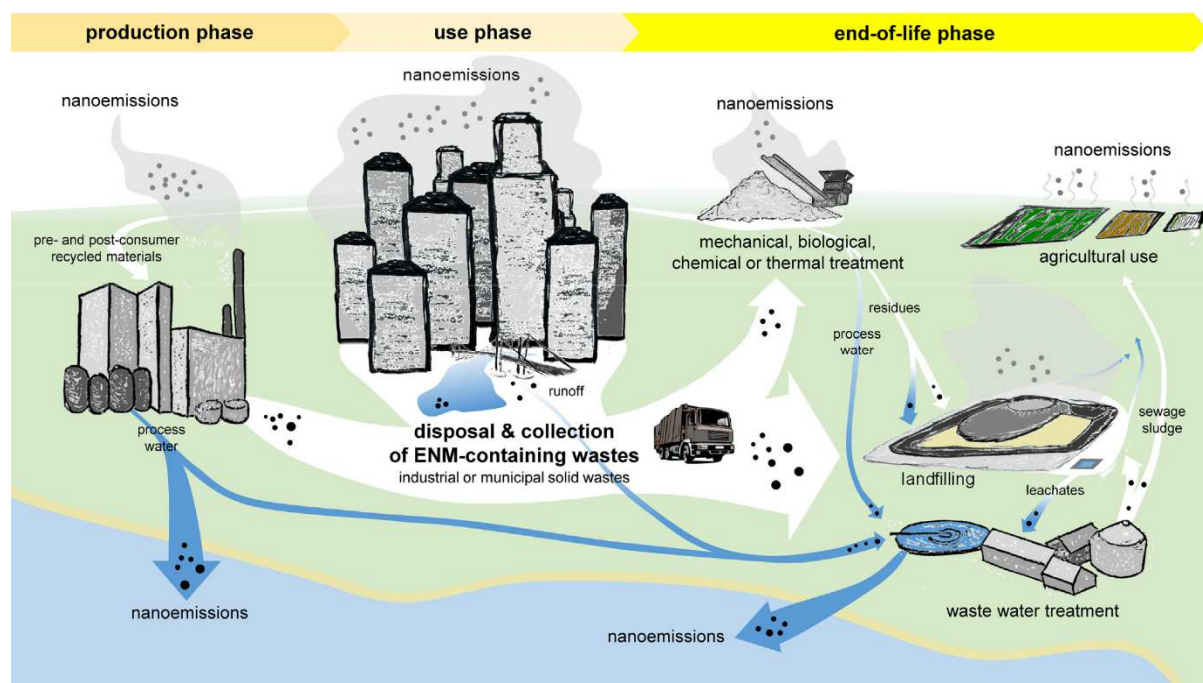
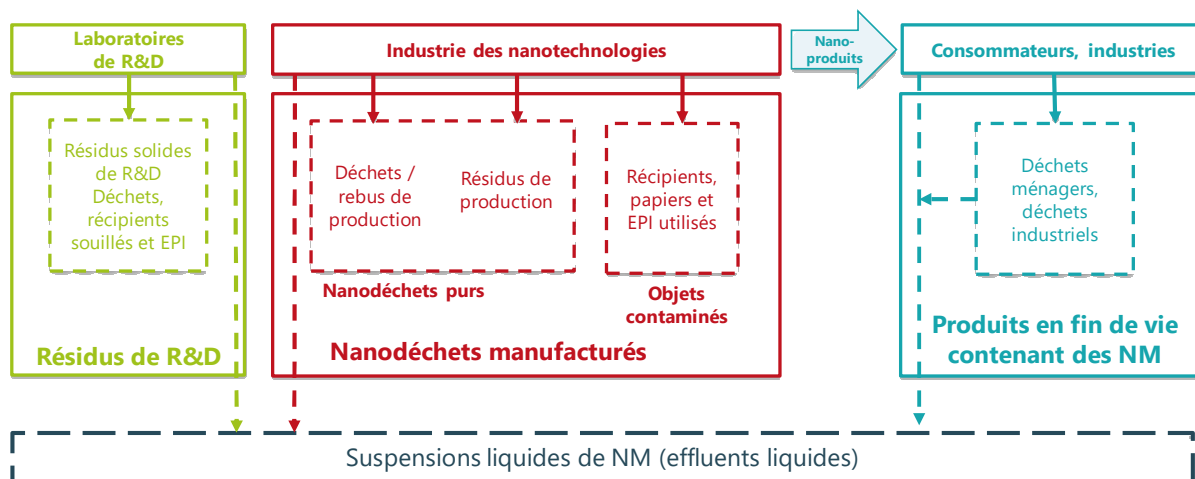


Figure 80. Cycle de vie des produits contenant des NMM (Part et al., 2018)

Il est considéré qu'un nanodéchets peut inclure :

- des NMM purs issus des laboratoires de recherche ou encore de l'industrie les produisant ;
- des NMM contenus dans les produits du quotidien (cosmétiques, produits de l'agro-alimentaire, nouvelles technologies, textiles d'habillement, matériaux de construction, etc.) ;
- des produits contaminés par des NM manufacturés.



Une définition de nanodéchets fait toutefois encore défaut. En effet, alors qu'il y a peu de doutes sur le fait que des déchets issus directement de l'industrie productrice de NMM, des laboratoires de recherche sur le sujet, ou encore des produits en fin de vie contenant des nano-objets peuvent être considérés comme étant des nanodéchets, la question se pose de savoir si, tout comme pour la définition réglementaire d'un NMM, il est nécessaire d'appliquer un seuil à partir duquel le terme devient applicable.

Un début de prise en compte de la spécificité des nanodéchets dans la réglementation

La Commission Européenne considère les NMM comme des substances. A ce titre, ils sont contraints aux dispositifs juridiques existants prévus dans la réglementation REACH et le règlement dit CLP, *Classification Labelling and Packaging* relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges de substances, à ce jour peu adapté aux éléments sous forme nanométrique. Ainsi, du fait de la difficulté d'identification et de caractérisation des NMM, du manque d'informations sur leur devenir, comportement et toxicité, peu de NMM sont classés sous ces deux règlements. La Commission Européenne a récemment (avril et décembre 2018) voté la modification des annexes de REACH, pour permettre de mieux prendre en compte les NMM lors de l'enregistrement annuel obligatoire des substances chimiques. Les dispositions entreront en application à partir du 1^{er} janvier 2020.

Des obligations de déclaration de présence de NMM existent par ailleurs au niveau européen pour certains produits de consommation quotidienne. C'est le cas pour les denrées alimentaires (obligation d'étiquetage d'après le Règlement INCO), pour les biocides (obligation d'étiquetage d'après le Règlement Biocide) et pour les cosmétiques (évaluation spéciale des risques et obligation de déclaration et d'étiquetage d'après la Réglementation cosmétique).

La réglementation française (Articles L. 523-1 à L.523-3 du CdE) est précurseur avec son obligation depuis 2013 pour les producteurs, les distributeurs, fabricants et utilisateurs professionnels français de s'identifier et d'identifier leurs produits contenant des nanoparticules sur la plateforme en ligne R-Nano. Ainsi, les quantités et les usages des substances à l'état nanoparticulaire produites, distribuées ou importées en France doivent être déclarées.

Plusieurs difficultés sont toutefois rencontrées :

- la masse à déclarer est difficile à déterminer car cela concerne uniquement la masse des NMM, or ils sont souvent en suspension, contenus dans des matrices liquides ou des solides.
- Il n'existe à ce jour pas de moyen de vérification des données des déclarants.
- Certaines données de la chaîne de distribution sont manquantes : seules 40 % des déclarations réalisées par des distributeurs renseignent des quantités (problèmes de transmission de l'information entre les différents acteurs et difficultés liées à une réglementation spécifique à la France alors même que la problématique est mondiale).

Quelle connaissance de la présence des NMM dans les déchets ?

Suite à l'émergence de l'utilisation de NMM dans de nombreux domaines et en l'absence de contrôle sur leur devenir, plusieurs projets de référencement des NMM au sein des produits ont été initiés par des acteurs variés (associations, groupements de chercheurs, gouvernements...), avec des objectifs différents. Il s'agit de référencements principalement qualitatifs (présence de tel NMM au sein d'un produit donné) et non exhaustifs. Ces éléments peuvent servir de base pour déterminer et modéliser la présence de NMM au sein des filières de traitement des déchets.

Cette modélisation des flux est essentielle pour fournir des outils d'aide à la décision concernant l'évaluation des risques potentiels liés aux NMM. Elle permet aussi d'anticiper le devenir des NMM au long du cycle de vie, c'est-à-dire leur répartition au long des différents compartiments en fonction des transformations subies par chaque NMM et enfin de prévoir leur concentration finale dans les filières de valorisation et de traitement des déchets ainsi que dans l'environnement. Toutefois, plusieurs défis existent et rendent difficile le travail de modélisation des flux de NMM :

- Les connaissances en termes de volumes de NMM produits sont insuffisantes ou peu précises.
- La quantité, le type, l'emplacement, etc. des NMM à l'intérieur des produits du quotidien ne sont pas toujours connus.
- Les difficultés à détecter et suivre les NMM, dues en partie aux faibles concentrations mais aussi à la complexité des matrices dans lesquelles ils se trouvent.
- Difficulté de distinction entre les déchets contenant des NMM ou n'en contenant pas (absence de traçabilité et de moyens pour les isoler)
- La différenciation entre NM naturels et manufacturés.
- La difficulté à suivre les transformations subies par les NMM au long du cycle de vie des produits.
- La prise en compte des particularités des systèmes de gestion des déchets, différents pour chaque pays.
- L'identification de tous les processus du cycle de vie des produits pour déterminer les coefficients de transfert spécifiques aux NMM.
- Une fois les flux modélisés et quantifiés, il reste à déterminer les concentrations acheminées vers l'environnement, ce qui suppose par exemple, pour la fin de vie des produits, de détenir des données statistiques annuelles très détaillées sur la gestion des déchets.

Les modèles actuels de flux concluent à une présence avérée, mais non quantifiée de manière exhaustive et précise, des NMM dans les déchets entrant dans les filières de traitement.

Impact et enjeux liés à la présence de NMM au sein des filières de traitement

Les études de modélisation prévoient une présence de NMM dans l'ensemble des filières, qu'il s'agisse de NMM en fin de vie ou de résidus des filières de traitement de déchets, toutefois les enjeux sont variables selon les filières, en termes de flux entrants et d'impact sur la filière.

Le devenir des NMM au sein des déchets dépend des procédés subis au sein des filières de traitement des déchets (thermiques, mécaniques, biologiques...), du type de NMM et du matériau dans lequel ils sont intégrés et de son état physique (solide, liquide, gazeux) et de la manière dont ils sont incorporés (en vrac, en surface, en suspension...).

La connaissance de la localisation du nano-élément dans le déchet et de ses propriétés est donc importante pour évaluer les enjeux liés à leur présence au sein des filières de traitement des déchets. Par ailleurs, il importe de bien comprendre les mécanismes de dégradation et de formation de NMM au sein des différentes filières de traitement des déchets.

L'information disponible est disparate selon les filières. Ainsi, le traitement en STEP, le stockage et l'incinération sont relativement bien documentés et les recherches associées actives depuis une dizaine d'années. A l'inverse, il existe peu d'information disponible sur le recyclage de certains matériaux, sur le compostage et la méthanisation.

Enjeux liés au recyclage de déchets contenant des NMM

Les déchets contenant des NMM se retrouvent de manière non négligeable en entrée de la filière de recyclage. Ce flux est très hétérogène et concerne de nombreux processus de recyclage et plusieurs applications industrielles. Il existe encore peu de recherches sur le devenir des NMM au sein de cette filière. Bien que des modélisations des flux entrant tentent d'analyser les devenirs des NMM pendant le recyclage, ces modèles manquent de moyen d'identification et de mesures, afin de valider les résultats.

Concernant les émissions de NMM liées au procédé de recyclage, la présence de nanoparticules a été détectée dans l'air environnant lors des processus de broyage en vue d'un recyclage. Rien ne prouve toutefois que cela est lié à la présence de NMM dans la matrice initiale.

Concernant l'impact sur le procédé et la qualité du produit recyclé, les résultats divergent selon le type de NMM et d'application. Ainsi, pour les plastiques, l'ajout de nano-silicate dans le PET permettrait d'améliorer la recyclabilité des plastiques recyclés. A l'inverse, certains NMM peuvent diminuer les performances physiques du plastique et impacter négativement son aspect (opacification par le nano-TiO₂ et jaunissement).

Il conviendrait donc d'étudier l'impact de chaque NMM au cas par cas selon les applications. Il existe à ce jour toutefois de nombreux matériaux pour lesquels l'impact des NMM n'est pas ou peu étudié lors du recyclage (verre, les métaux d'emballage, papier, cartons).

Par ailleurs, la caractérisation et la compréhension des transformations potentielles que subissent les NMM au cours de leur durée de vie et de leur passage dans la filière de recyclage est primordiale. En effet, la plupart des recherches expérimentales sur l'évolution et les transformations des NMM dans les filières de recyclage se basent sur les propriétés des NMM lors de leur « état de création », or les NMM peuvent se transformer au sein des produits ou des procédés de recyclage.

Enfin, en cas d'impact avéré, le problème d'identification des NMM à l'entrée de la filière de recyclage devrait être solutionné : même si les déchets contenant des NMM nécessitent un mode de traitement spécifique, il n'existe actuellement aucun moyen de les séparer des autres déchets

Pour permettre aux industriels du secteur du recyclage d'adapter leur process aux spécificités engendrées par les NMM, il semble primordial que des recherches soient menées pour compléter les données recueillies. Ainsi, il conviendrait de chercher de nouveaux modes de valorisation pour les matériaux contenant des NMM dans le cas où ils ne seraient pas adaptés au processus actuel de recyclage.

Ainsi, comprendre le devenir, les comportements et les modes de propagation au sein de la filière de recyclage est essentiel car il impacte les autres filières de traitement, comme le montre le graphique ci-dessous.

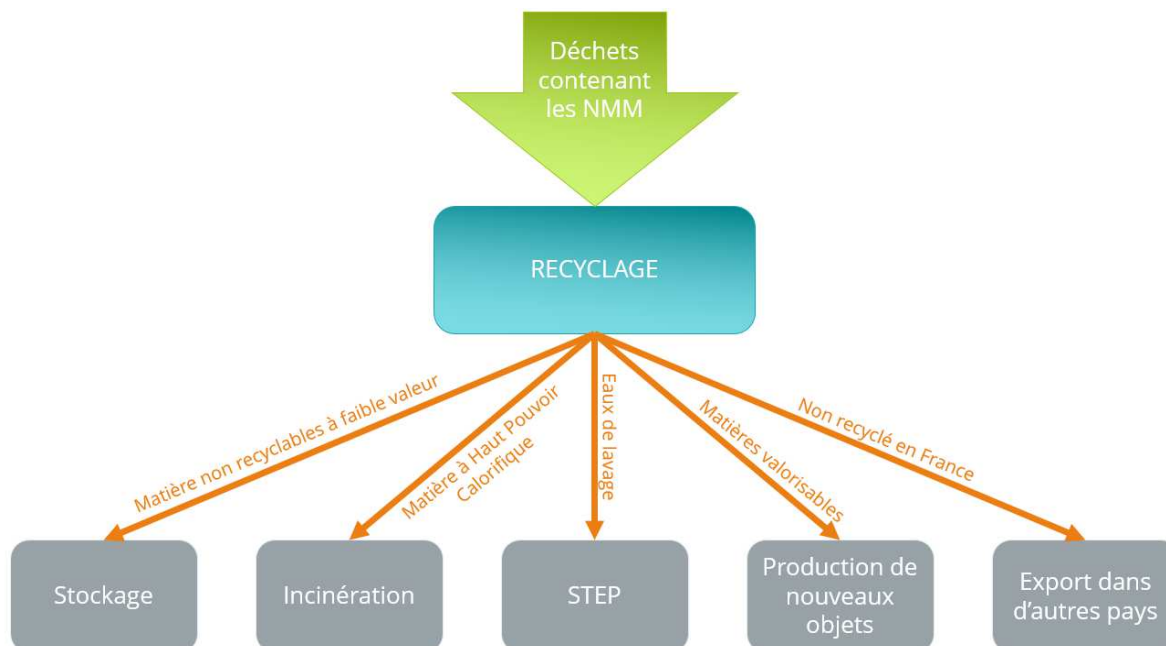


Figure 81. Schéma de diffusion des NMM au sein des autres filières de traitement et via le recyclage.

Enjeux liés au traitement en STEP d'effluents contenant des NMM

Une partie des NMM des articles de la vie quotidienne (articles d'hygiène et de soin, aliments, vêtements, etc.) est relarguée dans les eaux urbaines. Les industries (dont les usines de traitement de déchets) sont susceptibles d'émettre des NMM dans leurs eaux usées. Certains NMM des peintures, des routes, des revêtements, des bâtiments sont lessivés dans les eaux de ruissellement. Ces eaux usées acheminent les NMM aux STEP. Les sources de NMM au sein des STEP sont donc multiples, avec des NMM d'une grande diversité (type, taille, revêtement, etc.).

Pour comprendre leur cheminement et leur devenir, il est indispensable d'avoir des outils fiables pour détecter et quantifier les NMM dans les matrices complexes des eaux usées. De nombreuses recherches ont été menées pour développer des méthodes de détection, de séparation des particules naturellement présentes dans les eaux usées, et de détermination de leur concentration. Certains NMM n'ont pas encore été l'objet d'étude de détection dans les STEP. Il est essentiel de continuer les recherches pour le développement de méthodes précises et fiables pour la mesure des NMM, dans les eaux usées. Ces mesures sont à réaliser en parallèle des études sur la prédiction des concentrations, car les connaissances permettent d'affiner les modèles.

Lors de l'acheminement dans le réseau d'évacuation, les NMM peuvent subir des transformations (attachement au biofilm des tuyaux d'évacuation, sulfuration, etc.). Peu d'études ont été menées sur le comportement des NMM lors du transport par les eaux usées dans les réseaux d'évacuation. L'accroissement de la compréhension du comportement des NMM dans les réseaux d'évacuation permettrait de déterminer l'état dans lequel se trouve les NMM lors de leur entrée dans les STEP.

Le passage en STEP déclenche une suite de transformations chimiques, physiques, biologiques des NMM au sein des traitements primaires, secondaires voire tertiaires des eaux usées. Les NMM subissent donc des transformations variées et complexes (dissolution, réactions d'oxydo/réduction, sulfuration, agrégation, adsorption, etc.), qui modifient leur transport, leur mobilité, leur comportement, leur réactivité, et leur toxicité.

L'adsorption et l'agrégation sont les principaux phénomènes qui impactent les NMM lors des processus primaires dans les STEP. Les NMM agrégés entre eux et/ou adsorbés avec des particules et des colloïdes organiques et inorganiques, sont alors sédimentés dans les boues primaires des décanteurs. L'agrégation est influencée par le pH, la présence dans les eaux usées de Matière Organique Naturelle (MON) dissoute, de tensioactifs, d'électrolytes et d'ions métalliques, et par la force ionique.

Les NMM restants dans les effluents après ces premières transformations arrivent dans les traitements secondaires. Les interactions avec les micro-organismes dans les boues activées viennent s'ajouter aux transformations physiques et chimiques. Les NMM interagissent également avec les macromolécules des substances polymériques extracellulaires produites par les micro-organismes (comme les protéines) et avec les matières organiques naturelles des bioréacteurs.

Certains mécanismes (production de dérivés réactifs de l'oxygène, rupture de la membrane des cellules, l'internalisation des NMM, production d'ions toxiques...) affectent les populations de micro-organismes des STEP. Les performances sont donc perturbées : l'élimination des charges organiques peut diminuer, l'assimilation et les transformations de l'azote et du phosphore sont affectés, etc.

Les NMM ont une forte affinité avec la matière organique et avec les cellules des populations des boues activées. Une grande partie des NMM est susceptible de finir dans les boues primaires et secondaires associés aux solides. Les concentrations en sortie de STEP dans les effluents sont donc beaucoup moins importantes que dans les boues résiduelles.

Des chercheurs ont montré par ailleurs que les NMM peuvent provoquer des perturbations des performances d'élimination des autres polluants, généralement à forte concentration et lorsque les NMM n'ont pas subi de transformations préalables, ce qui est rarement le cas dans la réalité.

Cette synthèse bibliographique met en avant les limites des recherches menées concernant le devenir et le comportement des NMM dans les STEP.

Tout d'abord, une grande diversité de procédés et de configuration de STEP existe : tous les types de traitement n'ont pas été étudiés. Par exemple, les traitements tertiaires (filtration, ozonation, désinfection aux UV, etc.) et le réseau d'évacuation n'ont été étudiés que très rarement.

Les expériences d'étude du comportement des NMM sont souvent réalisées en laboratoire à échelle réduite : cela peut amener un biais par rapport aux conditions réelles d'exploitation à grande échelle.

Ensuite, les études sont généralement focalisées sur un seul type de NMM, alors qu'ils sont en mélange dans les STEP et que leur interaction peut modifier leur comportement. Les concentrations utilisées dans les laboratoires sont généralement plus importantes que les concentrations réelles actuelles dans les STEP.

De plus, l'analyse du comportement des NMM se fait généralement en injectant directement dans le réacteur les NMM, alors que les NMM en entrée de STEP ont déjà subi des transformations, qui peuvent avoir lieu dans le système de collecte des effluents, lors des pré-traitements, lors des traitements primaires et avant d'arriver dans le bassin d'aération.

L'interaction avec d'autres polluants des STEP est également très peu étudiée.

De plus, de nombreuses études en laboratoire ont été réalisées sur les cultures pures alors que peu sont réalisées dans des matrices complexes que représentent les boues activées. L'extrapolation du comportement de monocultures à une population mixte et variée lors de la présence de NMM peut se révéler biaisée à cause des activités et de la synergie existante entre micro-organismes, qui influencent le résultat.

Les expériences utilisent en grande partie des eaux usées de synthèse. Or, cela ne reproduit pas correctement la composition complexe chimique des eaux usées réelles. Le comportement des NMM dans les STEP dépend beaucoup de leur stabilité, phénomène lié aux caractéristiques des eaux usées (matière organique, les composés azotés, les matières solides en suspension etc.) dans lesquelles ils se trouvent. La stabilité dans des eaux usées synthétiques et dans des eaux usées réelles est donc différente et ne traduit pas de manière réaliste le comportement qu'auraient les NMM.

Plus de recherches restent nécessaires pour améliorer la compréhension du comportement des NMM dans les STEP, notamment pour certains types de NMM peu étudiés.

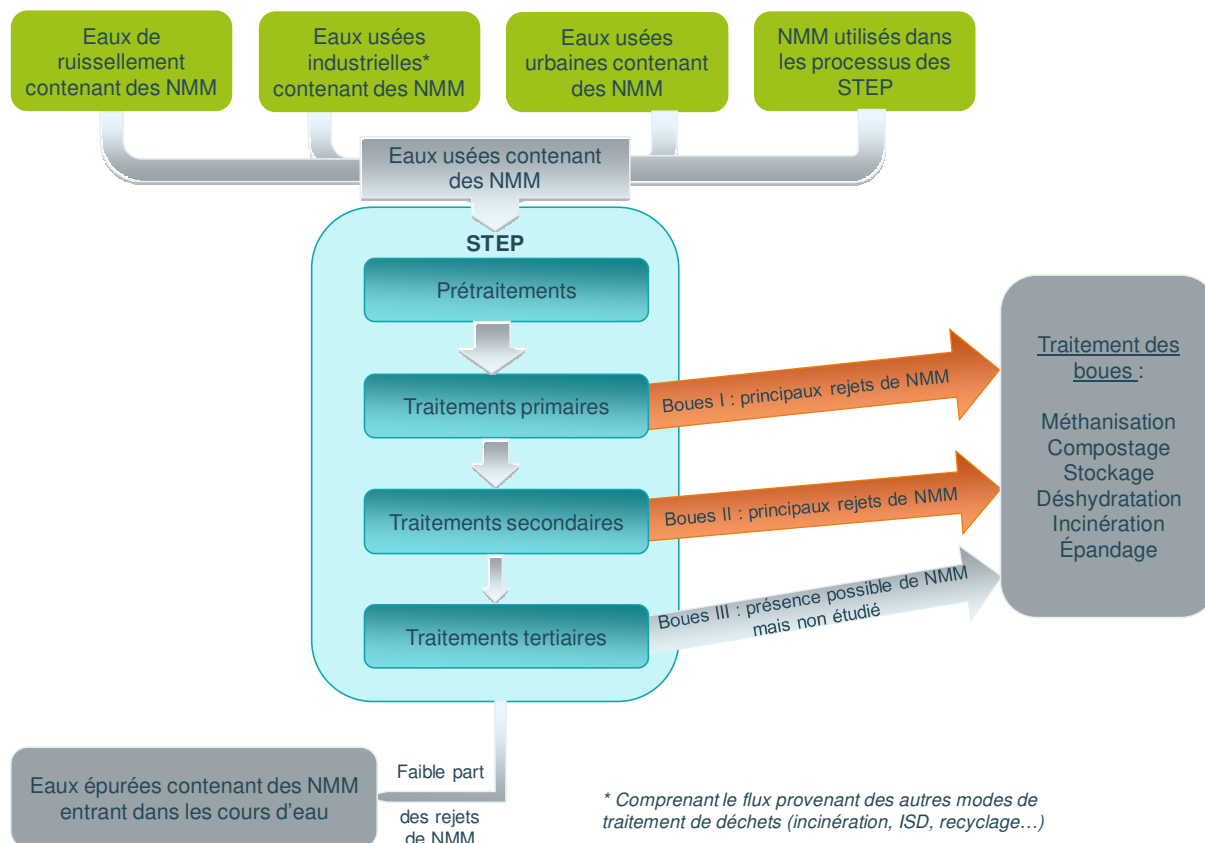


Figure 82. Schéma du cheminement des NMM dans les STEP.

Enjeux liés à la valorisation organique de boues de STEP

A l'issue du traitement en STEP, une grande variété de NMM se trouve dans les boues. La valorisation organique des boues (méthanisation, compostage et épandage) est largement utilisée en France et en Europe et se pose la question du comportement et de l'influence des NMM lors de la valorisation organique des boues de STEP.

L'influence des NMM sur la méthanisation a été prouvée dans la littérature pour différentes concentrations de différents NMM. Toutes les phases de la méthanisation peuvent être impactées. Au sein du digesteur, ces perturbations se traduisent par une chute ou une augmentation de la production de biogaz, liées à une augmentation ou une baisse la production de méthane, une réduction de la formation de l' H_2S et/ou une stimulation de la production d' H_2 .

La performance du traitement biologique anaérobie des boues des STEP contenant des NMM dépend de la résilience et de la susceptibilité des micro-organismes présents, des concentrations de NMM, du temps d'exposition, des conditions opératoires (pH, température etc.), et de l'aspects des boues. L'impact d'un NMM est spécifique et non transposable à d'autres, car chaque NMM présente des propriétés uniques. L'impact de certains NMM dans les boues de STEP lors de la méthanisation n'a pas encore été étudié. Par ailleurs, les études ont souvent été réalisées à l'échelle laboratoire, avec des concentrations élevées et sans prendre en considération l'évolution des NMM (cas des nano-Ag qui se transforment en Ag_2S dont l'impact sur la méthanisation est moindre). L'impact réel en méthaniseur industriel est par conséquent difficilement extrapolable.

Les rares études relatives à l'impact sur le compostage n'indiquent pas de perturbation majeure du procédé de compostage. La qualité du compost pourrait néanmoins être impactée car certains NMM influent sur la décomposition de la matière organique et peuvent perturber la transformation de l'azote et sa minéralisation pendant le compostage. Plus de recherches sont indispensables pour déterminer le devenir des NMM lors du compostage.

Lors de l'épandage des boues, les NMM peuvent être libérés dans les sols et en conséquence avoir un impact sur la faune et la flore du sol. La mobilité des NMM dans les sols dépend du type et des

caractéristiques des NMM et du type et des propriétés physico chimiques des sols (pH, force ionique, présence d'argile, matière organique, saturation, teneur en eau, aération, etc.). Les processus qui gouvernent le devenir des NMM dans les sols sont relativement similaires à ceux dans les environnements aquatiques c'est-à-dire : dissolution, transformation, agrégation et désagrégation. Toutefois à ces mécanismes s'ajoutent des procédés propres aux environnements terrestres : le dépôt / la rétention, la mobilité, la compression, et le transport diffus.

Il existe encore un certain nombre de lacunes sur la compréhension du comportement et du devenir des NMM dans les sols. Notamment, le manque de données sur les concentrations de NMM dans les sols est mis en avant. Ceci est principalement lié à un manque de capacité analytique, de modélisation, de réalisation d'études sur le terrain, à cause de la complexité des phénomènes qui ont lieu dans le sol. Une connaissance accrue du type et de la quantité de NMM dans les boues de STEP est indispensable pour attester au mieux le comportement des NMM dans le sol.

Les NMM peuvent interagir avec d'autres polluants organiques ou inorganiques du sol et favoriser ou non leur mobilité dans les sols. Une meilleure connaissance du comportement des NMM entre eux et avec les autres polluants du sol serait bénéfique pour identifier les impacts réels dans le sol.

La littérature a mis en avant que les micro-organismes, les plantes et les invertébrés du sol peuvent être impactés par la présence des NMM en fonction du type de NMM et de ses propriétés, de sa concentration, des propriétés physico-chimiques du sol et de chaque être vivant. Les NMM sont assimilés et transportés dans les êtres vivants. Les NMM assimilés peuvent être toxiques via plusieurs mécanismes (production d'ions toxiques, de dérivés réactifs de l'oxygène provoquant un stress oxydatif au sein des cellules, de perturbation des membranes cellulaires, modification de l'ADN et de sa réplication, etc.). Des mécanismes de défense existent et permettent aux organismes de lutter contre la toxicité des NMM. Certains êtres vivants sont résistants et résilients à l'impact des NMM.

Dans certains cas les NMM peuvent provoquer des perturbations du métabolisme, de la croissance, de la reproduction (ponte, production de fruits et de légumes, etc.) et d'autres paramètres essentiels au développement comme la photosynthèse et l'assimilation de nutriments. L'impact d'une espèce en particulier (que ce soit une plante, un micro-organisme, un invertébré) peut perturber l'ensemble de l'écosystème, tous les êtres vivants du sol étant interdépendants.

Certains NMM sont bénéfiques : de nombreuses recherches ont été menées sur l'utilisation des NMM dans l'agriculture. L'augmentation des rendements des cultures pourrait être liée à la stimulation de la croissance des plantes, de l'assimilation des nutriments, etc. par les NMM. L'utilisation des NMM à l'échelle industrielle dans l'agriculture n'est cependant pas encore en place.

Une meilleure compréhension du comportement des NMM dans les sols est indispensable pour attester de l'impact des NMM sur le vivant. Les risques potentiels liés à l'exposition des NMM ne sont pas encore totalement compris et déterminés à cause de nombreux facteurs comme la complexité des transformations existantes, la prise de mesure limitée, le manque d'études sur le long terme, etc. en particulier, l'interaction des NMM avec les particules du sol, comme l'hétéro-agrégation avec les minéraux de sol et la MOD est attestée. De nouveau, cela met en doute la pertinence des études écotoxicologiques réalisées avec NMM purs et non transformés.

L'approfondissement des recherches est nécessaire pour mettre en place des méthodologies standardisées d'étude dans des environnements naturels complexes, à grande échelle, qui intègrent l'ensemble des communautés d'êtres vivants du sol, sur le long terme.

Enjeux liés à l'incinération de déchets contenant des NMM

L'incinération offre une issue pour le traitement des nanodéchets, même si les mécanismes de captage, transformation et relargage sont encore à l'étude. Les recherches menées jusqu'à présent offrent de nombreuses pistes de réflexion mais se basent encore souvent sur des modèles ou des études en laboratoire, ne ciblant que certains types de NMM.

Différents scénarii de devenir des NMM incinération sont possibles :

- Les NMM sont détruits dans le four,
- Les NMM ne sont pas détruits dans le four et peuvent être entraînés dans les effluents
- Les NMM sont détruits mais pourraient aussi former de nouveaux NM

- L'incinération elle-même peut provoquer la formation de NM à partir de déchets n'en contenant pas.

Le comportement des NMM en incinération dépend à la fois du type de NMM et de différents facteurs, comme la température de fusion, la composition chimique, la taille et les matériaux environnants (matrice).

Les NMM peuvent être présents dans les déchets sous forme de NP libres (poudre), dispersés dans un liquide, ou incorporés dans une matrice solide. Cet état initial est déterminant dans l'anticipation du comportement du NM, à savoir s'il deviendra un aérosol ou non. Les NP contenues dans une matrice solide ou liquide sont plus susceptibles de former des agrégats qui peuvent brûler ou non, en fonction du type de NM mais aussi des conditions locales dans la chambre de combustion. Certaines NP déjà oxydées et possédant un point de fusion élevé (CeO_2) peuvent sortir indemne de la combustion alors que d'autres peuvent être majoritairement détruites (NTC). Toutefois, une combustion complète dépend de la taille de la particule ainsi que de sa présence dans une matrice polymère (les NTC contenus dans une matrice polymère ne sont pas entièrement détruits). Dans la chambre de post-combustion, certaines NP en aérosol qui ont tenu la combustion sont mélangées avec d'autres particules produites à l'intérieur de la zone de combustion : une agrégation de particules peut se produire. De plus, d'autres particules peuvent se condenser sur la NP, en changeant sa composition. Tous ces changements peuvent avoir une incidence sur les traitements des effluents gazeux, liquides ou solides.

Ainsi, en ce qui concerne le comportement des NMM dans les incinérateurs, les points à retenir sont les suivants :

- Dans un four à grille, les NMM peuvent être détruits, convertis en d'autres NM ou rester tels quels si de nature inerte.
- Pour les NMM de l'ordre de 100 nm et plus, l'efficacité de rétention des dispositifs de filtration des fumées est la plus élevée.
- Pour les NMM inférieurs à 100 nm, l'efficacité de l'élimination est réduite mais reste toutefois très satisfaisante. Des recherches supplémentaires sont cependant nécessaires pour déterminer les conditions exactes de l'élimination des différents types de NMM existants ainsi que le pourcentage de rétention associé, selon le comportement du NM.
- Les NMM peuvent potentiellement avoir un impact sur la production ou la destruction de polluants jugés dangereux (HAP, dioxines et furanes). Les études ne concordent pas forcément sur l'effet de chaque NM, par conséquent, des études complémentaires sont nécessaires.
- Les NMM éliminés peuvent aussi se retrouver dans les effluents solides et il n'existe pas encore assez d'études sur le sujet : à titre d'exemple, la lixiviation des MIOM contenant des NMM lors de leur valorisation en technique routière mériterait qu'on s'y attarde.

La Figure 83 récapitule les flux sortants de l'incinération vers les autres filières de traitement de déchets.

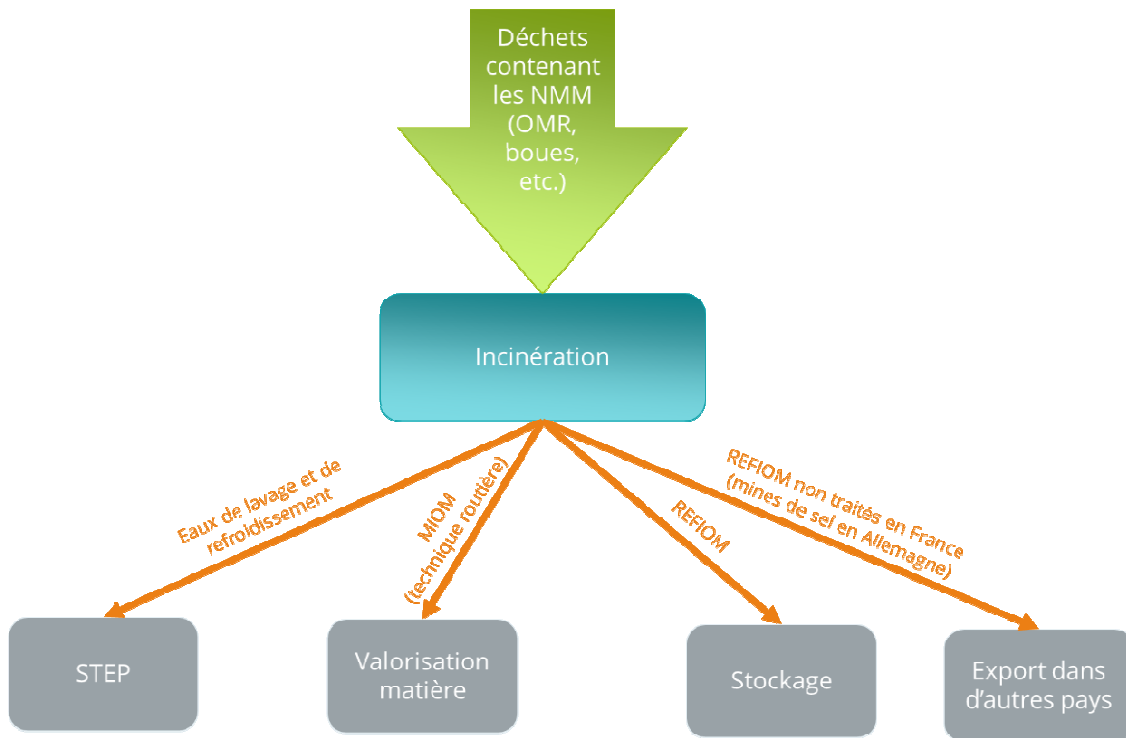


Figure 83. Filières impactées par les effluents issus de l'incinération

Si les recherches actuelles concluent à l'efficacité des MTD (filtre à manche) pour le traitement des effluents gazeux, il reste encore beaucoup à faire au niveau des résidus solides de combustion (cendres sous chaudière et mâchefers). À ce sujet, les résultats des recherches de l'équipe française menée par Claire Longuet sont attendus (2018). Trois articles scientifiques sont prêts à être publiés pour détailler les travaux entrepris et les résultats obtenus dans le cadre du projet NanoTox'In. De plus, un projet de recherche a été déposé auprès de l'ADEME pour permettre d'évaluer la réponse toxique associée à la présence de NMM dans les mâchefers après combustion.

De plus, si des connaissances existent sur certains types de NMM, la question du devenir se pose encore pour d'autres. De nombreuses questions existent encore :

- Après leur passage par les procès de la filière, ces NMM conservent-ils leur taille nanométrique et leurs propriétés nanospécifiques ?
- Tous les NMM organiques sont-ils forcément détruits lors de la combustion ?
- Tous les NMM métalliques sont-ils thermiquement stables dans des conditions de combustion réalistes ?
- Quels effets découlent de la combustion de différentes matrices contenant des NM (solides et/ou liquides) ?
- Quel impact chaque type de NMM peut-il avoir sur la production ou l'élimination de polluants connus dans la filière ?
- Quelle toxicité est associée aux différents NM et paramètres de combustion ?

Au-delà de se focaliser sur l'acquisition de connaissances précises sur les NM, de telles études complémentaires devraient aussi porter sur :

- La technologie de combustion la plus sûre pour détruire les NMM dès la chambre de combustion.
- La détermination des conditions permettant l'élimination efficace des NMM dans les gaz de combustion issus des incinérateurs.
- Leur devenir une fois éliminés dans les résidus solides des incinérateurs (cendres sous chaudière et mâchefers) et notamment l'impact de la valorisation des mâchefers.

De manière à obtenir les connaissances nécessaires pour y répondre, les études futures devront être capable de mener des expériences à grande échelle avec une diversité d'autant plus grande de NMM

pour suivre leur expansion commerciale, mais aussi de déchets (de matrices solides et liquides). Même si des travaux ont été réalisés à l'échelle semi industrielle en France, des efforts en ce sens se doivent d'être poursuivis pour inclure la diversité des cas rencontrés. À défaut de cela, des modèles devront être développés, capables de prendre en compte la diversité des cas (incinérateurs plus ou moins récents et bien équipés, types de NMM, types de matrices, paramètres de la combustion, dispositifs de traitement des effluents, etc.).

Enjeux liés au stockage de déchets contenant des NMM

Plusieurs travaux de recherche se sont consacrés à l'évaluation de l'impact de la présence de NMM au sein d'installations de stockage de déchets. Les points d'entrée potentiels et les voies d'émission des NMM dans et hors des décharges sont résumées ci-après ; elles varient selon le type d'ISD.

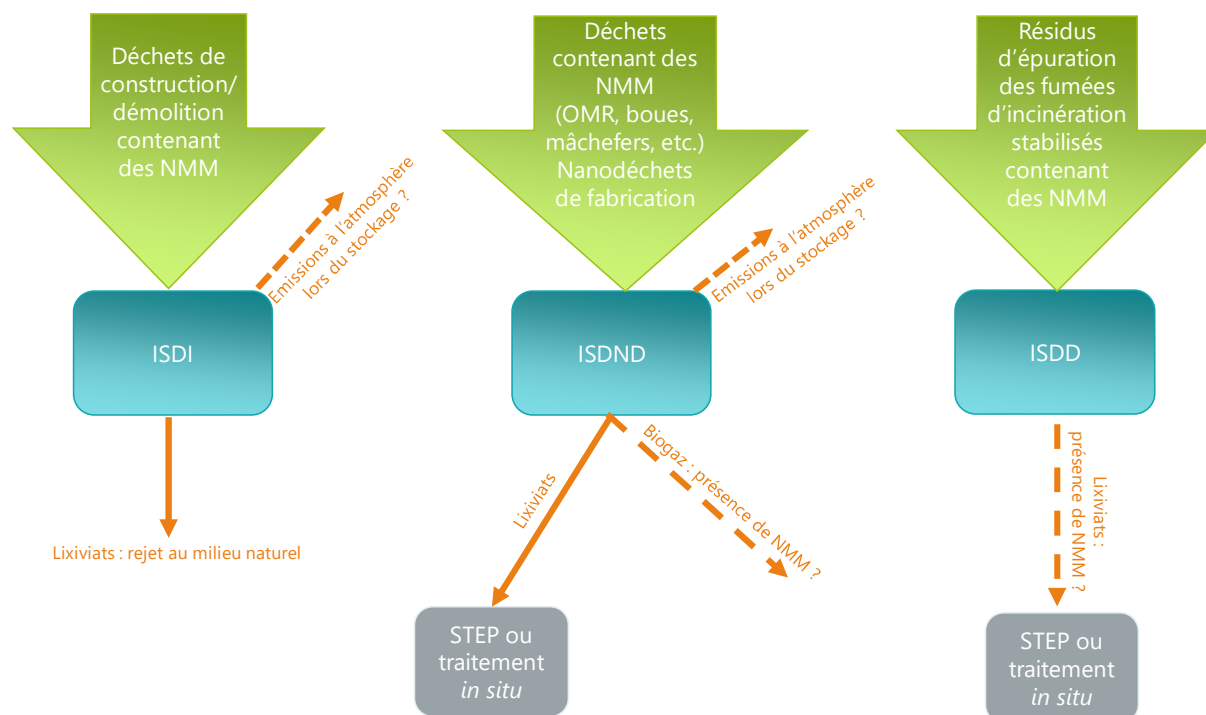


Figure 84. Effluents issus des différents modes de stockage et présence potentielle de NMM

Parmi les études recensées sur le sujet, peu ont porté sur la surveillance des nano émissions durant l'exploitation d'ISDND. La plupart des travaux se concentrent sur la compréhension du comportement des NMM au sein des lixiviats (stabilité et mobilité). Les mécanismes de libération et de transfert des NMM des déchets solides vers les flux lixiviés restent peu explorés et ne sont pas encore pleinement compris. De même, l'impact sur la méthanogenèse est relativement peu étudié.

Le relargage de NMM par le biogaz a également été très peu investigué. Seule une étude, à l'échelle du laboratoire et non *in situ* a été recensée sur la stabilité des agglomérats et agrégats de NP au sein du biogaz. Dans ce cadre, des recherches complémentaires sur les émissions de NP aéroportées au sein du biogaz sont nécessaires car il n'existe aucune connaissance de la contribution réelle de ces particules à la pollution de l'air.

L'unique étude relative au relargage de NP au sein d'ISDI met bien en évidence la présence de NP dans les lixiviats. Cette étude concernait toutefois uniquement le TiO_2 et le relargage d'autres métaux ou éléments sous forme nanoparticulaire n'a pas été évalué, alors que l'utilisation de divers NMM (Ag, CeO_2 , Fe_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 et ZnO) est une pratique courante dans les peintures et bétons et d'autres NP peuvent par conséquent être relarguées des ISDI. Par ailleurs, alors que certains métaux font l'objet de tests de lixiviation pour les intrants d'ISDI, le Ti ou l'Ag par exemple, ne sont pas considérés. De plus, ces tests déterminent uniquement les quantités totales lixiviées et aucune comptabilisation des quantités nanoparticulaires n'est faite à ce jour. Les lixiviats percolant à travers les ISDI étant rejetés au milieu naturel, le relargage de NP correspondant se fait directement à l'environnement, ce qui semble particulièrement préoccupant.

La prédiction du potentiel de relargage et des mécanismes de transport des nanoparticules au sein des lixiviats est complexe et dépend de nombreux facteurs (type de NP, teneur en MO dans les lixiviats et par extension âge de l'ISD, teneur en sels, pH...). Afin d'évaluer le potentiel de transport et la mobilité des NMM en conditions de stockage, il est par ailleurs crucial de considérer les propriétés liées au matériau et à la matrice, qui peuvent être sensiblement altérées au fil du temps et varier selon le type de décharge, ainsi que les éventuels processus de transformation des NMM. Les recherches en lien avec le stockage de NMM devraient être combinées à des connaissances sur les propriétés spécifiques des NMM.

La plupart des études ont été conduites à l'échelle du laboratoire et les conditions de stockage *in situ* ne sont pas forcément recréées de manière satisfaisante. En outre, l'impact sur le long terme est difficile à évaluer. De plus, il manque des données quantifiées sur les flux potentiellement relargués au sein des lixiviats.

Le potentiel d'interactions entre les NMM et d'autres contaminants du lixiviat, qui peuvent à leur tour avoir un impact sur la toxicité et la dispersion des contaminants au-delà de la décharge, nécessite également des investigations complémentaires. En effet, la modification accidentelle de la surface des NMM en raison de la présence de solutés de lixiviat ainsi que des macromolécules et des nano-objets naturels peut impacter de façon significative le transport et le devenir des NMM dans les systèmes d'élimination des déchets, y compris en tant que vecteurs de transport d'autres co-contaminants, tels que les métaux lourds ou les polluants organiques persistants.

Enfin, l'analyse des éluats nécessite un équipement analytique spécial ainsi qu'une expertise spécifique, or il manque d'outils pratiques pour l'analyse des NP dans un lixiviat de déchets contenant une teneur élevée en éléments dissous. Ce n'est qu'en cas de matériau presque inerte avec une faible libération de sels qu'il est possible de caractériser les particules dans les éluats et d'obtenir une indication de la libération potentielle. De manière générale, il semble nécessaire de développer des outils analytiques spécifiques aux NMM au sein des lixiviats, pour quantifier les processus d'attachement et de dépôt. En particulier, les études futures devront relever le défi de la différenciation entre les NM naturels et manufacturés.

Les membranes d'étanchéité synthétiques, telles que conçues dans les ISDND modernes, devraient permettre de confiner les NMM, et des travaux de recherche leur sont actuellement consacrés. Cependant, des recherches complémentaires sont nécessaires, en particulier pour déterminer le risque potentiel d'infiltration des NMM, que ce soit à travers les barrières d'argile des décharges anciennes ou les décharges non contrôlées, ou même les ISDI, qui dépendent, pour le traitement, de l'atténuation naturelle. En cas de contamination particulière de l'environnement par des NMM, de nouvelles techniques de dépollution biologique, telles que la mycoremédiation (consistant à utiliser des champignons pour éliminer les contaminants), voient actuellement le jour qui pourraient être étudiées pour une dépollution des sols et des eaux souterraines.

Pour le traitement des NMM dans les lixiviats, une suite de technologies semble pouvoir éliminer efficacement les NMM des eaux usées. Les approches actuellement à l'essai à des fins industrielles peuvent être applicables au secteur des déchets, bien qu'il faille peut-être une combinaison de systèmes de traitement avancé pour éliminer les NMM du lixiviat. Des travaux complémentaires sur la définition des meilleures techniques disponibles sont toutefois nécessaires. Ils passent cependant par une amélioration des techniques de détection des NMM dans les lixiviats.

Enjeux liés à la quantification des nano dans les déchets et à leur métrologie au sein des filières

La détection de NMM contenus dans des produits du quotidien est cruciale pour entreprendre une évaluation globale de leurs impacts potentiels sur les filières de valorisation et traitement de déchets et par conséquent, sur l'environnement. De plus, les industriels se doivent de disposer d'outils de détection et de caractérisation fiables pour être en mesure de répondre aux exigences réglementaires françaises et européennes (registre R-Nano et obligation d'étiquetage). Si leur détection est rendue difficile par bon nombre de défis (soulevés dans le sous-point sur la connaissance de la présence des NMM dans les déchets), il existe toutefois de nouvelles approches qui utilisent une méthode récente prometteuse appelée SP-ICP-TOF-MS (Single Particle - Induced Coupled Plasma – TOF - Mass Spectroscopy), loin des analyses de routine et en cours de développement.

Dans le domaine de l'identification et de la mesure des paramètres clés pour caractériser les NMM, des avancées ont eu lieu avec le lancement des normes ISO « TC 229 – Nanotechnologies » et « FD ISO/TR 13014 - Directives relatives à la caractérisation physico-chimique des nano-objets manufacturés soumis aux essais toxicologiques ». Une plateforme a été créée à partir de là, dans le but de développer la métrologie associée à un nombre restreint de paramètres. Des inter-comparaisons sur la mesure de tailles de nanoobjets ont aussi été menées au sein du Club NanoMétrologie.

Enjeux globaux pour la gestion des nanodéchets

À l'heure actuelle, la plupart des études publiées sur la présence de NMM dans les déchets s'attachent à détailler le devenir des NMM lors de l'incinération (mesures des aérosols) ou dans les effluents liquides, alors que des études portant sur la libération potentielle de NMM pendant le recyclage des déchets ne sont actuellement pas disponibles. Pour ce qui concerne les effluents liquides, des travaux récents mettent l'accent sur les difficultés existantes pour différencier les NMM des colloïdes naturellement présents dans les déchets. Pour le cas particulier des lixiviats, qui constituent une matrice complexe, des techniques plus ou moins récentes sont utilisées, comme la microfiltration, l'ultrafiltration ou la FFF (*Free Flow Fractionation*) couplée à de l'ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry*), mais la détection des NM organiques dans ces matrices complexes reste un enjeu.

Enjeux globaux pour la gestion des nanodéchets

Beaucoup d'études relatives à la gestion des NMM au sein des déchets ont été répertoriées dans le cadre de cette synthèse bibliographique. Le nombre d'études est par ailleurs en forte augmentation par rapport à l'état des lieux réalisé en 2012, signe d'un intérêt croissant pour le sujet.

Ces études varient toutefois selon la filière considérée. Ainsi, le recyclage de certains matériaux (ex : papiers/cartons) et le compostage et la méthanisation des boues de STEP restent peu documentés.

Chapitre	Nombre de publications
Recyclage	~ 90
Incinération	~ 65
Stockage	~ 100
STEP	~ 140
Valorisation organique des boues de STEP	Méthanisation : ~ 15
	Compostage : ~ 5
	Épandage : ~ 40

Par ailleurs, si les études sont nombreuses, il est finalement difficile de conclure de manière générale quant à l'impact des NMM sur les filières de traitement des déchets, que ce soit en termes d'impact sur le procédé ou en termes de devenir des NMM. En effet, le devenir des NMM au sein des déchets et leur impact dépendent de nombreux facteurs comme le type de NMM présent, leur taille et les concentrations considérées, la matrice dans laquelle ils sont intégrés (solide, liquide ou gazeuse) ainsi que de leur état physique et la manière dont ils sont incorporés (en vrac, en surface, en suspension...).

Compte tenu d'une part de la grande variété de NMM existants et d'autre part des conditions opératoires variables lors des expérimentations (concentrations et matrices considérées notamment, mais aussi la durée des études qui peut impacter les transformations existantes), les résultats obtenus peuvent ainsi être contradictoires.

On note en particulier un besoin important lié à la quantification des NMM présents car les concentrations influent grandement sur l'impact associé. Il semble donc primordial de travailler sur ces quantifications que ce soit via une modélisation, mais avec calage en conditions réelles ou via des mesures en entrée de filières, avec la problématique de métrologie associée.

Annexes

Annexe 1. Liste des projets en lien avec les NMM

Cette liste n'est pas complète à ce stade. De nombreux autres projets ont été recensés et leur pertinence sera évaluée avant l'ajout au tableau suivant.

Nom du projet	Description / axes de recherche
Aging Nano&Troph (CNRS avec soutien de l'ANR)	Impact environnemental des Résidus de Dégradation des NM : devenir, biotransformation et toxicité vis-à-vis d'organismes cibles d'un milieu aquatique. Objectif : mettre en place un groupe pluridisciplinaire afin de déterminer les mécanismes de dégradation de 4 catégories de NM commercialisés et d'en étudier l'impact sur un ensemble de cibles biologiques (micro-organismes, algues, invertébrés, poissons, cellules humaines) via des modes d'exposition et de transfert par l'eau et la nourriture
Nanosafe2 (Projet mené par un consortium européen, dont CEA, INERIS, INSERM au niveau français)	Safe production and use of nanomaterials Objectifs : Développer une méthode d'évaluation et de gestion du risque dans le but de sécuriser la production industrielle de NP. (1) Évaluation de l'exposition et du contrôle de celle-ci (2) Toxicologie (critères de dose-réponse et dangers) (3) Technologies de production sûre (4) Aspects sociaux et réglementaires http://www.cea.fr/cea-tech/pns/nanosafe/
NanoSmile (Dans le cadre de Nanosafe 2)	Objectifs : (1) compréhension des risques liés aux NM (1) Connaissances et incertitudes sur les risques associés à la production, l'utilisation et l'évolution future de ces produits (2) Clarifier et diffuser l'expertise sur l'évaluation des risques
PEN (Woodrow Wilson International Center for Scholars et le Pew Charitable Trusts)	Project on Emerging Nanotechnologies Objectif : réduire les risques au minimum, assurer un engagement fort du public et des consommateurs, développement des avantages potentiels de ces nouvelles technologies. http://www.nanotechproject.org
Nanodevice (European FP7 funded project)	Objectif : Nouveaux concepts et méthodes innovantes pour la quantification et caractérisation des nanoparticules dans l'air, à l'aide de nouveaux dispositifs faciles à utiliser sur les lieux de travail. http://www.nano-device.eu/
NanoFlueGas (INERIS, TREDI, l'École des Mines de Nantes) (2011-2014)	Objectif : évaluer les risques liés à l'incinération et le traitement des effluents. Ce projet cherche à mieux comprendre les mécanismes d'émission éventuelle de nanoparticules lors de la combustion et évaluer, au travers d'un prototype expérimental, la faisabilité et l'efficacité de procédés d'incinération et de traitement des effluents pour les nanodéchets.

<p>Co-financé par l'ADEME</p>	
<p>NanoWet (L'École des Mines de Nantes (ARMINES), laboratoire GEPEA (UMR 6144), INERIS, TREDI) (En cours de démarrage) Co-financé par l'ADEME</p>	<p>Objectif : s'intéresser au traitement des nanodéchets au sein de la filière d'incinération dite « haute température » (1100°C). Outre l'incidence des hautes températures sur les émissions d'aérosols, il s'agit d'évaluer les potentielles interactions entre les nanodéchets et les déchets organohalogénés et soufrés confiés à ces unités de traitement. Ces travaux s'attachent par ailleurs à mesurer l'efficacité des équipements de traitement des fumées par voie humide dans l'élimination des nanoparticules et à dégager des préconisations pour le traitement par incinération des nanodéchets, afin de réduire les risques pour l'environnement et la santé.</p> <p>Ce projet est la suite logique du programme NanoFlueGas</p>
<p>INNANODEP (LNE, ARMINES, Ecole des Mines d'Alès avec la collaboration des industriels ARKEMA, NANOLEDGE et PLASTICSEUROPE) Financé par l'ADEME</p>	<p>Objectif : évaluer l'efficacité des filières d'incinération pour traiter les déchets contenant des nanomatériaux manufacturés. Il s'agit de déterminer l'impact de l'incinération des nanocomposites à matrice polymère sur la composition et la microstructure des particules ultrafines présentes dans les aérosols produits afin de déterminer si les moyens de traitement des fumées actuels des incinérateurs demeurent adaptés au traitement de ces nouveaux types de déchets.</p>
<p>NANOFEU</p>	<p>Objectif : Évaluer l'impact des nanocharges sur le comportement au feu. Il s'agit plus précisément d'étudier le comportement au feu de polymères comportant des nanoparticules. Il s'agit d'apprécier à la fois les paramètres gouvernant l'émission des nanoparticules ainsi que les modifications de composition des produits gazeux émis en comparaison de polymères seuls ou de polymères comportant des systèmes retardateurs de flamme conventionnels. Un autre aspect est la nécessité de connaître les transformations morphologiques subies par les nanoparticules lors de la combustion.</p> <p>http://www.agence-nationale-recherche.fr/Projet-ANR-07-NANO-0042</p>
<p>FriNano (Allemagne)</p>	<p>Objectif : mettre en place une méthode de quantification et caractérisation des NP qui peuvent être relâchés de matériaux plastiques en fonction de la température et/ou stress mécanique.</p> <p>www.vdmi.de/englisch/topics/nano.html</p>
<p>NanoRelease Project (États-Unis)</p>	<p>Objectif : contribuer à la mise au point de méthodes permettant de comprendre le rejet des NM utilisés dans des produits et d'inciter à la prise en compte de la sécurité dans le développement des NM.</p>
<p>NanoSustain WP5</p>	<p>Objectif : évaluation de la biodégradation en compostage de la nanocellulose contenue dans les papiers et films</p>
<p>German Federal Environment Agency</p>	<p>À commissionné un projet (2015) sur le devenir du TiO2 en incinération</p>
<p>CarboSafe Project (Allemagne) www.nanopartikel.info/en/projects/completed-projects/innocnt-carbosafe.</p>	<p>Objectifs :</p> <ol style="list-style-type: none"> (1) Développer une méthodologie de mesure du relargage de NP durant le cycle de vie des NTC. (2) Identifier le risque écotoxicologique des NTC à partir de nouvelles technologies de mesure.

CarboLifeCycle Projet	<p>Objectifs :</p> <p>(1) Risques ecotoxicologiques des NTC : mesure de l'exposition potentielle durant la production, l'utilisation et la fin de vie des NTC</p> <p>(2) Développement de technologies et procédures de mesure.</p>
Thèse Clément Layet (soutenance décembre 2017)	Phytodisponibilité des nanomatériaux et impact sur le prélèvement d'éléments trace métalliques.
SERENADE (Cerege – INERIS)	<p>Laboratoire visant à l'éco-conception des NM, doté d'une plateforme expérimentale sur les risques liés aux nanotechnologies : métrologie des NM et caractérisation des potentiels de danger des substances chimiques, en particulier dans le cadre de la sécurité des procédés industriels.</p> <p>Objectifs : permettre d'étudier les paramètres de sécurité (inflammabilité, explosivité...) des NP, le potentiel d'émission de NP dans l'air ambiant par des matériaux et produits tout au long de leur cycle de vie (fabrication, utilisation, fin de vie), le développement d'outils de métrologie et de caractérisation adaptés aux nanomatériaux, le comportement des nanomatériaux pulvérulents dans l'air ambiant (potentiel de dispersion...), la qualification et la certification des MTD de protection des opérateurs.</p>
Nanotox'In (Ecole Mines Ales, LNE)	Financé par l'ADEME dans le cadre de son programme CIDE , ce projet a réuni à nouveau l'ARMINES et le LNE. Avec pour objectif d'évaluer la toxicité des aérosols issus de l'incinération de nanocomposites (cf. Figure 27), le projet repose sur les connaissances acquises et sur l'exploitation des outils développés dans le cadre des projets NanoFeu, INNANODEP et NanoEmi. Les résultats finaux sont attendus pour Juillet 2018
NanoGut	<p>Le projet est consacré à l'élucidation des effets des NMM présentes dans l'alimentation sur l'écosystème intestinal et les mécanismes de toxicité potentiels. Le but final est de créer le savoir-faire scientifique pour maîtriser les processus biologiques et développer des méthodologies de pointe pour l'évaluation de la nanosécurité.</p> <p>http://www.nanogut.unimi.it/</p>
Nanohouse	<p>Nanohouse vise à déterminer l'analyse du cycle de vie des NM utilisés dans la construction des maisons.</p> <p>Le projet s'intéresse au devenir des NP utilisées comme additifs dans les peintures de façade, notamment le TiO₂ et l'Ag. Il comporte 6 volets : Analyse du cycle de vie des NP utilisées dans les peintures, identification des sources, devenir dans l'environnement, caractérisation des risques, usage plus sûr et gestion des déchets et enfin dissémination et aspects éthiques liés à la nanosécurité.</p>
...	...

Annexe 2. Liste des réseaux en lien avec les NM

Nom du réseau	Description / axes de recherche
<p>iCEINT</p> <p><i>International Consortium for the Environmental Implication of Nanotechnology</i></p> <p>Consortium de laboratoires français et américains</p>	<p>Objectif : mettre en relation un large éventail de NM possédant différents types de propriétés à leurs possibles dispersion et effets biologiques et écologiques.</p> <p>(1) écotoxicologie et écologie ; (2) transfert et transformation des nanomatériaux dans l'environnement ; (3) bio-géochimie des nanomatériaux ; (4) synthèse et physico-chimie des nanomatériaux ; (5) modèle d'évaluation des risques.</p>
<p>Norman Network</p>	<p>Acteurs européens intéressés par les nouvelles substance/nouveaux polluants : plusieurs laboratoires avec projets sur les nanotech.</p>
<p>Sardinia 2017 IWWG Workshop: engineered nanomaterials in waste.</p>	<p>Workshop, initié lors de la conférence Sardinia de 2015, qui regroupe les acteurs du déchet travaillant sur l'impact des NM dans les déchets.</p>
<p>EURO-NanoTox</p>	<p>EURO-NanoTox est un réseau de contacts visible dans le monde entier dans le domaine de la nanotoxicologie qui couvre tous les aspects de la toxicologie humaine en lien avec les matériaux nanostructurés. EURO-NanoTox comprend des instituts partenaires basés sur différents sites et est ainsi un "centre virtuel". Il est coordonné par le BioNanoNet.</p> <p>http://www.euro-nanotox.at/</p>
<p>NanoRESP</p>	<p>Le Forum NanoRESP est un espace ouvert de dialogue multi acteurs dédié aux nanotechnologies. Les acteurs concernés – industriels, consommateurs, chercheurs, pouvoirs publics, agences sanitaires, associations – partagent les savoirs, les pratiques et explorent les modalités d'une innovation responsable et pertinente. Ils coopèrent ainsi à une vigilance collective, respectant leur diversité, et visant l'intérêt général.</p> <p>http://www.nanoresp.fr/</p>

Annexe 3. Liste de produits du quotidien contenant des NMM (non-exhaustive)

Nanoparticules	Catégorie de produits	Produits	Propriété	Sources
Titanium dioxide	DEEE	Sèche-cheveux, souris d'ordinateur, réfrigérateur Panneaux solaires, filtre à air solaire		Nanodb + CPI
Titanium dioxide / CI 77891	Cosmétique	Vernis, fond de teint, crème solaire, crème hydratantes, baume à lèvres, savon, mousse à raser, shampoing, ...	Filtre UV	Nanodb + CPI + Catalogue of nanomaterials used in cosmetic products placed on the EU market
E171, dioxyde de titane	Alimentaire	Bonbons, Gâteaux et biscuits, Desserts glacés, Chewing-gum, crèmes desserts, décorations alimentaires, café et thé, assaisonnements/épices, nouilles lyophilisées, plats préparés, céréales...	Catalyse, résistance à l'abrasion, filtre les rayonnements UV, colore en blanc	AGIR + Nanodb + CPI
Dioxyde de titane	Enfance	Jouet		Nanodb
Dioxyde de titane	Produits chimiques	Revêtement anti poussière, peinture		Nanodb
E172 hydroxyde de fer	Alimentaire	Bonbons, Gâteaux et biscuits, Desserts glacés, Chewing-gum, crèmes desserts, décorations alimentaires, café et thé, assaisonnements/épices, nouilles lyophilisées, plats préparés, céréales...		AGIR
E551 dioxyde de silicium	Alimentaire	Bonbons, Gâteaux et biscuits, Desserts glacés, Chewing-gum, crèmes desserts, décorations alimentaires, café et thé, assaisonnements/épices, nouilles lyophilisées, plats préparés, céréales...		AGIR
Nano Silicon	DEEE	Disques durs, processeurs, (ordinateur)		Nanodb
Nano silicium	Produits de maintenance industriels	Produits pour nettoyer/protéger les objets en céramique (producteur : Píkatec)		Nanodb
Nano silicium	Automobile	Pneu		Nanodb
Nano silicium	Cosmétiques	Crème anti âge, crème	"optical light reflectors"	Nanodb
Nano silicium	Matériel de sport - textiles	Combinaison pour sports nautiques	Diminution de la friction / imperméabilité	Nanodb
Nano silicium	Matériel de sport	Raquette de tennis, raquette de badminton		Nanodb
Nano-Silicium dioxyde	DEEE	Mémoire flash,		CPI
Alumina	Cosmétique	Masque visage, crème solaire ...		Catalogue of nanomaterials used in cosmetic products placed on the EU market
Aluminium	Accessoire	Pose téléphone		Nanodb
Aluminium	Matériel de sport	Raquette badminton		Nanodb
Aluminium	Composants DEEE	Pate de composant thermique utile dans l'électronique/ordinateurs/hardware		Nanodb
Aluminium oxide				
Bamboo charcoal	Accessoire hygiène	Brosse à dents Sac pour déodorant, purificateur d'air		Nanodb
Bamboo charcoal	Textiles	Chaussettes, atèle, semelle, tee-shirt et pantalons de sport, sous-vêtements,		Nanodb
Barium sulfate / CI 77120	Cosmétique	Produit pour ongles (verniss, durcisseur...)	Colorant	Catalogue of nanomaterials used in

Nanoparticules	Catégorie de produits	Produits	Propriété	Sources
				cosmetic products placed on the EU market
BIS-ETHYLHEXYLOXY PHENOL METHOXYPHENYL TRIAZINE	Cosmétique	Crème solaire, crème visage	Filtre UV	Catalogue of nanomaterials used in cosmetic products placed on the EU market
Bisotrizole				
"bleu de prusse" / CI 77510	Cosmétique	Maquillage	Colorant	Catalogue of nanomaterials used in cosmetic products placed on the EU market
Calcium				
Calcium peroxide	Cosmétique			
Carbon	DEEE	Digital Convection Oven, Réfrigérateur		Nanodb
Carbon	Accessoire cuisine / relation avec l'alimentaire	Gourde et filtre à gourde		Nanodb
Carbon	Matériel de sport	Raquette, chaussures de ski, canne à pêche, arc, composant pour vélo,		Nanodb
Carbon tubes	Produits chimiques	Produits de revêtements		Nanodb
Carbon tubes	DEEE	Écouteurs, casques, système chauffant pour manteau,		Nanodb
Carbon tubes	Matériel de sport	Raquette de tennis, raquette de badminton, guidon de vélo, atèle, baseball bat, équipement vélo, raquette pingpong,		Nanodb
Carbon black	Cosmétique	Eyeliner, vernis, fond de teint, maquillage yeux, mascara,	Colorant	Nanodb + CPI + Catalogue of nanomaterials used in cosmetic products placed on the EU market
Carbon black	Matériel de sport	Pneus de bicyclette		Nanodb
Cellulose	Cosmétique	Body care Product		Catalogue of nanomaterials used in cosmetic products placed on the EU market
Cerium oxide				
Chromium oxide Greens / CI 77288	Cosmétique	Savon, fards à paupière, produits pour ongle	Colorant	Catalogue of nanomaterials used in cosmetic products placed on the EU market
Chromium				
Colloidal Copper	Cosmétique	Shampooing, masques, ...		Catalogue of nanomaterials used in cosmetic products placed on the EU market
Copper / CI 77400	Cosmétique	Maquillage, shampooing, ...	Colorant	Catalogue of nanomaterials used in cosmetic products placed on the EU market
ETHYLHEXYL METHOXYCINNAMATE	Cosmétique	Fond de teint, produits visage	Filtre UV	Catalogue of nanomaterials used in cosmetic products placed on the EU market
Fullerènes	Cosmétique	Crème, produits entretien cheveux		Nanodb + Catalogue of nanomaterials used in cosmetic products placed on the EU market
Fullerenes	Matériel de sport	Raquette		Nanodb
Colloidal Gold	Cosmétique	Maquillage, masque, ...		
GOLD	Cosmétique	Maquillage, ...		Catalogue of

Nanoparticules	Catégorie de produits	Produits	Propriété	Sources
THIOETHYLAMINO HYALURONIC ACID				nanomaterials used in cosmetic products placed on the EU market
Gold / CI 77480	Cosmétique	Maquillage, parfum, masques beauté, ...	Colorant	Catalogue of nanomaterials used in cosmetic products placed on the EU market
Gold	DEEE	Circuits électroniques		
Graphite	Matériel de sport	Raquette tennis, raquette badminton, raquette squash		Nanodb
HYDRATED SILICA	Cosmétique	Dentifrice, rouge à lèvres, masques, produits pour pieds, ...		Catalogue of nanomaterials used in cosmetic products placed on the EU market
Hydroxyapatite	Cosmétique	Dentifrice		Catalogue of nanomaterials used in cosmetic products placed on the EU market
Iridium				
Iron oxide CI 77499	Cosmétique	Eyeliners, fards à paupière, rouge à lèvres, fond de teint, mascara, produits pour ongles, vernis, gel douche/bain, ...	Colorant	Catalogue of nanomaterials used in cosmetic products placed on the EU market
Iron oxide CI 77491	Cosmétique	Eyeliners, fards à paupière, rouge à lèvres, fond de teint, mascara, produits pour ongles, vernis, gel douche/bain, ...	Colorant	Catalogue of nanomaterials used in cosmetic products placed on the EU market
Iron	DEEE	Réfrigérateur		Nanodb
LITHIUM MAGNESIUM SODIUM SILICATE	Cosmétique	Produits dépilatoire, produits pour retirer les cuticules, gel douche/bain, mascara, produits pour les ongles, démaquillant, ...		Catalogue of nanomaterials used in cosmetic products placed on the EU market
Lithium	DEEE	Lampe		Nanodb
METHYLENE BIS-BENZOTRIAZOLYL TETRAMETHYLBUTYLPHENOL	Cosmétique	Maquillage, ...	Filtre UV	Catalogue of nanomaterials used in cosmetic products placed on the EU market
Nano diamond				
Nano Zeolite				
Nickel				
Palladium				
Phosphate				
Colloidal Platinum	Cosmétique	Savon, démaquillant, shampoing, ...		Catalogue of nanomaterials used in cosmetic products placed on the EU market
Platinum	Cosmétique	Masques visage, ...		Catalogue of nanomaterials used in cosmetic products placed on the EU market
Polytetrafluoroethylene	Textile	Manteau ski, pantalon ski		
Retinol	Cosmétique	Maquillage, ...		Catalogue of nanomaterials used in cosmetic products placed on the EU market
RED 57 / PIGMENT RED 57:1 / CI 15850	Cosmétique	Maquillage, vernis, ...	Colorant	Catalogue of nanomaterials used in cosmetic products placed on the EU market
Sapphire powder	Cosmétique	Masque		Catalogue of nanomaterials used in cosmetic products placed on the EU market
Silicone				

Nanoparticules	Catégorie de produits	Produits	Propriété	Sources
Siloxane				
Silica	Cosmétique	Maquillage, exfoliant, masques, rouge à lèvres, produits pour ongles, ...		Catalogue of nanomaterials used in cosmetic products placed on the EU market
SILICA DIMETHYL SILYLATE	Cosmétique	Maquillage, exfoliant, masques, rouge à lèvres, produits pour ongles, ...		Catalogue of nanomaterials used in cosmetic products placed on the EU market
SILICA SILYLATE	Cosmétique	Fond de teint, face care, produits pour ongles, ...		Catalogue of nanomaterials used in cosmetic products placed on the EU market
SILICA DIMETHICONE SILYLATE	Cosmétique	Fond de teint, face care, ...		Catalogue of nanomaterials used in cosmetic products placed on the EU market
Colloidal silver	Cosmétique	Dentifrice, crème, gel douche, ...		Catalogue of nanomaterials used in cosmetic products placed on the EU market
silver	Petite enfance	Sacs pour stocker le lait maternel, poussette, biberons, tétine, landau, peluche		Nanodb
silver	Produits chimiques	Produit pour nettoyer le linge, lingette pour nettoyer la vaisselle, produit d'entretien ménager, produit d'entretien automobile, peinture, peinture anti champignon lingette désinfectante, produit nettoyage réfrigérateur, désodorisant air,		Nanodb
Silver	Accessoire	Protection clavier ordinateur en silicone, palette de peinture		Nanodb
Silver	Hygiène	Purificateur d'eau pour robinet, filtre à air, Alkaline water ionizer, déshumidificateur d'air, humidificateur ?	Propriété anti-bactérienne	Nanodb
silver	Accessoire chambre	Matelas		Nanodb
Silver	Accessoire cuisine / relation avec l'alimentaire	Poêle, casserole, planche à découper, Tupperware, sac plastique de congélation, gourde pour ioniser l'eau, stick pour énergiser l'eau		Nanodb
Silver	Cosmétique	Dentifrice, crème, « skin conditioner », gel douche, spray désinfectant, savon, désodorisant pour chaussures		Nanodb + Catalogue of nanomaterials used in cosmetic products placed on the EU market
Silver	Alimentation	Complément alimentaire, pastilles pour les maux de gorge	Propriété anti-bactérienne, anti-fongique, anti-virus	Nanodb
Silver	Accessoire hygiène	Brosse à cheveux, brosse à dent, boîte à lentille, serviettes hygiénique	Propriété anti-bactérienne	Nanodb
Silver	DEEE	Sèche-cheveux, lisseur, réfrigérateur, aspirateur, fer à repasser, tondeuse cheveux, épilateur, fer à friser les cheveux, rasoir électrique, humidificateur électronique, déshumidificateur d'air ionisant, souris ordinateur, machine à café, machine à laver		Nanodb
Silver	Matériel de sport	Casque ski		Nanodb
Silver	Textile	Tee-shirt / short / pantalon de sport, chaussettes, sous-vêtements, linge de maison, semelle de chaussure, vêtements bébé		Nanodb
Steel				
SODIUM MAGNESIUM FLUOROSILICATE	Cosmétique	Après rasage, maquillage, ...		Catalogue of nanomaterials used in cosmetic products placed

Nanoparticules	Catégorie de produits	Produits	Propriété	Sources
				on the EU market
SODIUM MAGNESIUM SILICATE	Cosmétique	Maquillage, vernis, ...		Catalogue of nanomaterials used in cosmetic products placed on the EU market
SODIUM PROPOXYHYDROXYPROPYL THIOSULFATE SILICA	Cosmétique	Produits pour les ongles		Catalogue of nanomaterials used in cosmetic products placed on the EU market
STYRENE/ACRYLATES COPOLYMER	Cosmétique	Maquillage, produit yeux		Catalogue of nanomaterials used in cosmetic products placed on the EU market
Tartrazine / acid yellow 23 / CI 19140	Cosmétique	Rouge à lèvres, maquillage, vernis à ongle, fard à paupière	Colorant	Catalogue of nanomaterials used in cosmetic products placed on the EU market
Tin oxide	Cosmétique	Produits cheveux		Catalogue of nanomaterials used in cosmetic products placed on the EU market
Titanium	Produits chimiques	Produits d'entretien de nettoyage, désodorisant, produits d'étanchéité, scellant, nettoyeur pour voiture,		Nanodb
Titanium	Matériel cuisine	Poêle		Nanodb
Titanium	Matériel de sport	Raquette squash, tennis, badminton, club de golf		Nanodb
Titanium	DEEE	Lisseur cheveux, sèche-cheveux		Nanodb
Titanium	Accessoire hygiène	Brosse à cheveux,		Nanodb
TRIS-BIPHENYL TRIAZINE	Cosmétique	Crème, crème solaire, ...		Catalogue of nanomaterials used in cosmetic products placed on the EU market
TOCOPHERYL ACETATE	Cosmétique	Maquillage, ...		Catalogue of nanomaterials used in cosmetic products placed on the EU market
Zinc		Filtre à eau pour douche		Nanodb
Zinc	Alimentation	Compléments alimentaires		Nanodb
Zinc	Cosmétique	Crème solaire, crème hydratante, fond de teint		Nanodb
Zinc oxide	Cosmétique	Crème solaire, crème hydratante, fond de teint	Filtre UV	Nanodb + Catalogue of nanomaterials used in cosmetic products placed on the EU market

Annexe 4. Réglementation européenne liée aux NM (adapté de Broomfield *et al.*, 2016)

Réglementation	Description et lien avec les NM
Directive Cadre 2008/98/EC relative aux déchets - Waste Framework Directive 2008/98/EC	Catégorisation des déchets dangereux basée sur la réglementation CLP. Les technologies, de traitement de déchets actuelles, restent inadaptées pour capturer les NM, laissant des lacunes de mises en œuvre de la directive cadre sur les déchets. Il y a un manque de connaissance des NM dans les flux de déchets.
Décision 2000/532/EC (European Waste Catalogue)	C'est un défi de déterminer les propriétés dangereuses- les risques des NM dans les déchets/nanodéchets en se basant sur des limites de concentration et sur la réglementation CLP Il y a un manque de connaissance pour déterminer si oui ou non il est pertinent d'ajouter une nouvelle catégorie de NM dans les déchets ou une catégorie nanodéchets à cet arrêté.
Directive 2000/53/EC relative aux véhicules hors d'usage (VHU) Directive on end-of life vehicles (EoLV Directive)	Recours de la réglementation CLP pour déterminer un NM dangereux. Les démonteurs automobiles ont des difficultés à identifier les NM.
Directive 1999/31/EC concernant la mise en décharge des déchets (directive « décharge »)	Recours de la réglementation CLP pour catégoriser un déchet comme dangereux. Manque de connaissance des comportements des NM dans les ISDND et les risques sur la santé et l'environnement qu'ils peuvent entraîner.
Directive 2011/65/EU (RoHS Directive)	L'article 6 mentionne spécifiquement que lors de la révision de la liste des substances faisant l'objet de restriction, la Commission devrait prendre en compte plusieurs critères (e.g. les impacts négatifs pendant les opérations de gestion des DEEE, les rejets incontrôlés ou diffus dans l'environnement) pour des substances incluant les substances de très petite taille ou avec une structure interne ou de surface très petite. Cette disposition essentielle de la directive ROHS doit être considéré comme un outil adapté pour limiter les NM dangereux dans les EEE. Une procédure de révision périodique pourrait mener à la génération de nouvelles informations sur les NM dans les EEE et leurs risques potentiels associés, pour l'environnement.
Directive 2012/19/EU relative aux déchets d'équipement électrique et électronique DEEE Directive on Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) (recast)	Cette directive invite la Commission à évaluer si des amendements à l'annexe VII sont nécessaires pour contrôler avec adéquation les NM. A cette date [2016] aucune évaluation analysant les besoins de changement aux regards des exigences de traitement dans l'annexe VII ont été réalisés et ni aucun acte délégué n'a été adopté.
Directive 94/62/CE relative aux emballages et aux déchets d'emballages Directive 94/62/EC on packaging and packaging waste (Packaging Directive) –	La mise en place efficace des dispositions de la Directive 94/62/CE relative aux emballages et aux déchets d'emballages sur les emballages contenant des NM est entravée par une faible connaissance des caractéristiques des NM, des rejets dans l'environnement et de leur devenir. Les dispositions prévues pourraient être adaptées s'il n'y avait pas ces lacunes de connaissance.
Directive 86/278/EEC relative aux boues de station d'épuration (Sewage Sludge Directive)	La Directive 86/278/EEC relative aux boues de station d'épuration ne semble pas actuellement être un outil adapté pour détecter, mesurer et contrôler l'utilisation de NM dangereux dans le traitement des boues de station d'épuration.

<p>Directive cadre sur l'eau DCE 2000/60/EC</p> <p>The Water Framework Directive 2000/60/EC</p>	<p>La création d'un mécanisme de « liste nettoyante », introduit par la directive 2013/39/EU, qui inclut la prise en compte de la taille de la particule sous la directive EQS, a le potentiel de faciliter la prise en compte de substance en nano-forme dans la liste des substances prioritaires et à la mise en place d'une surveillance et de mesures de contrôle adapté sous la directive cadre de l'eau.</p> <p>Ceci répond aux préoccupations potentielles relative à l'adéquation de la directive cadre de l'eau.</p>
<p>Directive établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau</p>	<p>Le changement apporté par l'ajout du nouvel article 8 dans cette directive permet l'ajout possible des NM dans la liste des substances prioritaires, malgré le manque de moyens de mesure. Cela pourrait donc avoir des répercussions sur d'autres réglementations relatives à l'eau.</p>
<p>The Groundwater Directive - GWD - Directive sur les eaux souterraines 2006/118/EC</p>	<p>Les NM sont en principe pris en compte dans l'annexe II, point 2, de la directive, qui fait référence aux substances synthétiques créées par l'Homme. Si NM spécifiques doivent être identifiés comme des polluants les eaux souterraines dans un état membre alors des valeurs seuils doivent être établies pour ces NM, établissant une concentration maximum dans les eaux souterraines autorisée.</p> <p>La liste des valeurs seuils doit être mise à jour pour informer sur les nouveaux polluants, sur des groupes de polluants ou sur des indicateurs de polluants.</p> <p>Cependant, les problèmes remontés concernant la prise en compte des NM dans la directive est étroitement lié à ceux de la Directive cadre de l'eau et la EQSD, expliquant l'absence de techniques de détection et de suivi des NM et les problèmes d'établissement de normes de qualité.</p>
<p>La directive sur l'eau potable The Drinking Water Directive</p>	<p>La directive relative à l'eau potable présente les mécanismes légaux par lesquels la présence de NM spécifiques dans l'eau potable pourrait être contrôlée, en incluant l'établissement de normes de qualité et la restriction d'usage et des mesures correctives. Cependant, ces mécanismes devraient solliciter que les NM sont en premier détectés dans l'eau potable, ce qui est considéré comme peu probable si on considère l'absence d'obligation de mesures spécifiques et le manque de capacité technique.</p>
<p>Directive relative au traitement des eaux urbaines résiduaires</p>	<p>Les exigences techniques de la directive relative au traitement des eaux urbaines résiduaires ne considèrent pas spécifiquement la présence de NM dans les eaux usées urbaines et ne fournissent pas de mesure des NM dans les eaux usées.</p> <p>Comme les exigences de mesures n'incluent pas d'autres produits chimiques dangereux spécifique, mais seulement la demande chimique en oxygène, il n'y a pas d'argument solide pour se focaliser sur les NM quand d'autres substances dangereuses ne sont pas prises en compte.</p>
<p>Directive 2008/56/EC établissant un cadre d'action communautaire dans le domaine de la politique pour le milieu marin (directive-cadre « stratégie pour le milieu marin ») (Marine Strategy Framework Directive – MSFD)</p>	<p>Les Etats Membres doivent prendre en compte les substances et les valeurs seuils définies dans la directive cadre sur l'eau et la EQSD pour la définition de GES dans l'environnement marin.</p> <p>Plus spécifiquement, les exigences minimum, utilisées pour déterminer l'adéquation des définitions de GES des Etats Membres, ont inclu la couverture de toutes les substances prioritaires de la directive EQS.</p> <p>Ainsi, considérant les liens forts entre la directive cadre sur l'eau, la EQSD et la MSFD, les NM étant désignés comme des substances prioritaires dans la Directive cadre sur l'eau, ils</p>

	<p>devraient en théorie aussi nécessiter une régulation dans l'environnement marin.</p> <p>Toutes les limitations mentionnées précédemment vis à vis du manque de données sur l'écotoxicologie et les difficultés de suivi des NM dans l'eau sont valides pour l'environnement marin également.</p>
<p>Directive 2012/18/EU (Seveso Directive) concernant la maîtrise des dangers liés aux accidents majeurs impliquant des substances dangereuses, modifiant puis abrogeant la directive 96/82/CE du Conseil</p>	<p>La directive se base sur la classification CLP pour définir des mesures de gestion du risque. Les quantités seuils actuelles de la Directive Seveso pourrait ne pas être adaptées aux potentielles propriétés spécifiques des NM. Finalement la directive Seveso ne contient pas de mécanisme adéquat pour adapter de manière rapide l'annexe I s'il y avait une preuve de danger potentiel d'accident majeur pour des substances dangereuses spécifiques (y compris les NM dangereux) dans les établissements industriels.</p>
<p>Directive 2008/50/EC Qualité de l'air ambiant</p>	<p>Cette directive ne présente pas de spécificités de mesures de contrôle et de suivi pour les particules ultrafines et les nanomatériaux de l'air ambiant.</p>
<p>Règlement (CE) no 66/2010 établissant le label écologique de l'UE</p>	<p>Il n'y a pas d'approche uniforme dans la prise en compte des NM dans les critères de décision des Ecolabels. Les plus vieux critères qui n'ont pas été modifiés depuis 2012 ne prennent pas en compte le critère de NM, nano-formes ou des formes de substances. Le critère de décision d'exclusion des substances dangereuses des produits labellisés en EU est en majorité basé sur la classification CLP des substances dangereuses. Ce critère exclut aussi des substances considérées comme hautement préoccupantes dans REACH.</p>
<p>Règlement (CE) n°1272/2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges (CLP Regulation)</p>	<p>Nombre limité de NM répertorié dans la réglementation CLP.</p> <p>Peu d'information accessible spécifique aux NM pour classer les NM dans la réglementation CLP.</p> <p>La création de Nouvelles informations sur les risques environnementaux des substances chimiques n'est pas obligatoire.</p> <p>Difficultés pour déterminer les risques environnementaux liés aux NM avec la classification CLP.</p>
<p>Réglementation (EC) No 1907/2006 - REACH</p>	<p>Difficultés à identifier et/ou à caractériser les NM dans REACH</p> <p>Des lacunes de connaissances pour générer des informations sur le devenir et le comportement dans l'environnement et l'éco-toxicologie des NM.</p> <p>Manque d'information à propos des NM lors de la gestion logistique (chaîne de production/stockage/approvisionnement =supply chain).</p>
<p>Directive 2010/75/EU relative aux émissions industrielles On industrial emission (IED)</p>	<p>La majorité des BREFs (support décrivant les Meilleures Techniques Disponibles) donnent des informations sur les techniques de diminution visant les nanoparticules ou particules ultrafines.</p> <p>Cependant, les récentes conclusions sur les MTD englobant les importants émetteurs industriels de nano/ultrafines particules (e.g. raffinage d'huiles minérales de pétrole et de gaz, production de ciment, de chaux, d'oxyde de magnésium) ne comprennent pas de valeurs limites d'émission pour ces particules.</p> <p>La directive se base sur la classification CLP pour déclencher certaines mesures de contrôle (e.g. suivi ou exigences pour fermer un site).</p>
<p>Règlement (EC) No 166/2006 du 18 Janvier 2006 concernant la création d'un</p>	<p>Pas de point spécifique d'entrée (au sein du registre) pour les NM ou les formes nano des substances chimiques (e.g. cadmium) et pour les particules ultrafines.</p>

registre européen des rejets et transferts de polluants (PRTR) Establishment of a European Pollutant Release and Transfer Register (PRTR Regulation)	<p>Lacunes de connaissances dans le suivi des rejets de NM dans l'environnement. Cela peut être une des raisons pour lesquelles les NM et les particules ultrafines ne sont pas prises en compte et prévues au sein du registre européen des rejets et transferts de polluants (PRTR).</p>
Règlement (EU) No 528/2012 concernant l'utilisation de produits biocides The making available on the market and use of biocidal products (BPR)	<p>Le BPR est la législation européenne la plus avancé et la plus compréhensive par rapport à la réglementation des NM.</p> <p>Des problèmes persistent :</p> <p>L'absence de méthodes adéquates pour tester l'écotoxicologie, le devenir et le comportement des NM dans l'environnement ;</p> <p>Le manque d'indication sur la manière de fournir des résultats ou sur la manière de justifier l'adéquation scientifique des méthodes existantes pour tester les NM</p> <p>Le délai de 5 ans imposé pour les comptes-rendus des Etats membres qui s'avère être trop long pour régler tout problème qui pourrait être soulevés lors de la période de suivi.</p> <p>La RPB ne présente pas d'obligation pour les producteurs de donner les quantités de NM utilisés dans les biocides, commercialisés au sein du marché de l'UE.</p>
Règlement relatif aux produits cosmétiques (EC) No 1223/2009 (Cosmetic Regulation)	<p>La réglementation cosmétique contient des mesures de contrôles très complètes et rigoureuses sur les impacts sur la santé des NM utilisés dans les cosmétiques.</p> <p>Il n'y a pas de mesures ou d'informations requises sur l'impact environnemental potentiel des NM utilisés dans les cosmétiques couverts par la Réglementation cosmétique.</p> <p>Une telle étude environnementale est prévue par la réglementation REACH, qui n'est actuellement pas entièrement adéquate pour générer des informations sur l'écotoxicologie, le devenir et le comportement des NM dans l'environnement.</p>
Règlement (EC) No 1107/2009 sur les produits phytosanitaires	<p>Cette réglementation ne contient pas d'informations spécifiques et de mesures d'évaluation pour les NM. Cela est considéré comme un vide juridique considérant que beaucoup d'effort pour les opérateurs économiques sont actuellement engagés au niveau de la R&D sur les NM dans les produits phytosanitaires qui devraient être bientôt prêt pour être placés sur le marché.</p> <p>Il y a aussi un grand manque de connaissance sur le potentiel écotoxique de certains produits phytosanitaires sur les plantes, les animaux et l'environnement.</p> <p>La réglementation PPP se base en partie sur la réglementation CLP pour mettre en place des procédures d'approbation des substances actives. Cependant, CLP est actuellement peu fourni en informations sur les NM.</p>
Règlement (EU) 2015/2283 sur les nouveaux aliments (novel food Regulation)	<p>Définition de NM manufacturés</p> <p>Dans le cas de la nourriture, des vitamines, des minéraux ou d'autres substances contenant des NM utilisés conformément à la Directive 2002/46/EC, Regulation (EC) No 1925/2006 ou la Regulation (EU) No 609/2013, les candidats à l'autorisation doivent soumettre une explication pour la méthode scientifique de test appropriée aux NM et où cela est applicable, pour les techniques d'adaptations et d'ajustements qui ont été faits pour répondre aux spécificités de ces matériaux.</p>
Règlement (CE) No 450/2009 concernant les matériaux et objets actifs et intelligents destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires	<p>Les substances utilisées dans les composants qui ne sont pas en contact direct avec de la nourriture ou tout environnement entouré de nourriture et sont séparés de la nourriture par une barrière fonctionnelle peuvent être utilisés comme composants pour des matériaux intelligents et actifs et des articles qui ne</p>

	<p>sont pas inclus par la liste communautaire.</p> <p>Cependant, une telle exonération ne s'applique pas à des substances intentionnellement conçues de tailles de particules dont les propriétés physiques et chimiques changent significativement par rapport aux particules d'échelle plus grande.</p>
<p>Règlement (EU) No 10/2011 concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires</p>	<p>Plusieurs NM ont été autorisés à être utilisés dans les matériaux plastiques et les articles qui doivent être en contact avec de la nourriture (e.g. titanium nitride, butadiene, ethyl-acrylate, methyl methacrylate, styrene copolymer cross-linked with divinylbenzene, sous forme nano.</p> <p>La référence de substances sous forme nano doit être explicitement mentionné dans l'annexe I de liste d'autorisation. Les informations sur les aspects environnementaux, comme la persistance dans l'environnement, l'impact écologique de ses constituants et leur devenir après contact avec la nourriture, si le matériau a été soumis à un traitement d'élimination des déchets, ne sont pas requis dans le cadre de la procédure d'autorisation.</p> <p>Sous la réglementation, seuls les effets potentiels sur la santé humaine pour l'utilisation des NM dans les plastiques en contact avec de la nourriture est évalué.</p> <p>Une couche de plastique qui n'est pas en contact direct avec la nourriture et qui est séparé de la nourriture par une barrière fonctionnelle peut être fabriquée avec des substances non listées dans la liste ou dans la liste provisoire. Cependant, cette dérogation ne s'applique pas aux substances sous forme nano.</p>
<p>Régulation (EU) No 1169/2011 concernant l'information des consommateurs sur les denrées alimentaires</p>	<p>Tous les ingrédients présents sous forme d'un NM manufacturé doit être clairement indiqué sur la liste des ingrédients. Les noms de ces ingrédients doivent être suivi par le terme nano entre crochets.</p> <p>Cette réglementation définit le terme NMM.</p>
<p>Réglementation n° 609/2013 concernant les denrées alimentaires destinées aux nourrissons et aux enfants en bas âge, les denrées alimentaires destinées à des fins médicales spéciales et les substituts de la ration journalière totale pour contrôle du poids</p>	<p>Les NM sont définis par rapport à la Réglementation (EU) No 1169/2011.</p> <p>Cette nourriture ne doit pas contenir de substance pouvant mettre en danger la santé de personnes pour laquelle elle est conçue.</p> <p>Pour les substances qui sont des NM manufacturés, le respect de cette exigence doit être démontré avec des méthodes de test adéquates à l'endroit approprié.</p>

Annexe 5

Résultats de la modélisation de Keller *et al.* (2013)

Keller A., McFerran S., Lazareva A., Suh S., (2013) Global life cycle releases of engineered nanomaterials, *Journal of Nanoparticle Research*, 15, 1692.

Dans la Figure 1, les flux intermédiaires passant par les stations d'épuration des eaux usées et par les incinérateurs ne sont pas détaillés, même s'ils sont bien pris en compte dans les calculs. Ces flux sont détaillés dans les figures suivantes.

Fig. 1 Global flow of ENMs in 2010 (metric tons/year) from manufacturing to applications and eventual disposal or release into the environment, considering the high range of production estimates and releases. Life cycle stages from *left* (production of ENMs) to *right* (final disposal or release)

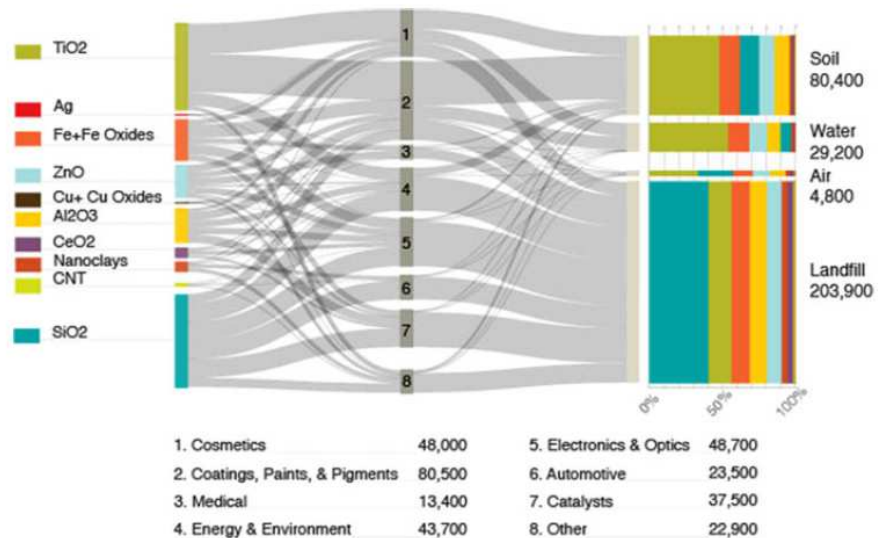


Fig. 2 Global material flows for ZnO ENMs (metric tons/year) in 2010, assuming maximum production and emissions rates

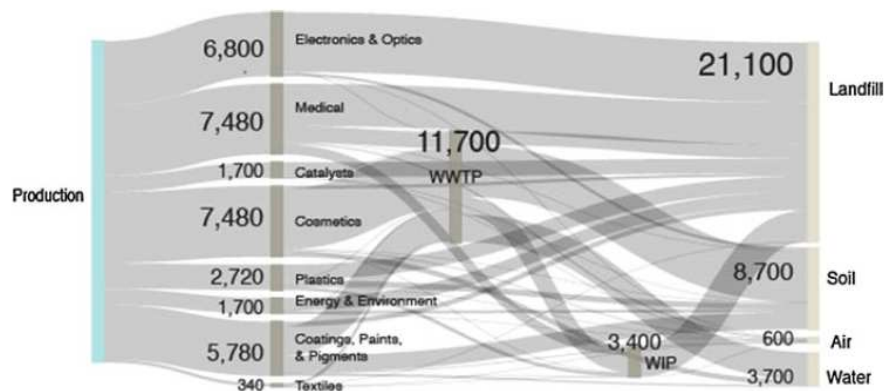


Fig. 3 Global material flows for CNTs (metric tons/year) in 2010, assuming maximum production and emissions rates

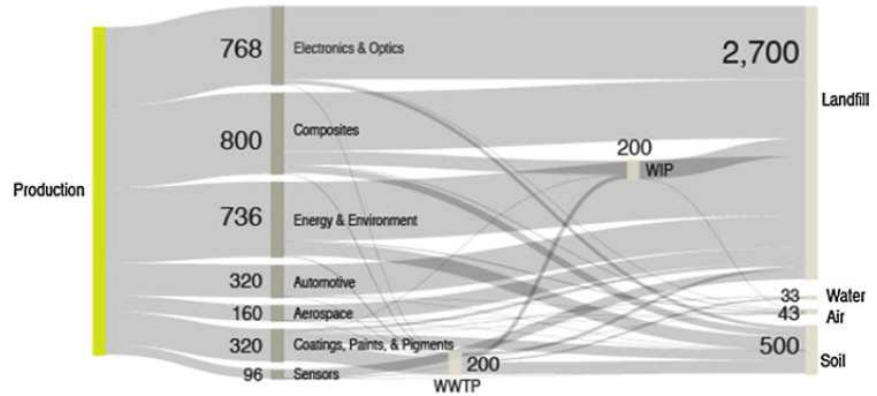


Fig. 4 Global material flows for TiO₂ (metric tons/year) in 2010, assuming maximum production and emissions rates

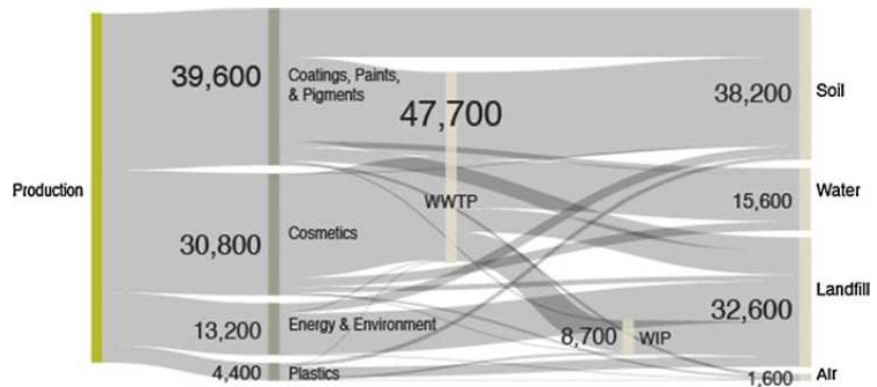


Fig. 5 Global material flows for SiO₂ (metric tons/year) in 2010, assuming maximum production and emissions rates

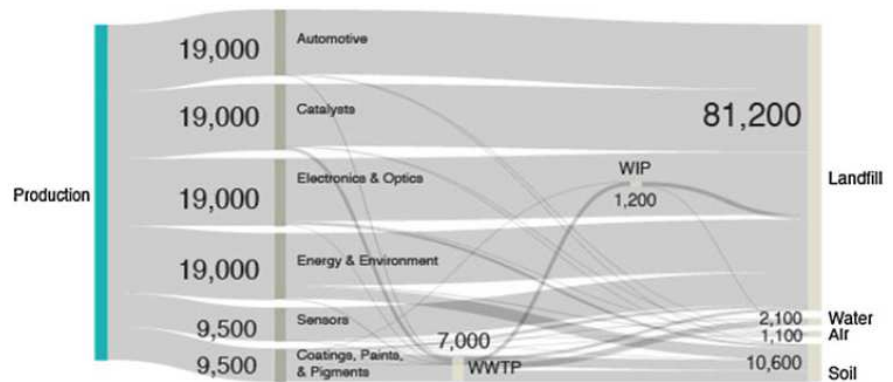


Fig. 6 Global material flows for Al₂O₃ (metric tons/year) in 2010, assuming maximum production and emissions rates

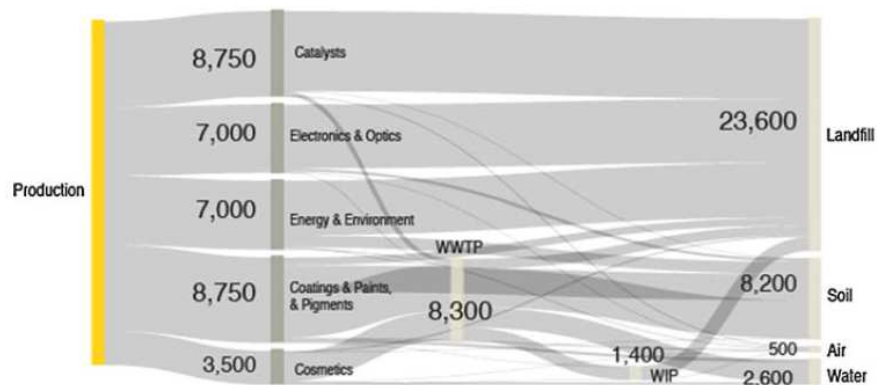


Fig. 7 Global material flows for Fe and Fe oxides (metric tons/year) in 2010, assuming maximum production and emissions rates

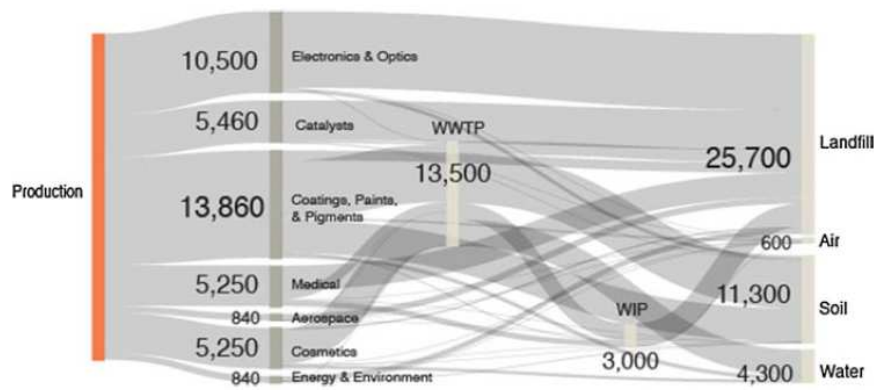


Fig. 8 Global material flows for nanoclays (metric tons/year) in 2010, assuming maximum production and emissions rates

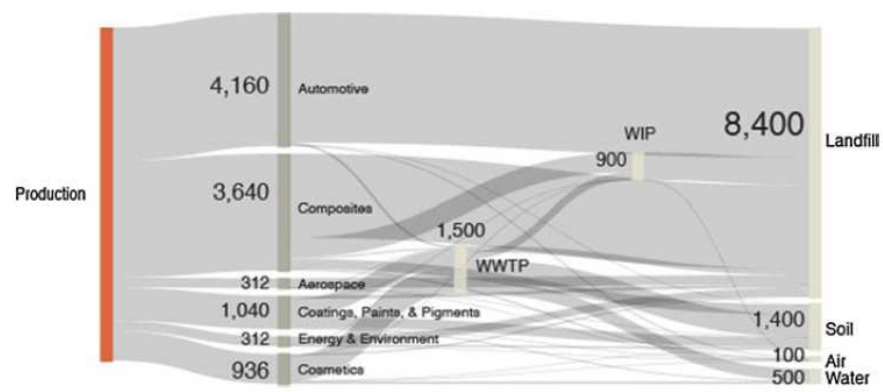


Fig. 9 Global material flows for CeO₂ (metric tons/year) in 2010, assuming maximum production and emissions rates

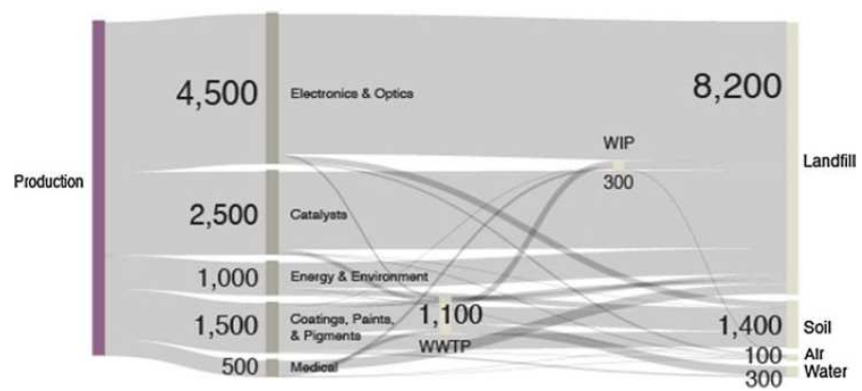


Fig. 10 Global material flows for Ag (metric tons/year) in 2010, assuming maximum production and emissions rates

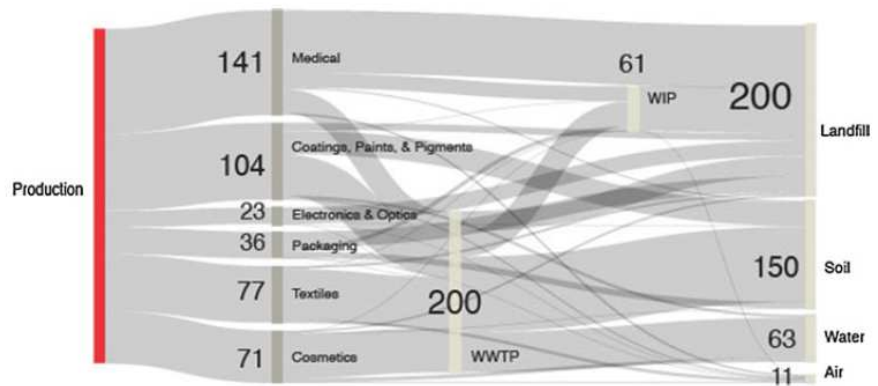
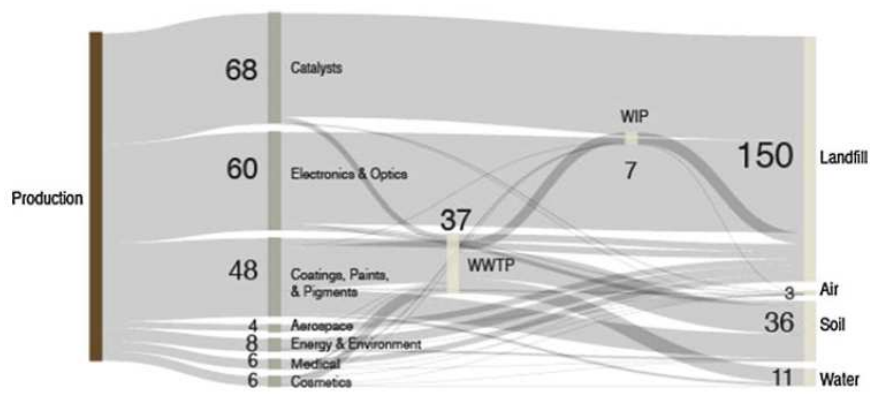
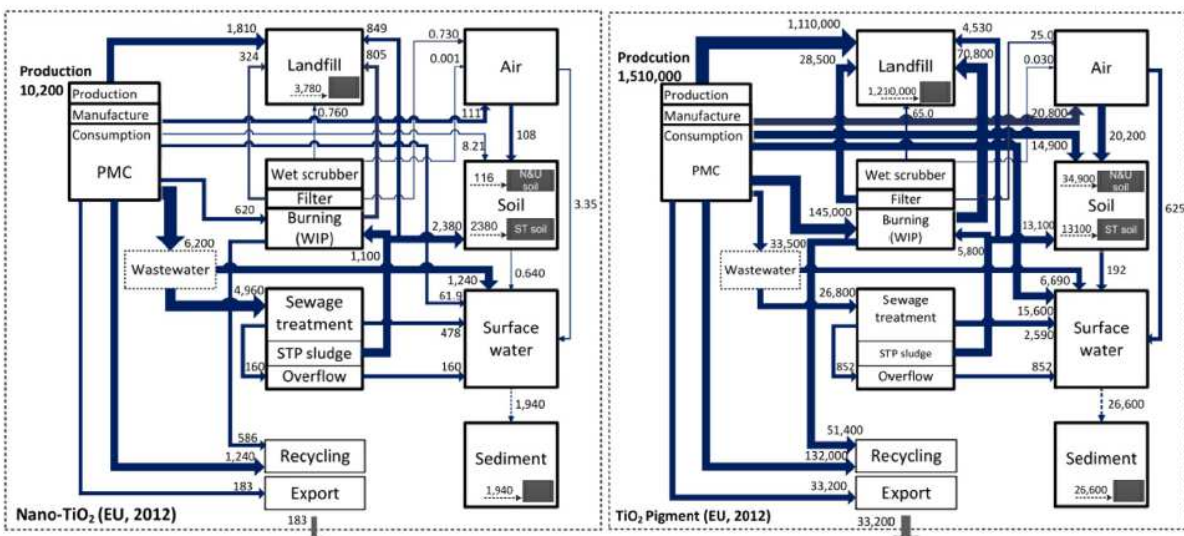


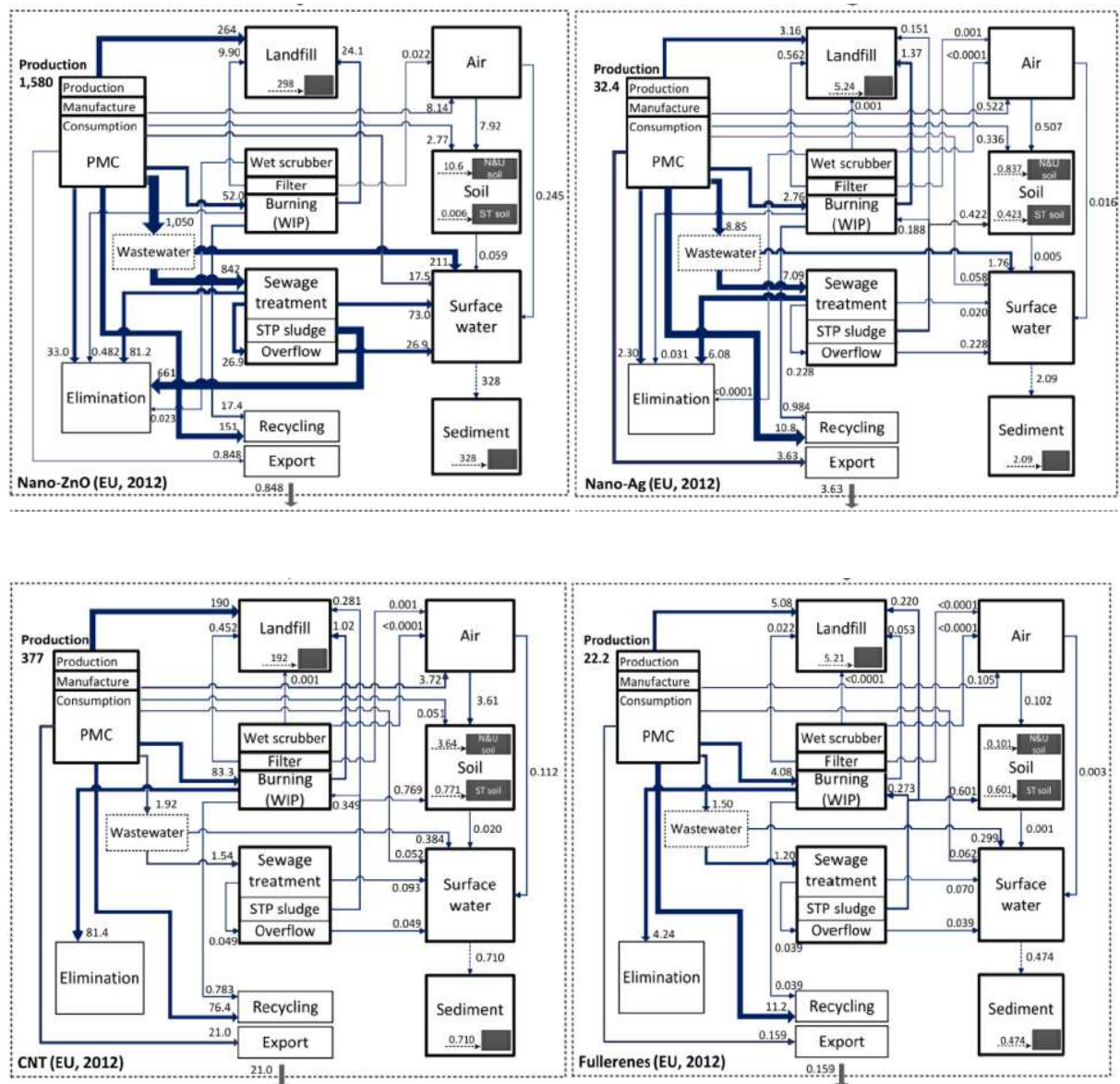
Fig. 11 Global material flows for Cu and Cu oxides (metric tons/year) in 2010, assuming maximum production and emissions rates



Résultats de la modélisation de Sun et al. (2014)

Sun T., Gottschalk F., Hungerbühler K., Nowack B. (2014) Comprehensive probabilistic modelling of environmental emissions of engineered nanomaterials, Environmental Pollution, 185, pp. 69-76.





PMC: Production, Manufacture and Consumption; N&U soil: natural and urban soil; ST soil: sludge treated soil

Fig. 3. Modelled results (mode values) of material flows for nano-TiO₂, TiO₂ pigment, nano-ZnO, nano-Ag, CNT and fullerenes in the EU in t for 2012. In the model, technical compartments (e.g. PMC, STP, WIP, landfill, recycling and elimination) and environmental compartments (air, soil, water and sediments) are expressed as boxes; flows between these processes and compartments are expressed as arrows, the thickness of these arrows indicates the magnitude of the flows. Dotted arrows between surface water and sediments/ export indicate two different scenarios with either complete ENM sedimentation or 100% of ENM remain in surface water with 0% sedimentation. The flows are determined by transfer coefficients (TC) that describe the exchange of ENM between and within these boxes (...).

Résultats de la modélisation de Heggelund *et al.* (2016)

Heggelund L., Hansen S., Astrup T., Boltrin A. (2016) Semi-quantitative analysis of solid waste flows from nano-enabled consumer products in Europe, Denmark and the United Kingdom – Abundance, distribution and management, Waste Management 56, pp. 584-592

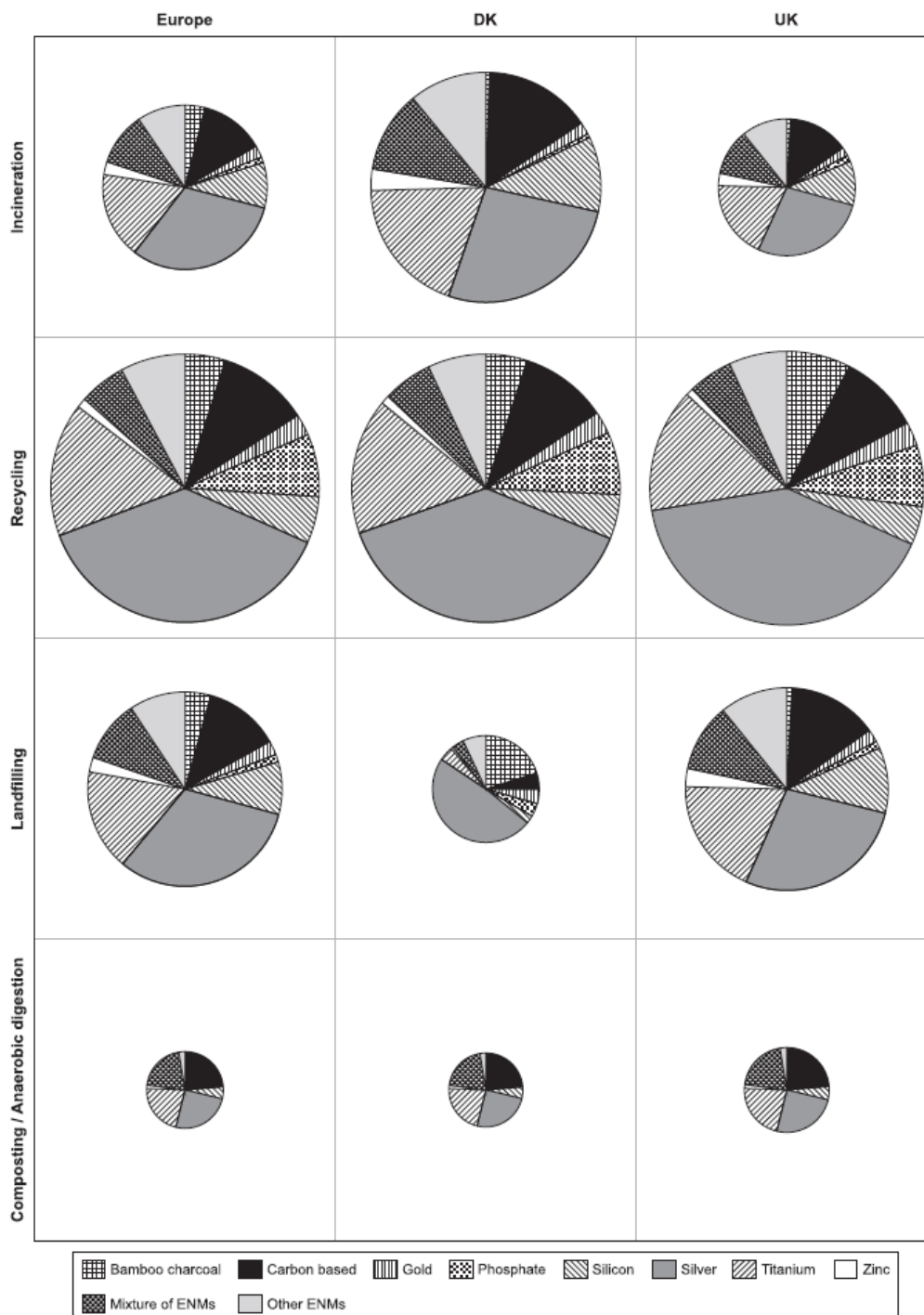


Fig. 3. Distribution of nanomaterials for the four different waste management options: incineration, recycling, landfilling and composting/anaerobic digestion. The figure illustrates the percentage of products entering a waste treatment option that will contain a certain ENM. Note: the area of the pie is proportional to the number of products entering individual treatments, thus reflecting the size of the bars in Fig. 2.