

**SYNTHESE / EXTENDED ABSTRACT**  
FRANÇAIS / ENGLISH

**GESTION DES DECHETS ET DES EFFLUENTS  
CONTENANT DES NANOMATERIAUX  
DEVENIR ET IMPACT DANS LES FILIERES  
DE TRAITEMENT ET VALORISATION**

***MANAGEMENT OF WASTE AND WASTEWATER  
CONTAINING ENGINEERED NANOMATERIALS  
FATE AND IMPACT DURING WASTE TREATMENT AND RECOVERY***

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, 2019, 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](http://www.ademe.fr)

© 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. A partir d'une revue de la littérature, 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, 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

## Différentes sources de nanodéchets

Dès le début des années 2000, les nanomatériaux passent de la sphère exclusivement scientifique à une production de nature plus industrielle et l'utilisation des nanomatériaux manufacturés (NMM) est devenue courante dans des secteurs d'activités très variés. 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.

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 ;
- 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*, à ce jour peu adaptés aux éléments sous forme nanométrique. Ainsi, du fait de la difficulté d'identification et de caractérisation des NMM, du manque d'informations conclusives 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<sup>er</sup> 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 est précurseur avec son obligation depuis 2013 pour les producteurs, les distributeurs, les fabricants et les 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. Tout d'abord, 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 par ailleurs à ce jour pas de moyen de vérification des données des déclarants. Enfin, certaines

## Different sources of nano waste

*Since the beginning of the 2000's, nanomaterials expanded from the purely scientific sphere to industrial production and the use of engineered nanomaterials (ENM) has become common in a wide variety of industries. Many products of daily life contain ENM, which end up in the waste treatment streams once at the end of their life cycle.*

*It is considered that a nanowaste can include:*

- *Pure ENM from research laboratories or industry producing them;*
- *ENM contained in everyday products;*
- *Products contaminated by engineered NM.*

***However, there is a lack of a clear definition of nanowaste.*** *Indeed, while there is little doubt that the waste resulting directly from the industry producing ENM, research laboratories on the subject, or the end of life products containing nano objects can be considered as nano waste, the question arises whether, as with the regulatory definition of ENM, it is necessary to apply a threshold at which the term becomes applicable.*

## A rising awareness about the specificity of nano waste in the regulation

*The European Commission considers ENM as substances. As such, they are bound to the existing legal framework provided in the REACH regulation and on the Classification Labeling and Packaging Regulation (so called CLP), which are unsuited for elements at nanometric scale. Thus, due to the difficulty of identification and characterization of ENM as well as the lack of conclusive information on their fate, behavior and toxicity, few ENM have been classified under these two regulations so far. The European Commission recently voted to modify the REACH annexes (April and December 2018), to better take into account the ENM during the mandatory annual registration of chemical substances. The provisions will come into effect as of 1<sup>st</sup> January 2020.*

*In addition, there are declaration requirements at the European level concerning ENM presence for some daily consumer products. This is the case for food (labeling requirement according to the INCO Regulation), for biocides (labeling obligation according to the Biocide Regulation) and for cosmetics (special risk assessment and reporting and labeling obligation according to the Cosmetic Regulations). French regulation is a frontrunner with its obligation since 2013 for French producers, distributors, manufacturers and professional users to identify themselves and their products containing nanoparticles on the online R-Nano platform. Thus, the quantities and applications of nanoparticulate substances produced, distributed or imported into France must be declared.*

*Several difficulties are however encountered. First of all, the mass to declare is difficult to determine because it should only concern the ENM mass, but NP are often in suspension, contained in liquid or solids matrices. To date, there is no way of verifying the registrants' data. Finally, some data in the distribution chain are missing: only 40% of the declarations made by distributors provide data on quantities (problems of transmission of information between the different actors and difficulties related to a specific national regulation even though the issue is global).*

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, avec des objectifs différents. Il s'agit de **référencements principalement qualitatifs 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 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 :

- Connaissances insuffisantes en termes de volumes de NMM produits et de caractéristiques des NMM au sein des produits.
- Difficulté de détection et de suivi des NMM, du fait des faibles concentrations et de la complexité des matrices dans lesquelles ils se trouvent ; absence de différenciation entre nanomatériaux naturels et manufacturés.
- Difficulté pour distinguer les déchets contenant des NMM ou n'en contenant pas.
- Identification de tous les processus du cycle de vie des produits pour déterminer les coefficients de transfert spécifiques aux NMM.
- Difficulté à suivre les transformations subies par les NMM au sein des produits.
- Nécessité de prise en compte des particularités des systèmes de gestion des déchets, différents pour chaque pays. Manque de données statistiques annuelles 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, toutefois les enjeux sont variables selon les filières, en termes de flux entrants et d'impact sur la filière. Par ailleurs, on note une **certaine incertitude sur les résultats de modélisation, compte tenu de l'absence de calage des valeurs estimées par des données mesurées en entrée de 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 de la matrice dans laquelle ils sont intégrés ainsi que 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

## Available information on the presence of ENM in waste?

*Following the emergence of the use of ENM in many areas and in the absence of control over their fate, several ENM referencing projects were initiated by various actors, with different objectives. The resulting listings are mainly qualitative and non-exhaustive. Nonetheless, these elements can serve as a basis for determining and modeling the presence of ENM in the waste treatment streams.*

*Flow modeling is essential to provide decision support tools for assessing the potential risks associated with ENM. It also allows anticipating the fate of ENM throughout the life cycle and finally to predict their final concentration in the recovery and waste treatment streams as well as in the environment. However, several challenges make it difficult to model ENM flows:*

- *Insufficient knowledge in terms of ENM volumes produced and ENM characteristics within the products.*
- *Difficulty of ENM detection and monitoring, due to the low concentrations and the complexity of the matrices in which they are located; lack of differentiation between natural and engineered nanomaterials.*
- *Difficulty in distinguishing waste containing ENM or not.*
- *Identification of all product life cycle processes to determine ENM-specific transfer coefficients.*
- *Difficulty to follow the transformations undergone by the ENM within the products.*
- *Need to consider the particularities of waste management systems, different for each country and lack of detailed annual statistical data for each waste management national scheme.*

***Current flow models point to a proven, but not exhaustively and accurately quantified, presence of ENM in waste entering recovery and treatment streams.***

## Impact and issues related to the presence of ENM in the treatment streams

*Modeling studies predict the presence of ENM in all streams, but the stakes are variable according to the stream, in terms of inflows and impact. In addition, there is some uncertainty about the modeling results, given the lack of calibration of the values estimated by data measured on the input for each stream.*

*The fate of ENM in waste depends on the processes undergone in the waste treatment processes (thermal, mechanical, biological, etc.), the type of ENM and the matrix in which they are integrated as well as their physical state (solid, liquid, gaseous) and the manner in which they are incorporated (in bulk, on the surface, in suspension ...).*

*Knowledge of the location of the nano-element in the waste and its properties is therefore important in order to assess the issues related to their presence in the waste treatment streams. In addition, it is important to understand the mechanisms of degradation and formation of new NP in the different waste treatment streams.*

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 nouveaux NMM au sein des différentes filières de traitement des déchets.

## Enjeux liés au recyclage de déchets contenant des NMM

Les déchets contenant des NMM peuvent se retrouver en entrée de filière 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-TiO<sub>2</sub> 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 processus 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. **Aussi, comprendre le devenir, les comportements et les modes de propagation au sein de la filière de recyclage est essentiel car cela peut impacter les autres filières de traitement.**

## 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

## Issues related to waste recycling containing ENM

*Waste containing ENM may enter the recycling stream. This flow is very heterogeneous and concerns many recycling processes and several industrial applications. There is still little research on the fate of ENM in this stream. Although modeling of incoming flows attempts to analyze the fate of ENM during recycling, these models lack means of identification and measurements to validate the results.*

*Concerning ENM emissions related to the recycling process, the presence of nanoparticles was detected in the surrounding air during grinding processes for recycling. There is no evidence, however, that this is related to the presence of ENM in the initial matrix. Regarding the impact on the process and the quality of the recycled product, the results differ depending on the type of ENM and application. Thus, for plastics, the addition of nano-silicate in PET would improve the recyclability of recycled plastics. Conversely, some ENM can decrease the physical performance of plastic and negatively impact its appearance (opacification by nano-TiO<sub>2</sub> and yellowing). The impact of each ENM should be studied case by case, depending on the application. However, there are still many materials for which the impact of ENM is not or poorly studied during recycling (glass, packaging metals, paper, cardboard).*

*Furthermore, the characterization and understanding of the potential transformations experienced by ENM during their lifetime and their transition into the recycling stream is essential. Indeed, most experimental research on the evolution and transformation of ENM in recycling streams is based on the properties of ENM in their initial state, but ENM can be transformed inside the products or due to recycling processes. Finally, in case of a proven impact, the problem of identification of ENM at the entrance of the recycling stream should be solved: even if the waste containing ENM requires a specific treatment, there is currently no way to separate them from other types of waste.*

*To enable recycling industry manufacturers to adapt their process to the specificities generated by ENM, it seems essential that more research be conducted to supplement the data collected. Thus, new recovery methods should be sought for ENM-containing materials in the event that they are not adapted to the current recycling process. **Also, understanding the fate, the behaviors and the propagation modes within the recycling stream is essential because it can impact the other treatment streams.***

## Issues related to the incineration of waste containing ENM

*Incineration offers a solution for the treatment of nanowaste, even if the mechanisms of capture, transformation and release are still under study. The research conducted so far offers many lines of thought but is still often based on models or laboratory studies, targeting only certain types of ENM. It turns out that the behavior of ENM in incineration depends both on the type of ENM and on different other factors, such as melting temperature, chemical composition, ENM size and surrounding matrix.*

*ENM can be present in the waste as free NP (powder), dispersed in a liquid, or incorporated into a solid matrix. This initial state is decisive in anticipating the behavior of the*

modèles ou des études en laboratoire, ne ciblant que certains types de NMM. Il en ressort que 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 des NMM et la matrice environnante.

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<sub>2</sub>) 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.

En ce qui concerne le comportement des NMM dans les incinérateurs, les points à retenir sont :

- 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, l'efficacité de rétention des dispositifs de filtration des fumées est la plus élevée.
- Pour des NMM plus petits, 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 mais il n'existe pas encore assez d'études sur le sujet : à titre d'exemple, la lixiviation des mâchefers contenant des NMM lors de leur valorisation en technique routière mériterait qu'on s'y attarde.

Au-delà de se focaliser sur l'acquisition de connaissances précises sur les NM, des études complémentaires devraient 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 et leur devenir une fois éliminés dans les résidus solides des incinérateurs et notamment l'impact de la valorisation des mâchefers.

Les études futures devront être capables de mener des expériences à grande échelle avec une diversité d'autant plus grande de NMM 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 doivent 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

*ENM, whether it will become an aerosol or not. NP contained in a solid or liquid matrix are more likely to form aggregates that can burn or not, depending on the type of ENM but also on local conditions in the combustion chamber. Some NP that are already oxidized and have a high melting point (e.g. CeO<sub>2</sub>) can be released unscathed while others can be destroyed (CNT). However, complete combustion depends on the size of the particle as well as its presence in a polymer matrix (e.g., the CNTs contained in a polymer matrix are not completely destroyed). In the post-combustion chamber, some aerosolized NP that withstood combustion are mixed with other particles produced within the combustion zone: an aggregation of particles may occur. In addition, other particles can condense on the NP, changing their composition. All these changes can affect the treatment of gaseous, liquid or solid effluents.*

*With regard to ENM behavior in incinerators, the essential points are as follow:*

- *In a grid furnace, the ENM can be destroyed, converted to another NM or remain as such if inert.*
- *For ENM around 100 nm, the retention efficiency of the smoke filtration devices is the highest.*
- *For smaller ENM, the efficiency of elimination is reduced but remains very satisfactory. However, additional research is needed to determine the exact conditions for the elimination of the different types of ENM and the associated retention percentage, depending on the behavior of the NM.*
- *ENM have the potential to impact the production or destruction of pollutants considered to be hazardous (PAHs, dioxins and furans). Studies do not necessarily agree on the effect of each NM, therefore further studies are needed.*
- *The ENM eliminated can also be found in solid effluents but there are not enough studies on the subject yet: for example, the leaching of bottom ash containing ENM during their valuation in road conception techniques requires more studies.*

*Further studies should focus on the safest combustion technology to destroy ENM in the combustion chamber, determining the conditions for the effective disposal of ENM in the combustion gases from incinerators and their fate once eliminated in the solid residues of incinerators (in particular the impact of the recovery of bottom ash). Future studies should be able to conduct large-scale experiments with a greater diversity of ENM but also of waste (solid and liquid matrices). Although work has been carried out on a semi-industrial scale in France, efforts in this direction must be pursued to include the diversity of cases encountered. Failing that, models will have to be developed to take into account the diversity of cases (incinerators more or less recent and well equipped, types of ENM, types of matrices, combustion parameters, effluent treatment devices, etc.).*

*While current research concludes that BAT is effective for the treatment of off-gases, **much remains to be done in terms of solid residues of combustion.** In this regard, the research results of the French team led by Claire Longuet are expected (2018). In addition, a research project was submitted to ADEME to evaluate the toxic response associated with the presence of ENM in bottom ash after combustion.*

moins récents et bien équipés, types de NMM, types de matrices, paramètres de la combustion, dispositifs de traitement des effluents, etc.).

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**. À ce sujet, les résultats des recherches de l'équipe française menée par Claire Longuet sont attendus (2018). 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.

## 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 varient selon le type d'ISD.

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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> 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**

## Issues related to landfilling of waste containing ENM

*Several research studies have focused on assessing the impact of the presence of ENM in waste landfills. Potential entry points and ENM emission pathways into and out of landfills vary depending on the type of facility. Among the studies identified on the subject, few have focused on the monitoring of nano emissions during the operation of the landfills. Most of the work focuses on understanding ENM behavior within leachates (stability and mobility). Mechanisms for the release and transfer of ENM from solid wastes to leached streams remain under-explored and are not yet fully understood. Similarly, the impact on methanogenesis is relatively less studied. The release of ENM by biogas has also been less investigated. Only a laboratory-scale study was identified on the stability of NP agglomerates and aggregates in biogas. In this context, further research on airborne NP emissions in biogas is necessary because there is no knowledge of the actual contribution of these particles to air pollution.*

*The only study on the release of NP in a landfill containing inert waste clearly shows the presence of NP in leachates. However, this study only concerned TiO<sub>2</sub> and the release of other metals or elements in nanoparticulate form has not been evaluated, whereas the use of various ENM (Ag, CeO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> and ZnO) is a common practice in paints and concretes. Therefore, other NP could be released from this type of landfills. In addition, while some metals are subject to leaching tests for inert waste landfills inputs, for example, Ti or Ag are not considered. In addition, these tests only determine the total quantities leached and no nanoparticulate quantity accounting is done to date. **Since leachates percolating through inert waste landfills are released into the natural environment, the release of the corresponding NP is directly to the environment, which seems particularly worrying.***

*The prediction of the release potential and the mechanisms of NP transport within the leachates is complex and depends on many factors (NP type, OM content in leachates and by extension landfill age, salt content, pH...). In order to evaluate the transport potential and the mobility of ENM in storage conditions, it is also crucial to consider the properties related to the material and the matrix, which can be significantly altered over time and vary according to the type of landfill, as well as possible ENM transformation processes. Research related to ENM storage should be combined with knowledge about the specific properties of ENM.*

*Most of the studies have been conducted at the laboratory scale and the in-situ storage conditions are not necessarily recreated satisfactorily. In addition, the long-term impact is difficult to assess and there is a lack of quantified data on potentially released streams within leachates. The potential for interactions between ENM and other leachate contaminants, which may in turn impact the toxicity and dispersion of contaminants beyond the landfill, also requires further investigation. Synthetic waterproofing membranes, as designed in modern landfills, are expected to contain ENM and research is currently being conducted on them.*

*For the treatment of ENM in leachates, a series of technologies appears to be able to effectively remove ENM from wastewater. The approaches currently being tested for industrial purposes may be applicable to the waste sector,*



**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.

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.

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.

Enfin, l'analyse des éluats nécessite un équipement analytique spécial ainsi qu'une expertise spécifique, or il manque des 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.

## **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 vers les 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.

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.

*although it may be a combination of advanced treatment systems to remove ENM from leachate. Further work on the definition of best available techniques is however necessary. They go through an improvement of ENM detection techniques in leachates. Finally, analysis of eluates requires special analytical equipment and specific expertise, but practical tools are lacking for the analysis of NP in a leachate containing a high content of dissolved elements. Only in the case of an almost inert material with low salt release is it possible to characterize the particles in the eluates and to obtain an indication of the potential release. In general, it seems necessary to develop analytical tools specific to ENM in leachates, to quantify the attachment and deposit processes. In particular, future studies will have to face the challenge of differentiating between natural and engineered NM.*

## **Issues related to the treatment of effluents WWT containing ENM**

*Some of the ENM contained in everyday life items (hygiene and care items, food, clothing, etc.) are released in urban waters. Industries (including waste treatment plants) are likely to emit ENM in their wastewater. Some ENM coming from paints, roads, coatings, buildings are leached into runoff. This wastewater transports the ENM to the WWTP. The ENM sources within the WWTP are therefore multiple, with ENM of great diversity (type, size, coating, etc.). To understand their path and their fate, reliable tools are needed to detect and quantify ENM in complex wastewater matrices. Much research has been conducted to develop methods for detecting, separating particles naturally present in wastewater, and determining their concentration.*

*When transported through the discharge network, the ENM may undergo transformations (attachment to the biofilm of the discharge pipes, sulphurisation, etc.). Few studies have been conducted on the behavior of ENM during transport by wastewater in drainage systems. Increasing the understanding of ENM behavior in evacuation networks would determine the state of ENM when they enter WWTP. The transition to WWTP triggers a series of chemical, physical and biological transformations of the ENM within the primary, secondary or even tertiary treatment of the wastewater. ENM therefore undergo varied and complex transformations (dissolution, oxidation / reduction reactions, sulphidation, aggregation, adsorption, etc.), which modify their transport, their mobility, their behavior, their reactivity, and their toxicity. Adsorption and aggregation are the main phenomena that impact ENM during primary processes in WWTP. The ENM aggregated with each other and / or adsorbed with organic and inorganic particles and colloids are then sedimented in the primary sludge of the decanters. Aggregation is influenced by pH, the presence in the wastewater of dissolved Natural Organic Matter (NOM), surfactants, electrolytes and metal ions, and ionic strength.*

*The remaining ENM in the effluents after these first transformations enter the secondary treatments. In addition to physical and chemical transformations, interactions with microorganisms in activated sludge may occur. ENM also interact with the macromolecules of extracellular polymeric substances produced by microorganisms (such as proteins) and with the natural organic matter of bioreactors.*

*Some mechanisms (production of reactive derivatives of oxygen, rupture of the cell membrane, internalization of ENM, production of toxic ions, etc.) affect the micro-organism*

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.

Les NMM peuvent par ailleurs 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

*populations of WWTP. The performances of the plants are therefore disturbed: the elimination of the organic charges can decrease, the assimilation and the transformations of nitrogen and phosphorus are affected, etc.*

*ENM have a strong affinity with organic matter and cells of activated sludge populations. Much of the ENM is likely to end up in primary and secondary sludge associated with solids. The concentrations at the outlet of WWTP in the effluents are therefore much less important than in the residual sludge.*

*ENM can also cause disturbances in the elimination performance of other pollutants, usually at high concentrations and when ENM have not undergone previous transformations, which is rarely the case in reality.*

*This bibliographical synthesis highlights the limits of research carried out on the fate and behavior of ENM in WWTPs. First of all, there is a wide variety of WWTP processes and configurations: not all types of treatment have been studied. For example, tertiary treatments (filtration, ozonation, UV disinfection, etc.) and the evacuation network have been very rarely studied.*

*Experimental studies of ENM behavior are often performed in a small-scale laboratory: this can lead to a bias regarding real large-scale operating conditions.*

*Next, studies usually focused on a single type of ENM, whereas they enter WWTP as a mixture and their interaction may change their behavior. Moreover, the concentrations used in the experiment are generally larger than the actual concentrations in the WWTP.*

*In addition, the analysis of ENM behavior is usually done by injecting the ENM directly into the reactor, whereas the ENM input of WWTP have already undergone transformations, which may take place in the effluent collection system, during primary treatments and before arriving in the aeration basin. Interaction with other pollutants from WWTP is also poorly studied.*

*In addition, many laboratory studies have been conducted on pure cultures while few are performed in complex matrices that represent activated sludge. The extrapolation of monoculture behavior to a mixed and diverse population in the presence of ENM may be biased because of activities and synergy between microorganisms that influence the outcome.*

*The experiments largely use synthetic wastewater. However, this does not correctly reproduce the complex chemical composition of the real wastewater. The behavior of ENM in WWTP is highly dependent on their stability, a phenomenon related to the characteristics of the wastewater (organic matter, nitrogen compounds, suspended solids, etc.) in which they occur. The stability in synthetic wastewater and in real wastewater is therefore different and does not reflect in a realistic way the behavior that the ENM would have. More research is needed to improve the understanding of ENM behavior in WWTP, especially for some types of ENM that are poorly studied.*

## **Issues related to the organic valorization of WWTP effluents**

*At the end of the wastewater treatment, a large variety of ENM is found in the sludge, which can be recovered organically, by anaerobic digestion, composting and ground application.*

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 des eaux usées réelles. 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 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.

## 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, qui peuvent être valorisées organiquement, par méthanisation, compostage et épandage. 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 de 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 la structure 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.

*The influence of ENM on anaerobic digestion has been proven in the literature for different concentrations and different ENM. All phases of the process can be impacted. In the digester, these disturbances result in a fall or an increase in the production of biogas, linked to an increase or decrease in the production of methane, a reduction in the formation of  $H_2S$  and / or a stimulation of the  $H_2$  production. The performance of the anaerobic biological treatment of WWTP sludges containing ENM depends on the resilience and susceptibility of the microorganisms present, the ENM concentrations, the exposure time, the operating conditions (pH, temperature, etc.), and sludge structure. The impact of an ENM is specific and non-transposable to others, as each ENM has unique properties. The impact of some ENM in WWTP sludge during anaerobic digestion has not yet been studied. Moreover, the studies have often been carried out on a laboratory scale, with high concentrations and without taking into account the evolution of ENM (case of nano-Ag which is transformed into  $Ag_2S$  whose impact on anaerobic digestion is less important). The real impact in industrial methanizer is therefore difficult to extrapolate.*

*The rare studies on the impact on composting do not indicate a major disturbance of the composting process. However, the quality of the compost could be impacted as some ENM influence the decomposition of organic matter and can disrupt nitrogen transformation and mineralization during composting. More research is needed to determine the fate of ENM during composting.*

*When sludge is applied to soils, ENM can be released into soils and impact soil fauna and flora. The mobility of ENM in soils depends on the type and characteristics of ENM and the type and physico-chemical properties of soils (pH, ionic strength, presence of clay, organic matter, saturation, water content, aeration, etc.). The processes that govern the fate of ENM in soils are relatively similar to those in aquatic environments (dissolution, transformation, aggregation and disaggregation). However, in addition to these mechanisms, processes specific to terrestrial environments may occur: deposition / retention, mobility, compression, and diffuse transport. However, there are still several gaps in understanding the behavior and fate of ENM in soils.*

*Microorganisms, plants and soil invertebrates can also be impacted by the presence of ENM depending on the type of ENM and its properties, its concentration, the physico-chemical properties of the soil and each living being. ENM are assimilated and transported in living beings. The assimilated ENM can be toxic via several mechanisms (production of toxic ions, reactive derivatives of oxygen causing oxidative stress in cells, disruption of cell membranes, modification of DNA and its replication, etc.). Defense mechanisms exist and allow organisms to fight the toxicity of ENM. Some living beings are resistant and resilient to the impact of ENM.*

*Some ENM are beneficial and research has been conducted on the use of ENM in agriculture. Increased crop yields may be related to stimulation of plant growth, nutrient uptake, etc. by the ENM. However, the use of ENM on an industrial scale in agriculture is not yet in place.*

*The potential risks associated with ENM exposure are not yet fully understood and determined because of many factors such as the complexity of existing transformations, limited measurement, lack of long-term studies, etc. in particular, the interaction of ENM with soil particles, such as hetero-aggregation with soil minerals and MOD is attested.*

Lors de l'épandage des boues, les NMM peuvent être libérés dans les sols et 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 (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. Toutefois, il existe encore un certain nombre de lacunes sur la compréhension du comportement et du devenir des NMM dans les sols.

Les micro-organismes, les plantes et les invertébrés du sol peuvent aussi 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.

Certains NMM sont bénéfiques et des 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.

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.

## **Enjeux liés à la quantification des NP 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, il existe toutefois de nouvelles approches prometteuses.

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 » et « FD ISO/TR 13014 ». 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.

## **Issues related to the quantification of NP in waste and their metrology within the waste streams**

*The detection of ENM contained in everyday products is crucial to undertake a global assessment of their potential impacts on the recovery and waste treatment streams and consequently on the environment. In addition, manufacturers must have reliable detection and characterization tools to be able to meet French and European regulatory requirements (R-Nano register and labeling obligation). While their detection is made difficult by many challenges, there are promising new approaches. In the field of identifying and measuring key parameters to characterize ENM, progress has been made with the launch of the ISO standards "TC 229" and "FD ISO / TR 13014". A platform was created, with the aim of developing the metrology associated with a limited number of parameters. Intercomparisons on size measurement of nano objects were also conducted within the NanoMétrologie Club.*

*Currently, most published studies on the presence of ENM in waste focus on detailing the fate of ENM during incineration (aerosol measurements), while studies on the potential release of ENM during waste recycling are currently not available. Regarding liquid effluents, recent work highlights the difficulties that exist in differentiating ENM from naturally occurring colloids in waste. In the particular case of leachates, which constitute a complex matrix, more or less recent techniques are used, such as microfiltration, ultrafiltration or FFF (Free Flow Fractionation) coupled with ICP-MS (Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry), but the detection of organic NM in these complex matrices remains an issue.*

## **Global challenges for nano waste management**

*Many studies related to ENM management in waste have been identified as part of this literature review. The number of available studies has also significantly increase compared to the 2012 inventory, a sign of growing interest in the subject.*

*These studies however vary according to the considered stream. Thus, the recycling of certain materials (paper / cardboard) and the composting and anaerobic digestion of WWTP sludges remain poorly documented. Moreover, **if studies are numerous, it is ultimately difficult to conclude in general terms about the impact of ENM on waste treatment processes, whether in terms of the impact on the process or in terms of ENM fate.** Indeed, their fate in the waste and their consequent impact depend on many factors such as the type of ENM present, their size and the concentrations considered, the matrix in which they are integrated (solid, liquid or gaseous) as well as their physical state and how they are incorporated (bulk, surface, suspended ...).*

*Taking into account, on the one hand, the wide variety of existing ENM and, on the other hand, the variable operating conditions during the experiments (concentrations and matrices considered in particular, but also the duration of the studies which may impact the existing transformations), the results obtained can be contradictory.*

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), 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.

*In particular, there is a significant need for the quantification of ENM present as the concentrations greatly influence the associated impact. It therefore seems essential to work on these quantifications whether via modeling, but with calibration in real conditions or via input measures, with the associated metrology challenge.*

## 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.

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.