

Vers un traitement efficace des nanodéchets

Période : avril 2015 à août 2015

Yann SIVRY | sivry@ipgp.fr

Université Paris Diderot - Sorbonne Paris Cité - Institut de physique du globe de Paris, UMR 7154, CNRS – Paris - France

Mots clés : AgNPs, AuNPs, bioréacteurs, décontamination, méduses, mucus, nanodéchets, nano-fullerènes, QDs, traitement des eaux usées

En parallèle du bénéfice escompté de l'essor des nanotechnologies, l'arrivée sur le marché de « nano-produits » (<http://nanotechproject.org/44>) déclenche des inquiétudes sociétales et politiques, en raison de l'inévitable dispersion des nanomatériaux dans le milieu naturel et donc de l'exposition directe ou indirecte de l'homme. En effet, les nanomatériaux sont incorporés à un nombre croissant de produits courants (par exemple peintures, cosmétiques, filtres UV dans les crèmes solaires, alimentation et engrais, agents contrastants en imagerie médicale, semi-conducteurs en électronique ...). En lien avec l'augmentation de la production et de l'utilisation des nanoparticules (<100 nm, NPs) dans les prochaines années, différents modèles prédisent la dissémination de NPs dans l'environnement aux étapes de production, transport ou élimination, ainsi que des flux majeurs de nanoparticules en entrée des stations d'épuration des eaux usées (1-4).

Pour que la production, la manipulation et l'utilisation des nanomatériaux soient sécurisées pour chacun, les usines, laboratoires, compagnies ou collectivités devraient systématiquement intégrer la dimension "décontamination" dans leurs activités. Or, malgré la demande importante pour de tels procédés de traitement de la part des producteurs et utilisateurs de nanoparticules, peu de techniques robustes ont été jusque-là développées (<http://www.brgm.eu/projects/nanoparticles-depollution-processes-industrial-effluent>). Par ailleurs, alors que de nombreuses études se sont focalisées sur l'utilisation des nanoparticules de fer zéro-valent (nZVI) pour améliorer le traitement des boues d'épuration (voir note Agents physiques BVS n°23), seulement quelques groupes de recherche étudient la biosorption et l'efficacité d'élimination des autres nanomatériaux dans les systèmes de boues activées (4-6).

Dans ce contexte, les travaux de Patwa *et al.* présentés ici proposent une piste de solution innovante pour l'élimination des NPs contenues dans des eaux contaminées : ces auteurs démontrent que les NPs d'or (AuNPs¹) ainsi que des Quantum Dots (QDs*) sont bio-accumulés par le mucus produit par différentes espèces de méduses, avec des rendements d'extraction atteignant 95%. Cette étude des interactions entre biomolécules et NPs est une première étape encourageante vers un système efficace de décontamination des eaux usées. Parallèlement, Yang *et al.* mettent en évidence d'une part la capacité des bioréacteurs utilisés dans les stations d'épuration à traiter sur le long terme les nano-fullerènes (nC60*) et nano-argent (AgNPs), mais aussi d'autre part l'effet "d'impulsion" sur ces réacteurs, lors de l'introduction ponctuelle mais massive de ces NPs, qui diminue l'efficacité, voire stoppe les bioréacteurs.

Accumulation de nanoparticules dans du "mucus de méduse" : une solution bio-inspirée pour la décontamination des nano-déchets

Patwa A, Thiéry A, Lombard F, Lilley MKS, Boisset C, Bramard JF, Bottero JY, Barthélémy P. Accumulation of nanoparticles in "jellyfish" mucus: a bio-inspired route to decontamination of nano-waste *Scientific Reports* 2015; 5: 11387.

Résumé

Dans ce travail, Patwa *et al.* évaluent le potentiel du mucus sécrété par les méduses comme décontaminant des nanoparticules (NPs) manufacturées contenues dans les eaux usées. La bioaccumulation de nanoparticules d'or (AuNPs) et de Quantum Dots (QDs) fluorescents dans du mucus issu de trois espèces de méduses (au sens large, soit : la méduse Lune *Aurelia aurita*, la méduse Mauve *Pelagia noctiluca* et le Cténophore pélagique *Mnemiopsis leidyi*) est étudiée par mise en contact en laboratoire. Les trois espèces ont

préalablement été collectées vivantes dans la baie de Villefranche-sur-Mer (France) et conservées à 18°C au Laboratoire. *M. leidyi*, *P. noctiluca* et *A. aurita* peuvent produire du mucus soit lors de leur mort, soit lors de leur reproduction, leur digestion, ou encore lorsqu'elles sont stressées. Les mucus sécrétés par ces espèces ont ensuite été collectés manuellement à la pipette et mis en interaction avec des QDs constituées de CdSe/ZnS et des AuNPs. Les QDs utilisés étaient rendus dispersables dans l'eau par un enrobage de phospholipides, tandis que des AuNPs enrobées de L-lysine* et des non-enrobées ont été testées. Les NPs ont ensuite été localisées dans les tissus, le mucus ou le surnageant grâce aux propriétés de fluorescence sous ultraviolets des QDs*, soit par mesure de l'absorbance des solutions pour les AuNPs (pic à 500-550 nm en présence de AuNPs).

Alors que les QDs sont principalement piégés par le mucus sécrété lors de la mort des méduses (ici *M. leidyi*), les AuNPs et en particulier les AuNPs enrobées de L-Lysine sont efficacement retenues par les mucus sécrétés lors de la

reproduction ou du stress des méduses. Les auteurs caractérisent ensuite la nature chimique des molécules contenues dans le mucus, à l'origine des propriétés complexantes, par CPG* et MALDI-TOF*. Ces analyses révèlent la présence de protéines, lipides et carbohydrates dans les mucus produits. En particulier, Patwa et al. proposent que les glycoprotéines produites jouent un rôle prépondérant dans la capture des très petites particules (diamètre inférieur à 50 nm), grâce aux interactions électrostatiques entre les NPs et les charges de surfaces, très nombreuses sur les glycoprotéines.

Commentaire

Cette étude de Patwa *et al.* fait la démonstration de la capacité des mucus produits par trois espèces de méduses à "piéger" des nanoparticules manufacturées. Il était déjà démontré que certaines espèces de méduses produisaient des réseaux de mucus afin de piéger des particules pour se nourrir (7,8). En proposant ici d'exploiter des processus naturels pour des applications de traitement d'eaux usées contaminées par des NPs, les auteurs réalisent une "preuve de concept" particulièrement innovante. En effet, il n'existe actuellement pas de procédé de traitement d'effluents aqueux par floculation/filtration permettant l'élimination, en quantités significatives, des NPs manufacturées. L'utilisation du mucus sécrété par les méduses pour piéger les NPs manufacturées contenues dans les effluents urbains ou industriels paraît très prometteuse en termes d'efficacité, même si nous sommes encore loin de la mise en œuvre réelle d'un tel procédé. En revanche, cette étude ouvre la voie à d'autres, plus spécifiques, sur la compréhension des interactions physico-chimiques entre NPs et biomolécules. Les tests réalisés ici semblent démontrer que les glycoprotéines et/ou glycans contenus dans le mucus sont à l'origine de la capture des NPs, via des interactions électrostatiques. Patwa *et al.* ont aussi mis en évidence, sans en apporter l'explication, que les mucus produits lors du stress, de la reproduction ou de la digestion des méduses ne permettaient pas toujours de piéger les NPs de type QDs, contrairement au mucus produit lors de la mort des méduses. En vue d'une application concrète en traitement des eaux, il serait nécessaire à présent de mieux comprendre ces interactions, en particulier de déterminer l'efficacité i) pour d'autres types de NPs dont les charges de surfaces varient et ii) pour des matrices plus complexes que l'eau de mer (c'est-à-dire de force ionique moindre mais plus riches, par exemple, en matière organique). De telles études pourraient déboucher, à terme, sur la production de molécules de synthèse utilisables en traitement de l'eau.

Élimination simultanée de nanoargent et de fullerène dans des séquences de réacteurs pour traitement biologique d'eaux usées

Yang Y, Wang Y, Hristovski K, Westerhoff P. Simultaneous removal of nanosilver and fullerene in sequencing batch reactors for biological wastewater treatment *Chemosphere* 2015;125:115-121.

Résumé

Yang *et al.* étudient ici l'efficacité de réacteurs biologiques séquentiels (RBS*) pour éliminer les nano fullerènes (nC60) et nanoargents (AgNPs) contenus dans des eaux usées, ainsi que l'impact de ces NPs sur l'efficacité de ces réacteurs, utilisés généralement pour l'élimination de la matière organique. Le (nC60) a été ajouté chaque jour pendant une année, à des concentrations de 0,07-2 mg/L, tandis que les AgNPs ont été ajoutées à 2 mg/L durant trois intervalles de 30 jours. L'effet des NPs sur l'efficacité des RBS pour traiter la matière organique a été évalué, par le suivi de la Demande Chimique en Oxygène (DCO*) grandeur qui permet d'estimer la charge polluante, ainsi que les teneurs en Carbone Organique Dissous (COD*) et Carbone Organique Total (COT). Leurs résultats démontrent que l'ajout continu de (nC60) n'a quasiment aucun effet sur l'élimination biologique de la matière organique dans les RBS*. De plus, ces réacteurs permettent dans ces conditions et sur de longues périodes, d'éliminer 95% des (nC60) ajoutés dans les solutions traitées. Cependant, l'ajout sur une courte période de temps de AgNPs dans l'influent des RBS ("effet d'impulsion"), provoque l'interruption de ces derniers. Autrement dit, les pics d'AgNPs en entrée des réacteurs s'accompagnent d'une diminution des matières en suspension ainsi que des taux d'élimination de la (DCO) et des (nC60), démontrant le dysfonctionnement des bioréacteurs. Enfin, les auteurs développent un modèle linéaire de distribution des (nC60) sur la biomasse à partir de réacteurs dits "en batch", permettant l'obtention de l'équilibre thermodynamique. Les coefficients de distribution ainsi déterminés permettent, pour la première fois, de prédire efficacement l'efficacité de traitement de (nC60) par les RBS.

Commentaire

L'étude de la capacité des boues activées/bioréacteurs à éliminer les NPs contenues dans les eaux résiduaires urbaines connaît un essor important, en réponse aux inquiétudes sociétales évoquées dans l'introduction. Par exemple, il était déjà connu que les nC60 avaient peu d'impact sur l'élimination de la DCO par les boues activées (9), principalement parce que ces NPs sont hydrophobes et ont peu d'effets sur l'activité microbienne (10). En revanche, les AgNPs sont connues comme des agents toxiques pour une large variété de micro-organismes, propriété à l'origine d'une grande partie de leurs applications industrielles (11). Par ailleurs, Kaegi *et al.* ont récemment démontré la transformation des AgNPs en sulfures (soit Ag₂S) dans les bioréacteurs (12) et ont conclu à la très large disparition de l'argent sous sa forme nano au profit de Ag dissous ou Ag₂S dans les effluents ou les boues activées, respectivement (13). Alors que la plupart des études récentes se focalisent sur les effets de la présence d'un seul type de NPs dans les influents de stations d'épuration, Yang *et al.* évaluent ici l'effet conjugué des nC60* et des AgNPs. Cette approche leur permet de mettre en évidence une baisse voire un arrêt total des réacteurs biologiques séquentiels (RBS) lorsqu'ils sont soumis, sous forme d'impulsions, à l'addition simultanée des deux types de NPs. Outre "l'effet d'impulsion", qui témoigne en réalité de la capacité de ces bioréacteurs à fonctionner en régime continu plutôt que par à-coups, ces résultats posent

également la question d'un éventuel "effet cocktail". Ce terme désigne, en santé ou en environnement, l'effet obtenu lorsque la toxicité de molécules ou contaminants est multipliée lorsqu'ils sont combinés. Bien que l'étude de Yang et al. ne permette pas de conclure en ce sens, elle met en lumière la nécessité d'étudier les actions combinées de différents types de NPs, car celles-ci sont évidemment disséminées conjointement dans l'environnement.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le développement des nanotechnologies et l'arrivée sur le marché de nano-produits soulève la problématique de l'exposition de l'homme et de l'environnement. Les différents modèles prédisent une dissémination dans l'environnement des nanomatériaux incorporés aux produits courants, durant leur production, leur transport ou leur élimination. C'est pourquoi les producteurs, utilisateurs ou collectivités sont de plus en plus demandeurs de procédés de traitement de nanoparticules. Les travaux de Patwa *et al.* présentés ici démontrent la capacité des mucus produits par les méduses à "piéger" les nanoparticules manufacturées. La "preuve de concept" ainsi proposée par les auteurs est très innovante et prometteuse, même si la mise en œuvre d'un procédé de traitement d'effluents contaminés aux NPs paraît encore lointaine. Cela passera nécessairement par la compréhension détaillée des types d'interaction NPs/biomolécules pour une large gamme de NPs et par des tests dans des matrices complexes telles que celles rencontrées dans les effluents urbains où cohabitent contaminants, matière organique et micro-organismes. Ces derniers semblent par ailleurs capables de contribuer efficacement à l'élimination de nombreuses NPs dans le cadre des traitements par boues activées, comme le montrent des études récentes dont celle de Yuang *et al.* Là encore, les résultats obtenus sont encourageants pour certains types de NPs tels que le nC60 et, sous certaines conditions, les AgNPs. Cependant l'efficacité des traitements d'effluents par bioréacteurs est sensible aux variations brutales des concentrations dans les influents comme le montrent ces auteurs. Par ailleurs, rien n'est connu pour l'instant sur d'éventuels "effets cocktails" sur la microfaune de ces réacteurs, bien que les modèles prédisent la dissémination conjointe de différents types de NPs dans l'environnement.

GENERAL CONCLUSION

The development of nanotechnology and arrival on the market of nano-products rise potential issues regarding exposure of humans and environment. Different models predict a release of nanomaterials into the environment, from everyday products where they are incorporated, during their production, transport or disposal. Therefore, producers, users and collectivities are increasingly demanding for NPs treatment processes. The work of Patwa et al. presented here demonstrates the ability of mucus produced by jellyfish to "trap" engineered NPs. The "proof of concept" they proposed is very innovative and promising, even though the implementation of a wastewater treatment process for NPs remains very far. This will necessarily involve the detailed understanding of the NPs/biomolecules interaction, for a wide range of NPs. In addition, tests will also be required in complex matrices such as those encountered in urban effluents where, contaminants, organic matter and microorganisms are found together. These latter, as part of activated sludge treatment, are also efficiently contributing to many NPs elimination as shown by recent studies such like Yuang et al. Again, the results are encouraging for certain types of NPs such as nC60 and, to a certain extent, AgNPs. However, wastewater treatments by bioreactors are sensitive to sudden changes in the influent concentrations, as shown by these authors. Moreover, little is known yet about any potential "cocktail effects" on the micro fauna of these reactors, although the various models predict joint dissemination of different types of NPs in the environment.

Lexique

AuNPs, AgNPs : Nanoparticules d'or, d'argent. Particules dont une dimension au moins est inférieure à 100 nm.

COD, COT : Carbone organique dissous. C'est un paramètre global de la chimie de l'eau utilisé pour caractériser et suivre l'évolution du taux de carbone dissous dans les eaux (douces, saumâtres ou marines), ou la pollution organique des milieux aquatiques. C'est une fraction parfois importante du Carbone organique total (COT).

CPG : Chromatographie en phase gazeuse. Technique qui permet de séparer des molécules d'un mélange. Elle s'applique aux composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition. Le mélange à analyser est vaporisé à l'entrée d'une colonne, qui renferme une substance active solide ou liquide appelée phase stationnaire, puis il est transporté à travers celle-ci à l'aide d'un gaz porteur (ou gaz vecteur). Les molécules du mélange interagissent avec la phase stationnaire et se séparent avant de sortir de la colonne.

DCO : Demande chimique en oxygène. C'est la consommation en dioxygène par les oxydants chimiques forts pour oxyder les substances organiques et minérales de l'eau. Elle permet d'évaluer la charge polluante des eaux usées.

L-Lysine : Acide aminé de formule chimique $\text{HO}_2\text{CCH}(\text{NH}_2)(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$, essentiel pour les êtres humains.

MALDI-TOF : Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionisation coupled to Time-Of-Flight. Spectromètre de masse couplant une source d'ionisation laser assistée par une matrice et un analyseur à temps de vol.

nC60 : Un fullerène est une molécule composée de carbone pouvant prendre une forme géométrique rappelant celle d'une sphère, d'un ellipsoïde, d'un tube (appelé nanotube) ou d'un anneau. Le premier fullerène découvert est le C60, il se compose de 12 pentagones et de 20 hexagones. Il a une structure identique au dôme géodésique ou à un ballon de football et est de taille nanométrique.

QDs : Quantum dots, en français "boîte quantique". Il s'agit d'une nanostructure de semi-conducteurs qui, par sa taille et ses caractéristiques, se comporte comme un puits de potentiel confinant les électrons (et les trous) dans une région d'une taille de l'ordre de la longueur d'onde des électrons (quelques dizaines de nm). Ce confinement confère à ces boîtes des propriétés proches de celles d'un atome, raison pour laquelle les QDs sont parfois qualifiés d'« atomes artificiels ».

Réacteur biologie séquentiel : Procédé de traitement d'eaux usées par boues activées : traitement biologique avec formation d'une biomasse en suspension, et séparation de la biomasse de l'effluent traité. La particularité de cette variante est la décantation de la biomasse qui s'effectue directement dans les bassins d'aération plutôt que dans un décanteur séparé. Le procédé fonctionne en mode discontinu selon une séquence comprenant typiquement les phases suivantes : remplissage, réaction, décantation, soutirage du surnageant et repos. L'extraction des boues peut se faire soit en phase de réaction, soit en phase de repos.

Publications de référence

- (1) **Mueller NC, Buha J, Wang J, et al.** Modeling the flows of engineered nanomaterials during waste handling. *Environmental Science: Processes & Impacts* 2013;**15**:251-259.
- (2) **Gottschalk F, Ort C, Scholz RW, et al.** Engineered nanomaterials in rivers – Exposure scenarios for Switzerland at high spatial and temporal resolution. *Environmental Pollution* 2011;**159**:3439-3445.
- (3) **Gottschalk F, Sonderer T, Scholz RW, et al.** Modeled Environmental Concentrations of Engineered Nanomaterials (TiO₂), ZnO, Ag, CNT, Fullerenes) for Different Regions. *Environmental Science & Technology* 2009;**43**:9216-9222.
- (4) **Mueller NC, Nowack B.** Exposure modeling of engineered nanoparticles in the environment. *Environmental Science & Technology* 2008;**42**:4447-4453.
- (5) **Kiser MA, Westerhoff P, Benn T, et al.** Titanium Nanomaterial Removal and Release from Wastewater

Treatment Plants. *Environmental Science & Technology* 2009;**43**:6757-6763.

(6) **Benn TM, Westerhoff P.** Nanoparticle silver released into water from commercially available sock fabrics (vol 42, pg 4133, 2008). *Environmental Science & Technology* 2008;**42**:7025-7026.

(7) **Hinde RT.** The cnidaria and ctenophora. In: Anderson DT (ed.) *Invertebrate Zoology*, Oxford: Oxford University Press 1998;28-57.

(8) **Hamner WM, Madin LP, Alldredge AL, et al.** Underwater Observations of Gelatinous Zooplankton - Sampling Problems, Feeding Biology, and Behavior. *Limnology and Oceanography* 1975;**20**:907-917.

(9) **Kim YS, Kim JS, Cho HS, et al.** Twenty-eight-day oral toxicity, genotoxicity, and gender-related tissue distribution of silver nanoparticles in Sprague-Dawley rats. *Inhalation Toxicology* 2008;**20**:575-583.

(10) **Johnson AC, Bowes MJ, Crossley A, et al.** An assessment of the fate, behaviour and environmental risk associated with sunscreen TiO₂ nanoparticles in UK field scenarios. *Science of the Total Environment* 2011;**409**:2503-2510.

(11) **Mitrano DM, Motellier S, Clavaguera S, et al.** Review of nanomaterial aging and transformations through the life cycle of nano-enhanced products. *Environment International* 2015;**77**:132-147.

(12) **Kaegi R, Voegelin A, Sinnet B, et al.** Behavior of Metallic Silver Nanoparticles in a Pilot Wastewater Treatment Plant. *Environmental Science & Technology* 2011;**45**:3902-3908.

(13) **Kaegi R, Voegelin A, Ort C, et al.** Fate and transformation of silver nanoparticles in urban wastewater systems. *Water Research* 2013;**47**:3866-3877.

(14) **Boon AG.** Sequencing batch reactors: A review. *Journal of the Chartered Institution of Water and Environmental Management* 2003;**17**:68-73.

(15) **Singh M, Srivastava RK.** Sequencing batch reactor technology for biological wastewater treatment: a review. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering* 2011;**6**:3-13.

Autres publications identifiées

(16) **Mader BT, Ellefson ME, Wolf ST.** Measurements of nanomaterials in environmentally relevant water matrices using liquid nebulization/differential mobility analysis. *Environmental Toxicology and Chemistry* 2015;**34**:833-842.

Description et mise au point d'un système novateur d'analyse des nanomatériaux dans des matrices environnementales.

(17) **Burkart C, von Tumpling W, Berendonk T, et al.** Nanoparticles in wastewater treatment plants: a novel acute toxicity test for ciliates and its implementation in risk assessment. *Environmental Science and Pollution Research* 2015;**22**:7485-7494.

Développement d'un test de toxicité des nanoparticules contenues dans les eaux d'épuration comme aide à l'évaluation du risque.