

Nanoremédiation des sols contaminés : efficacité, impact et modélisation des traitements aux particules de nano-fer zéro-valent (nZVI)

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 : **activité microbienne, impact, métaux lourds, modélisation, nZVI, remédiation, sols contaminés, transport, trichloroéthène**

En 2004, un rapport de l'Agence de protection environnementale des Etats-Unis (US EPA) estimait qu'il faudrait 30 à 35 ans et plus de 250 milliards de dollars pour nettoyer tous les sites contaminés en déchets toxiques, pour les seuls USA. En France, l'ADEME recensait en 2011 jusqu'à 450 000 sites en attente de dépollution. Il apparaît donc essentiel d'anticiper ces coûts élevés en développant des approches et des technologies de remédiation efficaces et optimisées tant du point de vue des délais que des coûts. C'est pourquoi les technologies de traitement *in situ* des eaux souterraines et des sols connaissent un succès croissant.

Les techniques de nanoremédiation utilisent des nanomatériaux réactifs permettant la détoxification des polluants *in situ*, par injection en profondeur. La nanoremédiation possède donc le potentiel pour, non seulement réduire le coût global lié aux procédés de remédiation de sites contaminés, mais aussi pour réduire le temps de nettoyage. En éliminant l'étape de traitement des sols excavés et en réduisant presque totalement les concentrations dans les sols de certains contaminants organiques (1), sans recourir au pompage des eaux souterraines, ce procédé représente un gain à la fois en temps et en efficacité.

Plusieurs nanomatériaux ont été explorés dans un but de remédiation, tel que les nano-zéolites, les oxydes métalliques, les nanotubes et nanofibres de carbone, les enzymes et différents métaux nobles (principalement des nanoparticules bimétalliques de Fe/Pd ou Fe/Pt) et le dioxyde de titane. Parmi ces nanomatériaux, le nano-fer zéro-valent (nanoscale zero-valent iron, nZVI[®]) est actuellement le plus largement utilisé (2). Les nZVI ont des propriétés redox importantes, de même que des propriétés physico-chimiques spéciales : par exemple, leur surface spécifique^{*} est plus importante et leurs composition et structure sont plus homogènes que celles de leurs homologues micrométriques. Les résultats préliminaires associés à cette technologie basée sur les processus redox suggèrent une méthode de remédiation plus rapide, moins chère et plus efficace. C'est pourquoi cette technologie est utilisée de façon croissante pour la remédiation environnementale, que ce soit dans le traitement des sols et des eaux contaminés (1) ou, plus récemment, dans celui des eaux/boues d'épuration (3-6). Ainsi, les technologies basées sur les nZVI proposent des solutions peu coûteuses pour certains défis environnementaux des plus importants.

Bien que cette technologie émergente semble au premier abord constituer un progrès évident en matière de remédiation des sites contaminés, le risque potentiel qu'elle représente est encore mal connu. L'introduction des ZVI nanométriques dans l'environnement peut présenter un risque pour les micro-organismes qui sont la base de la chaîne alimentaire. Les facteurs et processus affectant l'écotoxicité sont complexes et l'impact potentiel des nanoparticules manufacturées sur l'environnement et sur la santé humaine reste aujourd'hui peu décrit. De nombreux enjeux socio-économiques sont donc directement reliés à l'utilisation de nanomatériaux pour la remédiation des sites contaminés. Afin de prévenir tout impact négatif de la nanoremédiation sur l'Environnement, il est indispensable de mener une évaluation appropriée, incluant des études avec ces nanoparticules à l'échelle de l'écosystème.

Dans ce contexte de balance bénéfice-risque peu contraint, les publications sélectionnées ici apportent des éléments de réponse significatifs. L'étude présentée par Fajardo *et al.* porte sur le traitement aux nZVI de colonnes de sols contaminés en métaux lourds et l'effet du traitement sur la microfaune du sol. Dans le même temps, Chowdhury *et al.* combinent étude de terrain et simulation numérique du transport des nZVI, afin d'établir un modèle permettant d'optimiser les stratégies de nanoremédiation *in situ*.

Impact résiduel de nZVI vieilles sur des sols pollués en métaux lourds

Fajardo C, Costa G, Alonso J, Guerrero AM, Nande M, Lobo MC, Martin M. Residual impact of aged nZVI on heavy metal-polluted soils *Sci Tot Enviro* 2015;535:79-84.

Résumé

Dans cette étude, Fajardo *et al.* ont évalué l'impact et la toxicité résiduelle de nanoparticules de fer zérovalent (nanozérovalent iron, nZVI) sur des sols pollués en métaux lourds. Pour cela, des colonnes de sols artificiellement enrichis en Pb et Zn (192 et 250 mg/kg, resp.) ont été traitées par des nZVI*. Après 72h d'interaction, de l'eau désionisée, mimant l'eau de pluie, a percolé périodiquement au travers des sols pendant une durée totale de 10 jours.

Les auteurs démontrent tout d'abord une immobilisation effective de Pb et Zn, les nZVI réduisant leur mobilité, leur disponibilité et donc leur lixiviation. Cela s'accompagne également d'une immobilisation des éléments majeurs divalents, tels que Mg et Ca. Enfin, une augmentation de la fraction de fer disponible (échangeable et associé aux carbonates) est observée dans les sols traités par nZVI par rapport au sol témoin.

Dans un second temps, les auteurs évaluent l'impact du traitement aux nZVI sur la biodiversité des sols par hybridation *in situ* en fluorescence (FISH*) et démontrent une modification significative des populations de protéobactéries β et ϵ dans le cas du sol contaminé au plomb et non pour le sol contaminé au zinc. La réponse moléculaire des bactéries du sol a également été évaluée par analyse RT-qPCR* de gènes marqueurs et montre une diminution de l'activité cellulaire, due à une augmentation du stress oxydatif intracellulaire. Enfin, les tests de toxicité réalisés sur *C. elegans* mettent en évidence une diminution de sa croissance dans le sol contaminé en plomb, traité ou non par les nZVI. A l'inverse, dans le sol contaminé au zinc, la croissance de *C. elegans* est plus rapide avec un traitement aux nZVI que sans traitement.

Sur la base des différences de résultats observés entre les sols pollués en plomb ou en zinc, Fajardo *et al.* concluent que les propriétés du contaminant traité sont des facteurs à prendre en compte lors de la mise au point d'une stratégie de nanoremédiation, au même titre que le type de nanoparticules, la dose appliquée ou le temps d'exposition.

Commentaire

A l'heure actuelle, peu d'études ont abordé la question de l'impact des techniques de nanoremédiation de sols contaminés sur les sols eux-mêmes (activité microbienne et propriétés physico-chimiques). L'étude proposée par Fajardo *et al.* est en ce sens novatrice. Elle met en évidence une modification à la fois des populations microbiennes, de leur expression moléculaire, ainsi que des effets toxiques à leur égard lors du traitement par des nZVI de sols contaminés en plomb. A l'inverse, ces effets ne sont pas constatés lors du traitement du sol contaminé en zinc, avec une baisse de la

toxicité en présence de nZVI. Les auteurs concluent même dans ce cas-là en une amélioration des propriétés du sol, en particulier car i) l'addition de nZVI permet la rétention de macronutriments tels que Ca et Mg qui sont moins lessivés et ii) une augmentation de la fraction disponible de fer dans les sols traités.

Ces deux dernières conclusions peuvent paraître un peu lapidaires et conduisent à s'interroger sur la biodisponibilité des micronutriments retenus par les nZVI. Si ce n'est pas le cas, alors le gain en termes de qualité du sol est nul sur le plan environnemental. Si c'est le cas, cela peut signifier que le calcium et le magnésium sont fixés sur les nZVI par des complexes de sphère externe*, liaisons réputées plus faibles que les complexes de sphère interne*. En conséquence, la rétention de Ca et Mg dans le sol peut être très limitée dans le temps et des changements des propriétés du sol (redox, pH) peuvent conduire au relargage d'éléments faiblement fixés sur les nZVI. Des études physico-chimiques complémentaires des interactions ayant lieu à l'échelle moléculaire entre macronutriments (Ca, Mg, etc.), contaminants (Pb, Zn, etc.) et nZVI permettraient de mieux cerner le mode d'action de ces nanoparticules et donc de pouvoir conclure ou non à l'amélioration des propriétés du sol.

Similairement, l'augmentation des fractions de fer "échangeable" et "associé aux carbonates" dans les sols traités aux nZVI peut signifier la dissolution partielle de ces dernières. En particulier, l'acidification de l'échantillon lors de l'extraction de la fraction "carbonates" (procédures standardisées d'extractions séquentielles (7)) conduit très certainement à la dissolution au moins partielle des nZVI, comme démontré récemment par Bae et Hanna (8). Par ailleurs, la taille des pores du filtre utilisé lors des extractions chimiques (classiquement 0.22 μm , mais aucune précision n'est donnée dans l'article sur le sujet) peut laisser passer les nanoparticules de fer zérovalent (diamètre <50 nm). Là encore, une étude fine à la fois chimique et minéralogique de chaque filtrat permettrait de confirmer et d'affiner les conclusions sur les propriétés du système.

Injection de nZVI dans des sols à différents niveaux de saturation : étude de terrain et modélisation

Chowdhury AIA, Krol MM, Kocur CM, Boparai HK, Weber KP, Sleep BE, O'Carroll DM. nZVI injection into variably saturated soils: Field and modeling study *J Contamin Hydro* 2015;183:16-28.

Résumé

Chowdhury *et al.* proposent ici de combiner une étude de terrain avec une modélisation numérique pour le transport réactif de nZVI dans un sol, en fonction de son niveau de saturation. Après injection dans le sol, de nZVI stabilisées avec de la carboxyméthylcellulose (CMC), des échantillons d'eau souterraine ont été prélevés périodiquement à la fois dans le puits d'injection et dans deux puits de contrôle.

Les résultats montrent que les nZVI ont réduit de 99% les teneurs en trichloroéthène (TCE*), contaminant historiquement

présent sur le site. Dans le même temps, les concentrations en chlorures (Cl⁻) augmentent, ceux-ci étant des produits de dégradation du TCE. Les auteurs proposent que la dégradation du TCE observée à court terme soit essentiellement abiotique, et que la dégradation à long terme soit principalement biotique. En effet, des études précédentes ont démontré que la fermentation du CMC enrobant les nZVI favorisait le développement d'une activité microbienne à-même de biodégrader le TCE (9, 10).

Une simulation numérique en trois dimensions impliquant trois phases (CompSim) est ensuite utilisée par les auteurs pour étudier le transport des nZVI et du CMC en fonction du degré de saturation du sol. Ce modèle prédit efficacement les données de terrain et, qui plus est, permet de distinguer les phases (solide, aqueuse) dans lesquelles se trouvent les nZVI. La simulation montre également que les nZVI migrent radialement à partir du puits d'injection et l'analyse de sensibilité du modèle indique que leur transport est contrôlé par la vitesse d'injection, le volume injecté et la viscosité de la solution injectée. Par exemple, à concentration en nZVI initiale égale, un volume injecté supérieur permet de délivrer davantage de nZVI en un point donné, tandis que la distance parcourue par les nZVI n'est pas dépendante du volume injecté.

Commentaire

En combinant étude de terrain et modélisation numérique, Chowdhury *et al.* démontrent l'intérêt de l'outil numérique pour optimiser les stratégies de nanoremédiation *in situ*. Par exemple, la connaissance des paramètres clés contrôlant la migration des nZVI, tels que volume ou viscosité de la solution injectée peut permettre à terme une utilisation "raisonnée" des nZVI, en optimisant les conditions d'injection. Les résultats obtenus par Chowdhury *et al.* suggèrent également que les nZVI injectées en phase aqueuse dans une zone insaturée du sol, se fixeraient dans cette zone et ne pourraient donc plus participer à la dégradation des contaminants de la zone saturée du sol. En revanche, cette propriété pourrait être très bénéfique dans les zones où la nappe phréatique fluctue en fonction du temps : les nZVI immobilisées dans la zone insaturée agiraient alors comme une barrière réactive lors de la montée du niveau de la nappe.

Bien que les auteurs vérifient sur le terrain l'efficacité des nZVI pour traiter les contaminations en TCE, il aurait été pertinent de mesurer les nZVI elles-mêmes dans les puits de contrôle, ce qui n'a pas été possible dans le cadre de cette étude, en raison des conditions et du timing trop court fixés pour l'injection. Des prélèvements de nZVI "vieilles" dans ces puits pourraient permettre, d'une part de confirmer les distances parcourues (ici extrapolée à partir des paramètres chimiques mesurés dans les puits), et d'autre part de réaliser leur caractérisation physico-chimique après réaction.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Les particules de nano-fer zéro-valent représentent une nouvelle génération de technologies pour la remédiation environnementale, qui pourrait fournir des solutions efficaces et à faible coût pour bon nombre des plus grands défis de dépollution actuels. Les nZVI possèdent des propriétés redox combinées à une grande surface spécifique et une réactivité de surface élevée. Tout aussi important, elles confèrent aux applications *in situ* une flexibilité énorme. Des études scientifiques ont démontré que les nZVI sont très efficaces pour la transformation et la dégradation d'une large variété de contaminants, tels que les solvants organo-chlorés, les pesticides et les polychlorobenzènes.

Contrairement à ces contaminants, sur lesquels les nZVI agissent *via* des réactions de sorption et d'oxydo-réduction conduisant à leur dégradation, l'action des nZVI sur les métaux lourds tels que Pb et Zn se fait uniquement par adsorption et donc rétention. La stratégie de remédiation, telle que celle envisagée dans l'étude de Fajardo *et al.* consiste donc à diminuer la mobilité de ces contaminants, afin qu'ils ne soient pas lessivés vers les aquifères. Il ne s'agit donc pas d'une dépollution, mais d'une immobilisation de la contamination. Cette stratégie cible uniquement la fraction dite "échangeable" des métaux lourds, celle présentant le plus fort risque de pénétrer la chaîne alimentaire. Il faut cependant déterminer la mobilisation ultérieure potentielle des métaux ainsi "piégés" sur les nZVI. En contrepartie, si les nZVI ayant capté les métaux demeurent mobiles et si une technique est mise en place pour leur élimination de l'aquifère, alors cette approche prend tout son sens et devient extrêmement prometteuse. Dans ce contexte, des études telles que celle réalisée par Chowdhury *et al.*, visant à évaluer et modéliser le transport des nZVI injectées dans les sols contaminés, peuvent apporter des réponses décisives.

Cette technologie constitue un progrès évident en matière de remédiation des sites contaminés. Néanmoins le risque potentiel qu'elle représente est encore mal connu. L'introduction des nZVI nanométriques dans l'environnement peut présenter un risque pour les micro-organismes qui sont la base de la chaîne alimentaire. Fajardo *et al.* mettent ainsi en évidence une modification à la fois des populations microbiennes, de leur expression moléculaire, ainsi que des effets toxiques à leur égard lors du traitement par des nZVI de sols contaminés en plomb. Un effet sur ces populations microbiennes peut être révélateur d'un risque potentiel, plus large, pour l'environnement et pour la santé.

Cependant très peu d'études ont abordé cette question à ce jour et des efforts doivent être poursuivis afin d'établir si les bénéfices escomptés par la nanoremédiation sont supérieurs aux risques potentiels.

GENERAL CONCLUSION

Nanoscale iron particles represent a new generation of environmental remediation technologies that could provide cost-effective solutions to some of the most challenging environmental cleanup problems. Nanoscale iron particles have redox properties combined to large surface areas and high surface reactivity. Equally important, they provide enormous flexibility for in situ applications. Research has shown that nanoscale iron particles are very effective for the transformation and detoxification of a wide variety of common environmental contaminants, such as chlorinated organic solvents, organochlorine pesticides, and polychlorobenzenes.

Whereas nZVI react onto these later contaminants through sorption and redox processes, inducing their degradation, nZVI can only adsorb and immobilize heavy metals such like Pb and Zn. The remediation strategy, as envisaged by Fajardo et al., will consist in decreasing the contaminant mobility, to prevent their leaching to the aquifers. This is an immobilization rather than decontamination. The target of this strategy is only the "exchangeable" fraction of metals, the one that could potentially enter into the food chain. Nevertheless, it is necessary to determine the further potential remobilization of metals "scavenged" onto nZVI. In addition, if these later are still mobile and if a technical solution is developed to remove them from the aquifer, then this approach fully makes sense and becomes really promising. In such a context, further studies as the one performed by Chowdhury et al., aiming at evaluate and model the transport of nZVI injected into contaminated soils may bring decisive answers. This technology represents an important progress regarding the contaminated sites remediation. Nevertheless, the risk potentially associated remains poorly described. The introduction into the environment of nanometric ZVI can present a risk for the microorganisms, which are the basis of the food chain. Hence, Fajardo et al. highlight at the same time a modification of microbial populations, of their molecular expression, as well as toxic effects during the treatment by nZVI of lead contaminated soils. To conclude, efforts should be pursued to determine if the expected nanoremediation profits are superior to the potential risks.

Lexique

Complexes de sphère externe, interne : Sphère externe se réfère à un transfert d'électron ayant lieu entre des espèces chimiques qui restent séparées et intactes avant, pendant et après le transfert : l'électron doit se déplacer d'une espèce à l'autre. En comparaison pour un complexe de sphère interne les espèces chimiques redox deviennent connectées par une liaison chimique

FISH : Hybridation *in situ* en fluorescence. Technique de biologie moléculaire utilisant des sondes marquées en fluorescence et utilisées sur des coupes en microscopie et en imagerie moléculaire. Elle permet de voir des éléments situés à l'intérieur même de la cellule.

RT-qPCR : Quantitative Reverse Transcriptase Polymerase Chain Reaction. Technique destinée à quantifier un type d'ARN initialement présent dans un échantillon. La PCR est une méthode de biologie moléculaire d'amplification génique *in vitro*, qui permet de dupliquer en grand nombre ($\times 10^3$) une séquence d'ADN ou d'ARN connue, à partir d'une faible quantité (\sim pg) d'acide nucléique

Surface spécifique : Superficie réelle de la surface d'un objet : c'est sa surface apparente (en m^2) rapportée à sa masse (kg) et donc exprimée en surface par unité de masse ($m^2 kg^{-1}$).

TCE : Trichloroéthène.

ZVI, nZVI, mZVI : Particule de fer zéro-valent (Fe^0 , Zero Valent Iron) de taille nanométrique ou micrométrique (nano- ou micro-).

Publications de référence

- Zhang W.** Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. *Journal of Nanoparticle Research* 2003;**5**:323–332.
- Karn B, Kuiken T, Otto M.** Nanotechnology and in Situ Remediation: A Review of the Benefits and Potential Risks. *Environmental Health Perspectives* 2009;**117**:1823-1831.
- Zhang XY, Lin Y-m, Shan X-q, et al.** Degradation of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) from explosive wastewater using nanoscale zero-valent iron. *Chemical Engineering Journal* 2010;**158**:566-570.
- Su LH, Shi XL, Guo GZ, et al.** Stabilization of sewage sludge in the presence of nanoscale zero-valent iron (nZVI): abatement of odor and improvement of biogas production. *Journal of Material Cycles and Waste Management* 2013;**15**:461-468.
- Wu D, Shen Y, Ding A, et al.** Effects of nanoscale zero-valent iron particles on biological nitrogen and phosphorus removal and microorganisms in activated sludge. *Journal of Hazardous Materials* 2013;**262**:649-655.
- Zhang Y, Su Y, Zhou X, et al.** A new insight on the core-shell structure of zerovalent iron nanoparticles and its application for Pb(II) sequestration. *Journal of Hazardous Materials* 2013;**263**, Part 2:685-693.
- Tessier A, Campbell PGC, Bisson M.** Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* 1979;**51**:844-850.

8 Bae S, Hanna K. Reactivity of Nanoscale Zero-Valent Iron in Unbuffered Systems: Effect of pH and Fe(II) Dissolution. *Environmental Science & Technology* 2015;**49**:10536-10543.

9 Kocur CMD, Lomheim L, Boparai HK et al. Contributions of Abiotic and Biotic Dechlorination Following Carboxymethyl Cellulose Stabilized Nanoscale Zero Valent Iron Injection. *Environmental Science & Technology* 2015;**49**:8648-8656.

10 He F, Zhao D, Paul C. Field assessment of carboxymethyl cellulose stabilized iron nanoparticles for in situ destruction of chlorinated solvents in source zones. *Water Research* 2010;**44**:2360-2370.

Revue de la littérature

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.

Autres publications identifiées

Li J, Ghoshal S. Comparison of the transport of the aggregates of nanoscale zerovalent iron under vertical and horizontal flow. *Chemosphere* 2016;**144**:1398-1407.

Etude de l'effet de l'état d'agrégation des nZVI sur leurs transports verticaux et horizontaux dans un sol modèle constitué de sable.

Bayat AE, Junin R, Derahman MN, et al. TiO₂ nanoparticle transport and retention through saturated limestone porous media under various ionic strength conditions. *Chemosphere* 2015;**134**:7-15.

Démonstration que la force ionique modifie l'état d'agrégation des NPs de TiO₂ et donc leur transport au sein d'un milieu poreux.

Busch J, Meissner T, Potthoff A, et al. A field investigation on transport of carbon-supported nanoscale zero-valent iron (nZVI) in groundwater. *Journal of Contaminant Hydrology* 2015;**181**:59-68.

Etude assez proche dans ces objectifs de celle de Chowdhury et al. présentée ici, mais sans le volet de simulation numérique. En revanche, l'accent est mis sur la caractérisation des échantillons d'aquifère.

Naftaly A, Edery Y, Dror I, et al. Visualization and analysis of nanoparticle transport and ageing in reactive porous media. *Journal of Hazardous Materials* 2015;**299**:513-519.

Etude assez similaire de celle de Chowdhury et al. présentée dans cette note, si ce n'est qu'il s'agit de AgNPs.

Sani-Kast N, Scheringer M, Slomberg D, et al. Addressing the complexity of water chemistry in environmental fate modeling for engineered nanoparticles. *Science of the Total Environment* 2015;**535**:150-159.

Développement d'un modèle spatial prédictif des concentrations en TiO₂ NPs dans une eau de rivière.

Liens d'intérêts :

Les auteurs déclarent n'avoir aucun lien d'intérêt.