

Projet ANR- 10-CESA-019

AQUAPOL

Programme CESA 2010

A	IDENTIFICATION.....	2
B	RESUME CONSOLIDE PUBLIC	3
B.1	Résumé consolidé public en français	3
B.2	Résumé consolidé public en anglais.....	6
C	MEMOIRE SCIENTIFIQUE.....	8
C.1	Résumé du mémoire	8
C.2	Enjeux et problématique, état de l'art	8
C.3	Approche scientifique et technique.....	9
C.4	Résultats obtenus	9
C.5	Exploitation des résultats	11
C.6	Discussion	12
C.7	Conclusions.....	12
D	LISTE DES LIVRABLES.....	13
E	IMPACT DU PROJET	14
E.1	Indicateurs d'impact	14
E.2	Liste des publications et communications.....	15
E.3	Liste des éléments de valorisation.....	16
E.4	Bilan et suivi des personnels recrutés en CDD (hors stagiaires)	18

A IDENTIFICATION

Acronyme du projet	AquaPol
Titre du projet	Devenir des flocculants à base de POLyacrylamide dans les boues, les eaux industrielles et les eaux naturelles et impact potentiel sur les écosystèmes AQUAtiques
Coordinateur du projet (société/organisme)	BRGM
Date de début du projet Date de fin du projet	01/12/2011 30/05/2014
Labels et correspondants des pôles de compétitivité (pôle, nom et courriel du corresp.)	
Site web du projet, le cas échéant	

Rédacteur de ce rapport	
Civilité, prénom, nom	Solène Touzé
Téléphone	02 38 64 39 03
Courriel	s.touze@brgm.fr
Date de rédaction	Juin 2014

Liste des partenaires présents à la fin du projet (société/organisme et responsable scientifique)	BRGM ISTO, Université d'Orléans LRSAE, Université de Nice Nexidia, PME UNPG, syndicat
---	---

B RESUME CONSOLIDE PUBLIC

B.1 RESUME CONSOLIDE PUBLIC EN FRANÇAIS

Etude du comportement du polyacrylamide et de l'acrylamide dans une carrière de granulats

1. Etude du comportement du polyacrylamide et de l'acrylamide dans les eaux naturelles et de procédés - appréhension des risques pour l'environnement

Les flocculants sont des produits couramment utilisés pour améliorer la séparation solide/liquide des eaux chargées en matières en suspension. Les plus usuels sont des polymères synthétisés à partir d'acrylamide et d'acide acrylique : les polyacrylamides. Les polymères ne sont pas considérés comme toxiques contrairement à l'acrylamide présent en traces dans les produits commerciaux (< 1000 ppm). Ces produits, lors de leur utilisation, peuvent entrer en contact avec le milieu environnant. En l'absence de connaissances sur leurs devenir, aucune certitude n'existe sur les risques liés à leurs usages. Pour mieux appréhender ces risques, le projet AQUAPOL a consisté à approfondir les méthodes d'analyses du polyacrylamide et de l'acrylamide et à étudier leurs comportements en termes de transfert et de biodégradation dans les eaux naturelles et de procédés. L'ensemble des données acquises a apporté aux différents acteurs publics et privés des éléments de compréhension des risques pour l'environnement liés à l'utilisation des flocculants à base de polyacrylamide.

2. Développement de méthodologies pour la caractérisation physique, chimique et biologique et pour le suivi des transferts et de la dégradation

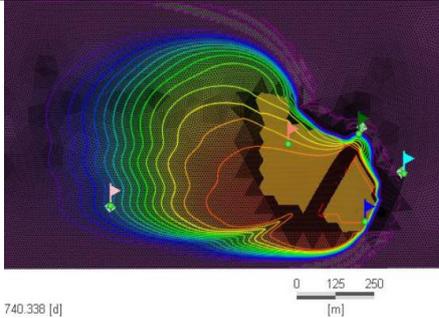
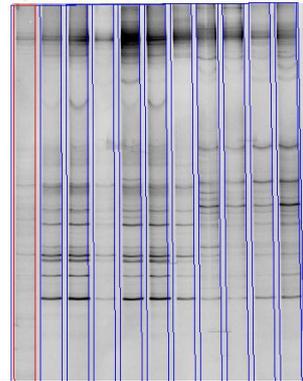
Les premières méthodologies de caractérisation développées dans AQUAPOL sont celles relatives à l'analyse de l'acrylamide et du polyacrylamide. Concernant l'acrylamide, l'enjeu a consisté à mettre au point une méthode analytique permettant de quantifier des concentrations compatibles avec les exigences réglementaires (teneur maximale de 0.1 µg/L pour des eaux de consommation). La limite de quantification atteinte est satisfaisante, elle est de 20 ng/L. Concernant le polyacrylamide l'enjeu a été de développer une méthodologie permettant l'analyse du polymère et le suivi de sa dégradation. La méthode analytique développée pour le suivi de la dégradation du polyacrylamide consiste à suivre la diminution de la taille des macromolécules en solution, elle permet de discriminer les changements de taille consécutifs d'une fragmentation de la molécule pour une concentration de 1 mg/L minimum. En parallèle de ces travaux, l'impact de l'acrylamide et du polyacrylamide sur la diversité microbienne a été étudiée en couplant différentes approches : approche culturale et analyse de la diversité par DGGE et par pyroséquençage. Enfin, l'étude du devenir de l'acrylamide résiduel s'est faite à travers des essais de dégradation en conditions maîtrisées et d'isothermes d'adsorption. Ces essais ont été faits avec les eaux et les boues du site afin de se rapprocher des conditions réelles.

Les résultats majeurs du projet sont :

- Développement de méthodologies d'analyses de l'acrylamide en trace (limite de quantification = 20 ng/L) dans les eaux de procédé et les eaux naturelles
- Développement de méthodologies d'analyses du polyacrylamide (limite de quantification = 1 mg/L) dans les eaux de procédé et les eaux naturelles
- Dégradation de 75 à 93% de l'acrylamide résiduel en voie aérobie et anaérobie observée dans les eaux de procédés du site tandis qu'aucune dégradation de l'acrylamide n'est observée dans les eaux de nappe du site étudié
- Identification et isolement de micro-organismes capables de dégrader l'acrylamide
- Dégradation du polyacrylamide en voie aérobie observée dans les eaux de procédés.
- Quantification de la sorption de l'acrylamide sur minéraux naturels et sur la boue du site (< 0.3 mg/kg de boue sèche).
- Faible dissémination de l'acrylamide résiduelle vers les eaux souterraines et de surface
- Pas de dissémination du polyacrylamide vers les eaux souterraines et de surface

Les résultats du projet AQUAPOL ont fait l'objet de différentes communications. Six articles scientifiques ont été soumis (3 acceptés et 3 en cours de révision) à la revue Environmental Science and Pollution Research dans le cadre d'une spéciale issue consacrée à AQUAPOL ; les éditeurs de cette revue sont AG. Guezennec (BRGM) le professeur J. Guzzo (Université de Bourgogne – Conseiller scientifique de la société Nexidia).. Un article de vulgarisation a été publié dans une revue professionnelle française (Mines et Carrières). Les résultats ont également été disséminés via des présentations dans 6 conférences nationales et internationales (IAP-2012, SETAC-2013, SIM-2013, LuQw-2013, IAP-2014, ACS-2014, IWLM-2014).

Illustrations

		
<p>Bassin de décantation du site test</p>	<p>Simulation de la dissémination d'acrylamide dans la nappe à partir du bassin de décantation du site test</p>	<p>Analyse par PCR-DGGE de la diversité microbienne des échantillons du site</p>

Le projet AQUAPOL est un projet de recherche fondamentale coordonné par le BRGM. Il associe l'université d'Orléans (ISTO), l'université de Nice (LRSAE), une PME : NEXIDIA SAS et un syndicat, l'Union National de Producteur de Granulats (UNPG). Le projet a débuté en décembre 2010 et s'est terminé en mai 2014. Il a bénéficié d'une aide ANR de 550 073 € pour un coût global de 1 528 126 €.

B.2 RESUME CONSOLIDE PUBLIC EN ANGLAIS

Study of the behavior of polyacrylamide and acrylamide in an aggregates quarry

1. Study of the behavior of polyacrylamide and acrylamide in natural and process waters understanding of environmental risks

Flocculants are products often used to improve the solid/liquid separation of sludge. The most common are polymers synthesized from acrylamide and acrylic acid: polyacrylamides. Toxic properties are only attributed to acrylamide which is contained in trace amounts in the commercial product. Until now, no investigations have been performed on the behavior of these compounds when used in an open context such as hydrosystems therefore it is not possible to identify and to characterize the significance of the risks associated with their use. In this context, the project AQUAPOL aimed to study the fate of polyacrylamide and acrylamide in natural and process waters in order to get information on their environmental risks. The AQUAPOL results provide flocculants users and administrative authorities the scientific basis to understand potential environmental damages linked to the use of flocculants.

2. Development of methods for physical, chemical and biological characterization and for the study of transfer and degradation mechanisms

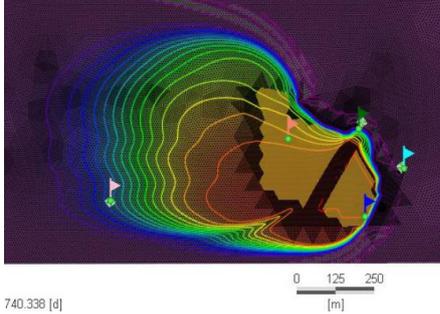
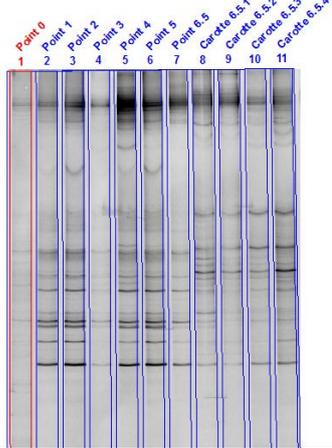
AQUAPOL methodological development began with the analysis of acrylamide and polyacrylamide. Acrylamide's challenge was to develop a protocol for monitoring low concentrations compatible with regulatory requirements (0.1 µg/L). The limit of quantification which is reached is good; it is 20 ng/L. Needs on polyacrylamide characterization were to develop a methodology for its measure and for monitoring its degradation. The developed analytical method is based on the measurement of the polymer molecular weight, it allows to observe significant changes in mass (i. e. degradation) to a concentration of 1 mg/L minimum. In parallel with this work, a methodology for characterization of microorganisms has been developed by coupling different approaches to identify and isolate microorganisms involved in acrylamide and polyacrylamide degradation. Finally, transfer and degradation mechanisms are studied through adsorption isotherms and degradation tests with controlled conditions. These tests were made with water and sludge collected on the study site to be representative of real conditions.

The highlights of the project are:

- Development of methodologies for analysis of acrylamide at trace level (limit of quantitation = 20 ng / L)
- Development of methodologies for analysis of polyacrylamide (limit of quantitation = 1 mg / L)
- Acrylamide is biodegradable in process waters (75 to 93% mass) of the study site while it is not degradable in groundwater

- Identification and isolation of microorganisms involved in biological acrylamide degradation
- Polyacrylamide is biodegradable in process water of the study site
- Low sorption of acrylamide is measured in natural minerals and *in situ* sludge (< 0.3 mg/kg dry mass)
- Acrylamide is transferred at very low concentration to the surrounding environment of the study area
- Polyacrylamide in water is only detected in the settling basin

Illustrations

		
Settling bassin	Plume of AMD in the aquifer	PCR-DGGE analysis of the site sample

The results of the project are published in scientific articles, international and national conferences. Six articles are published (3 accepted and 3 under review) in a special issue of Environmental Science and Pollution Research journal ; special issue editors are AG. Guezennec (BRGM) and J. Guzzo (Nexidia). One article has been published in French professional journal (Mines et Carrières). The results were also disseminated in 6 international and national conferences (IAP-2012, SETAC-2013, SIM-2013, LuQw-2013, IAP-2014, ACS-2014, IWLM-2014).

The AQUAPOL project is a fundamental research project coordinated by BRGM (French Geological Survey). It involves Orléans University (ISTO), Nice University (LRSAE), a SME NEXIDIA and a professional union (Union National des Producteurs de Granulats). The project lasted from December 2010 until May 2014. It received a financial support from the French National Research Agency of € 550 073 € for a total cost of € 1 528 126 €.

C MEMOIRE SCIENTIFIQUE

Mémoire scientifique confidentiel : ~~oui~~ / non

C.1 RESUME DU MEMOIRE

Le projet AQUAPOL s'est attaché à appréhender les risques pour l'environnement liés à l'utilisation des floculants à base de polyacrylamide (PAM) et de son sous-produit résiduel l'acrylamide (AMD). Le projet a été focalisé sur l'étude du comportement de ces molécules dans les eaux naturelles et de procédés d'une carrière de granulats. Les travaux réalisés dans le cadre de ce projet ont permis le développement d'une méthodologie de quantification de l'AMD à de faibles teneurs (limite de quantification de 20 ng/L) et du PAM (limite de quantification de 1 mg/L). Ce premier verrou levé, l'étude s'est concentrée sur la caractérisation du site d'étude. Le suivi des teneurs en AMD ont permis de montrer qu'il n'y avait pas d'accumulation d'AMD au sein du procédé et qu'il existait une faible dissémination de l'AMD résiduel vers les eaux souterraines et de surface. La réalisation d'une modélisation hydrogéologique a confirmé ce dernier point, en chiffrant la dissémination vers les eaux souterraines à 10 g/an. Par ailleurs, l'étude du comportement en laboratoire a montré que sur le site d'étude 1) l'AMD est majoritairement dégradé par les microorganismes présents dans le gisement du site en conditions aérobie et anaérobie dans les boues et les eaux de procédés, 2) l'AMD n'est pas dégradé ou est dégradé lentement dans les eaux de nappe et 3) l'AMD a un faible taux d'absorption sur les fines particules extraites du gisement (0.3 µg/kg). Des études de la diversité microbienne, menées par une approche culturale et des approches moléculaires (DGGE et pyroséquençage), ont permis de noter des modifications de la flore microbienne dans le bassin de décantation sous dans lequel le temps d'exposition au PAM et à l'AMD est plus important.

Par la suite, la caractérisation microbiologique des échantillons du site couplée aux essais de biodégradation ont également permis d'identifier et d'isoler des bactéries capables de dégrader l'AMD dans les boues et les eaux de procédés, puis d'identifier les enzymes associés à cette dégradation. Un test de bio-indicateur du potentiel de biodégradation de l'AMD a pu être ainsi développé. Concernant le PAM, la caractérisation des eaux a montré que le floculant n'était détecté que dans les eaux surnageantes du bassin de décantation à une concentration de 1 mg/L. Les essais en laboratoire montrent que le floculant se biodégrade sur le moyen terme (3 mois) en voie aérobie, alors qu'aucune dégradation n'est observée sous l'action des UV en conditions de laboratoire. La méthode de dosage ne permettant pas de quantifier précisément les sous-produits générés, la dégradation par voie microbiologique n'a pas pu être évaluée. L'ensemble des données acquises dans AQUAPOL ont apporté aux différents acteurs publics et privés des éléments de compréhension des risques pour l'environnement liés à l'utilisation des floculants à base de PAM.

C.2 ENJEUX ET PROBLEMATIQUE, ETAT DE L'ART

De nombreux secteurs industriels (production de granulats, agro-alimentaire, stations d'épuration des eaux usées, etc.) utilisent couramment les floculants pour améliorer la séparation solide/liquide des eaux chargée en matières en suspension. Les floculants les plus usuels sont des polymères synthétisés à partir d'AMD et d'acide acrylique : les PAMs . Ces polymères ne sont pas considérés comme toxiques contrairement à l'AMD présent en trace

dans le produit commercial (< 1000 ppm). En effet, l'AMD est inscrit dans le règlement REACH et présente un caractère cancérigène, mutagène et reprotoxique. En Europe, il n'existe pas de norme sur les teneurs en AMD admissibles dans des rejets d'eau résiduaire. Par contre la réglementation sur les eaux destinées à la consommation humaine indique une teneur maximale admissible de 0.1 µg/L. Comme tout produit industriel, l'usage de flocculants à base de PAM peut avoir un impact sur l'environnement. Les connaissances relatives aux comportements des flocculants et de l'AMD dans l'environnement sont limitées. Elles sont quasi inexistantes dans les secteurs où le PAM est utilisé comme agent flocculant pour le traitement de l'eau. Les études les plus proches sont des données des professionnels (étude UNPG/Armines 2011- données publiées en 2014 dans le cadre de la special issue AQUAPOL). Les autres références concernent le comportement du PAM dans le cadre de la lutte contre l'érosion des sols agricoles où ces molécules sont utilisées pour la stabilisation des sols. Sur l'AMD, l'essentiel des connaissances concerne la formation de cette molécule dans les produits de transformation de l'agro-alimentaire. Des études sont également disponibles sur l'isolement de souches microbiennes capables de dégrader l'AMD. Ces connaissances sont difficilement transposables aux secteurs utilisant ces produits pour le traitement de l'eau. Compte tenu du manque de connaissance sur les risques pour l'environnement liés à l'utilisation de flocculants à base de PAM, il est difficile de juger de l'innocuité de ces produits.

C.3 APPROCHE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE

Les activités menées dans AQUAPOL ont eu pour objectif d'étudier le comportement du PAM et de l'AMD dans les boues, les eaux naturelles et les eaux de procédés d'une carrière de granulats. Pour répondre à cette problématique, le projet a associé des disciplines scientifiques variées : métrologie, génie des procédés, géochimie, microbiologie, hydrogéologie. La première phase du projet a constitué à faire un état des lieux de l'usage des flocculants dans les carrières de granulats, étape primordiale pour s'insérer dans une problématique industrielle. En parallèle de cette évaluation, un développement des outils analytiques nécessaires au suivi et la quantification de l'AMD et du PAM a été réalisé. L'étape suivante s'est focalisée sur la caractérisation in situ de la dissémination de l'AMD et du PAM en lien avec les caractéristiques physico-chimiques, microbiologiques, hydrologiques et hydrogéologiques des milieux étudiés. Ces travaux se sont poursuivis par la caractérisation au laboratoire des mécanismes de transfert et de dégradation pour enfin aboutir à une modélisation du transfert de ces produits dans le milieu naturel. Tout au long de la durée du projet, un continuum a été établi entre les données de la recherche fondamentale, les données de terrain, la validation expérimentale et la modélisation.

C.4 RESULTATS OBTENUS

L'étude des pratiques sur la gestion de l'eau a permis de quantifier, parmi les sites lavant les matériaux pour produire des granulats, ceux utilisant des flocculants. En France, ces installations représenteraient environ 20% des carrières, soit près de 500 carrières sur le territoire métropolitain. L'ensemble de ces carrières consommerait 1000 t/an de flocculant à base de PAM.

Les premières méthodologies de caractérisation développées sont celles relatives à l'analyse de l'AMD et du PAM. Concernant l'AMD, une méthode analytique permettant de mesurer de faibles concentrations a été mise au point. La limite de quantification atteinte est

satisfaisante (20 ng/L) et est compatible avec les exigences réglementaires (teneur maximale de 0.1 µg/L pour des eaux de consommation). Concernant le PAM la méthodologie développée consiste à suivre la masse atomique du polymère. L'analyse est quantitative (limite de quantification de 1 mg/L) et qualitative si un changement de masse atomique est observé (discrimination possible entre 10^6 et 10^7 Da).

Le travail de développement analytique a été suivi de la mesure de l'AMD dans les eaux et les boues d'un site test (carrière alluvionnaire). Les résultats obtenus sur le site ont permis 1) de démontrer que l'AMD résiduel présent dans le produit commercial est retrouvé dans le circuit d'eau de procédé de la carrière (0.41 à 5.66 µg AMD/l), 2) de montrer qu'il existe un transfert limité d'AMD vers le milieu environnant (concentrations dans le plan d'eau voisin de l'installation 0.07 à 0.08 µg AMD/L et dans la nappe 0.01 à 0.02 µg/L) et 3) de montrer que les sédiments du bassin en fonctionnement et d'un vieux bassin forment un stock d'AMD (2 à 26 µg AMD/kg de boue sèche) dont le devenir n'a pu être approfondi. Le PAM dans l'eau n'est lui détecté que dans le bassin de décantation à une teneur de 1 mg/L.

Cette caractérisation a été complétée par une étude de la diversité microbienne des échantillons collectés sur le site. Les différentes approches utilisées (DGGE, pyroséquençage et approche culturale) ont permis de montrer qu'il existe une flore microbienne différente entre les eaux et boues de procédé, l'eau du bassin et l'eau d'appoint. Ces données suggèrent que 1) la flore microbienne capable de dégrader l'AMD est apporté par les matériaux extraits et non par l'eau d'appoint et 2) les conditions environnementales du bassin ont un effet sur la communauté microbiennes. Des essais menés en laboratoire ont permis de démontrer l'effet de l'AMD sur la structure de la communauté bactérienne. En effet, l'ajout répété d'AMD à une concentration de 0,5 g/L modifie le profil bactérien des eaux du procédé. Après 6 jours d'exposition, le profil bactérien obtenu par DGGE se rapproche des profils bactériens obtenus dans l'eau surnageante du bassin. Des souches de micro-organismes potentiellement responsables de la dégradation de l'AMD ont été identifiées dans les eaux de procédé, les boues de procédé et les boues consolidées dans le bassin. Par contre, ces souches ne sont pas présentes dans l'eau d'appoint.

Les informations obtenues lors de la caractérisation du site ont donné les bases pour orienter l'étude des mécanismes de transfert et de dégradation. Les isothermes d'adsorption de l'AMD réalisés à des teneurs de l'ordre du µg/L ont confirmé que l'AMD s'adsorbe peu sur les argiles et sur la boue du site (< 0.3 µg/kg). Cette sorption n'est pas influencée par le pH. Pour le PAM, la sorption est très importante sur les 3 solides étudiés (kaolinite, illite et boue). Les quantités d'adsorption augmentent linéairement avec les concentrations du PAM en solution pour les niveaux de concentration testés (50 mg/g-300 mg/g). Les isothermes d'adsorption ont été modélisées avec les modèles d'adsorption empiriques (Henry, Freundlich et Langmuir), avec des coefficients de corrélation satisfaisants (entre 0,8714 et 0,9731). Les constantes d'affinité calculées pour les 3 modèles montrent une grande affinité du PAM aux 3 solides.

Le potentiel de biodégradation de l'AMD des différents échantillons a été testé en conditions de laboratoire. Ces essais ont permis de démontrer que les eaux et boues de process du site contiennent une flore microbienne capable de dégrader l'AMD. Seule l'eau d'appoint puisée dans la nappe n'a pas démontré de capacité de biodégradation. Ces premiers tests ont permis de sélectionner des points présentant des profils microbiens différents et des capacités de biodégradation différents. Par la suite, des essais de dégradation de l'AMD ont été menés en batch avec une concentration simulant les conditions in situ (50 µg/L). Les essais menés ont permis de confirmer que la dégradation de l'AMD est majoritairement réalisée par voie

biologique. En condition aérobie la concentration en AMD n'est plus détectée en moins de 48h dans les eaux de procédé et les boues ; les conditions aérobies correspondent à ce qui est observé sur site dans ces échantillons. La vitesse de dégradation mesurée est comprise entre 2.3 à 3.6 $\mu\text{g AMD/l/h}$. Aucune dégradation n'est par contre observée avec l'eau de la nappe. Les essais d'enrichissement en présence de concentration importante d'AMD (0,5 g/L) ont permis de sélectionner et d'isoler les souches bactériennes impliquées dans la dégradation de l'AMD. Certaines espèces ont été retrouvées comme étant majoritaires lors dans les échantillons de boues issues des trois campagnes menées sur le site. Parmi les différentes souches isolées, les souches appartenant à l'espèce *Cupriavidus necator* ont démontrées les capacités de biodégradation les plus importantes. L'effet des paramètres environnementaux (pH, température) sur les cinétiques de dégradation ont été testés. Ces données ont été complétées par la mesure de l'expression de gènes codant pour des enzymes potentiellement impliquées dans la dégradation de l'AMD (amidases, amido-hydrolases, formamidases). Cette approche a permis d'identifier une amidase impliqué dans la dégradation de l'AMD. Ces données ainsi que l'analyse des données bibliographiques existantes ont permis de définir des bio-indicateurs. Des amorces spécifiques ont été dessinées dans les zones conservés de ces gènes. Ces amorces pourront être utilisées dans un test de bio-indicateur de biodégradation de l'AMD.

Concernant le PAM, les essais de dégradation ont été mené en batch avec une concentration en solution de 15 mg/L (essais biologique) et de 200 mg/L (essais de dégradation UV). Une dégradation biologique est observée avec de l'eau d'appoint, après 3 mois, la masse atomique diminue de $10 \cdot 10^6 \text{ Da}$ à $1 \cdot 10^6 \text{ Da}$. Sous UV la concentration du PAM demeure constante après 15 jours. Cependant, la technique d'analyse utilisée (starch-CdI₂) qui se base sur la détection des groupements amides, ne permet pas de vérifier s'il y a eu des modifications au niveau des propriétés ou de la taille de la molécule.

La caractérisation hydrogéologique du site et l'ensemble des données de terrain et expérimentales ont été utilisées pour modéliser les transferts de l'AMD dans les eaux souterraines. La modélisation, basée sur un modèle de transport, a pris en compte l'évolution temporelle de la perméabilité du fond et des berges du bassin de décantation. Les simulations ont mis en avant que le transfert d'AMD du bassin vers les eaux souterraines est faible (10 g/an), il est constant tant que le bassin n'est pas totalement rempli de fines. Pour information, sur le site d'étude le bassin est perché au-dessus de la nappe).

L'ensemble de ces résultats montre qu'il existe un risque de transfert de l'AMD et des produits de dégradation du PAM vers le milieu extérieur ; ce risque est limité pour l'AMD au vu de son potentiel de biodégradation. Néanmoins aux vues de ces études expérimentales, les préconisations suivantes peuvent être apportées aux industries des carrières : 1) imposer aux fournisseurs de communiquer la teneur en AMD résiduel de chaque lot commercial, 2) optimiser le circuit des eaux dans les installations pour éviter les transferts (fuites, drainage des surfaces occupés par les stocks, ...), 3) s'assurer que l'utilisation du PAM est bien optimale (dissolution, dosage,...) et 4) favoriser la bio-dégradation (aération forcée, limiter l'apport d'eau d'appoint non enrichie en micro-organismes d'intérêt, ...).

C.5 EXPLOITATION DES RESULTATS

Pour les professionnels des granulats, les informations d'AQUAPOL seront utilisées pour définir des indicateurs de développement durable de la gestion de l'eau dans les carrières. Les résultats d'AQUAPOL sur les pratiques seront complétés par une étude additionnelle

qui sera menée par l'UNPG dans le courant de l'été 2014. L'analyse de l'AMD à très faible teneur développée au BRGM est ajoutée au catalogue analytique du BRGM et est ainsi disponible pour les industriels et les organismes publics qui souhaitent suivre ce produit. Cette offre n'existait pas en France, seuls quelques laboratoires à l'international ont la capacité de faire cette analyse. Cependant, il n'est pas souhaitable de faire voyager longtemps les échantillons à cause des problèmes de conservation du produit (24 à 48h). L'exploitation concerne également les résultats relatifs au développement de méthodologies de caractérisation du potentiel 1) de dissémination d'un polluant à partir d'un bassin en contact avec le milieu naturel, 2) de dissémination de l'AMD dans les activités utilisant un floculant à base de PAM et 3) de dégradation de l'AMD dans un environnement naturel. Les acteurs du consortium cherchent à confirmer ces résultats dans d'autres configurations d'installations de lavage et à valoriser ces développements en proposant de les mettre en application sur d'autres sites industriels utilisant des flocculants à base de PAM. La recherche de partenaires financiers est en cours. D'un point de vue académique, l'étude de la biodégradation de l'AMD et de la sorption de l'AMD et du PAM ont conduit à l'obtention d'un grand nombre de résultats scientifiques qui ont été valorisés par des publications.

C.6 DISCUSSION

Une grande partie des objectifs initiaux du projet a été remplie au cours des 42 mois de réalisation : développement de méthodologies analytiques, caractérisation chimique, physique et biogéochimique d'une carrière, quantification des cinétiques de dégradation et de sorption et enfin recherche de micro-organismes d'intérêts. La réalisation est quasi-totale sur l'étude du comportement de l'AMD (analyse, caractérisation, sorption, biodégradation). Sur le PAM, il n'a pas été possible de lever les verrous sur la caractérisation de ses produits de dégradation. La dégradation du PAM dans les eaux a été étudiée en suivant l'évolution de la taille du polymère dans l'eau. Cette technique a permis d'observer une dégradation mais pas d'identifier les produits de dégradation en dehors de l'AMD. Ce verrou analytique ainsi que le retard d'accès au site d'étude n'ont pas permis de faire des essais dynamiques en colonne permettant de suivre le relargage d'AMD et de sous-produits éventuels du PAM sur le moyen/long terme. Le seul objectif qui n'a pas pu être atteint est celui sur l'étude de l'écotoxicité des dérivés du PAM. L'absence de résultats sur cette partie est due à la défection à mi-parcours du partenaire en charge de ce travail, l'IRSTEA. Ce retrait a été dommageable pour le projet car l'écotoxicité était une des composantes essentielles de la problématique traitée dans AQUAPOL. L'absence de résultats sur cette tâche ne nous permet pas de conclure quant aux impacts de l'utilisation des flocculants à base de PAM sur les écosystèmes aquatiques.

C.7 CONCLUSIONS

Au terme de 3,5 ans de projet, les partenaires d'AQUAPOL sont parvenus à établir les bases essentielles à l'analyse des impacts liés à l'usage des PAMs dans l'industrie des granulats. Le consortium a obtenu des résultats significatifs dans la compréhension des interactions entre les flocculants à base d'AMD et leurs sous-produits et le milieu naturel. Ces avancées permettent de disposer d'un jeu de données quantitatives pour orienter des études complémentaires de risques ; ces informations étaient fragmentaires ou inexistantes à ce jour. L'étroite collaboration entre les équipes de recherche et les professionnels a contribué à préconiser des actions concrètes et réalistes pour limiter ces impacts potentiels.

D LISTE DES LIVRABLES

Date de livraison	N°	Titre	Nature	Partenaires (souligner le responsable)	Commentaires
Mois 36	1	Evaluation environnementale de l'utilisation des flocculants dans l'industrie des granulats	Rapport	<u>UNPG</u>	Ref UNPG : NRI-C4-13-G.
-	2	Méthodes d'analyse (rapport préliminaire)	Rapport	<u>BRGM</u>	Fusionné avec le livrable N°4
-	3	Campagnes de prélèvement et de caractérisation (résultats préliminaires)	Publication	<u>BRGM</u> , UNPG, ISTO,	Fusionné avec le livrable N°5 Publication acceptée
M18 M36	4	Méthodes d'analyse (rapport final)	Rapport Publication	<u>BRGM</u>	Publication soumise en cours d'évaluation
M36	5	Campagnes de prélèvement et de caractérisation (rapport final)	Publication	<u>BRGM</u> , UNPG, ISTO,	Publication acceptée
M40	6	Etudes expérimentales (rapport préliminaire)	Publication Mémoire de thèse	LRSAE	1 publication soumise 1 publication en cours de rédaction Mémoire de thèse en cours de rédaction
M24	7	Ecotoxicité de l'acrylamide et des produits de dégradation du polyacrylamide sur le milieu aquatique	Rapport	IRSTEA	IRSTEA s'est désengagé du projet à mi-parcours. Le rendu des 18 premiers mois sont sous la forme d'un rapport de stagiaire
M40	8	Etudes expérimentales (rapport final)	Publication	<u>BRGM</u> , NEXIDIA	Publication soumise en cours d'évaluation
-	9	Détection de bio-indicateurs du potentiel d'atténuation naturelle de l'acrylamide		<u>NEXIDIA</u>	Publications en cours de rédaction
M21 M36	10	Modélisation de la mobilité du polyacrylamide et de l'acrylamide du procédé vers le milieu naturel	Rapport Publication	<u>ISTO</u> , BRGM, UNPG	Publication acceptée
	11	Recueil de recommandations pour l'usage des flocculants	Présentation à l'atelier UNPG	<u>BRGM</u> , UNPG	Atelier fait le 3 juin 2014

E IMPACT DU PROJET

E.1 INDICATEURS D'IMPACT

Nombre de publications et de communications (à détailler en E.2)

		Publications multipartenaires	Publications monopartenaires
International	Revue à comité de lecture	6 articles dans la « Special Issue » de ESPR	
	Ouvrages ou chapitres d'ouvrage		
	Communications (conférence)	IAP 2012 SETAC 2013 IAP 2014 ACS2014 IWLM2014	SETAC 2013 LuQw 2013
France	Revue à comité de lecture		
	Ouvrages ou chapitres d'ouvrage		
	Communications (conférence)	SIM 2013	
Actions de diffusion	Articles vulgarisation	1 article dans « Mines et carrières » 1 article dans la revue de l'UNICEM	
	Conférences vulgarisation	1 conférence Resonat/DREAM 1 atelier UNPG	
	Autres	Présentation des résultats : <ul style="list-style-type: none"> • Floerger • ANSES • TOTAL • Agence de l'eau Loire Bretagne • UNICEM Midi Pyrénées et agence de l'eau Adour-Garonne Page internet AQUAPOL sur le site du brgm (www.brgm.fr) – en cours	

Autres valorisations scientifiques (à détailler en E.3)

	Nombre, années et commentaires (valorisations avérées ou probables)
Nouveaux projets collaboratifs	Projet en cours de finalisation Université de Nice-Floerger (2013-2014) Projet en cours de montage BRGM-Agence de l'eau Loire-Bretagne (2015-2016 pour la réalisation)
Autres (préciser)	Atelier sur la gestion des eaux de carrières auprès des professionnels (organisation UNPG)

E.2 LISTE DES PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS

Special issue AQUAPOL prévue dans le journal « Environmental Science and Pollution Research » (revue internationale à comité de lecture).

Articles acceptés :

- Dissemination of acrylamide monomer from polyacrylamide based flocculant use - sand and gravel quarry case study. *S. Touzé (BRGM), V. Guerin (BRGM), Anne-Gwenaëlle Guezennec (BRGM), Stéphane Binet (ISTO), A. Togola (BRGM).*
- Water and Acrylamide monomer transfer rates from a settling basin to groundwaters. *Stéphane Binet (ISTO), Kathy Bru (BRGM), Thomas Klinka (BRGM), Solène Touzé (BRGM), Mickael Motelica-Heino (ISTO).*
- A sensitive analytical procedure for monitoring acrylamide in environmental water samples by offline SPE - UPLC/MS/MS. *Anne Togola (BRGM), Charlotte Coureau (BRGM), Anne-Gwenaëlle Guezennec (BRGM), Solène Touzé (BRGM).*

Articles soumis :

- Transfer and degradation of polyacrylamide based flocculants in hydrosystems: a review. *A. G. Guezennec (BRGM), C. Michel (BRGM), K. Bru (BRGM), S. Touze (BRGM), N. Desroche (NEXIDIA), I. Mnif (LRSAE), M. Motelica (ISTO).*
- Microbial aerobic and anaerobic degradation of acrylamide in sludge and water in environmental conditions – Sand and gravel quarry case study. *A. G. Guezennec (BRGM), C. Michel, (BRGM), N. Desroche (NEXIDIA), S. Ozturk (NEXIDIA), J. Guzzo (Nexidia).*
- Direct injection method for HPLC/MS/MS analysis of acrylamide in aqueous solutions-applications to adsorption experiments. *I. Mnif (LRSAE), C. Hurel (LRSAE), N. Marmier (LRSAE)*

Communications internationales et nationales

- Behavior of polyacrylamide flocculants and acrylamide in model clays and soils. *I. Mnif, C. Hurel, A.G. Guezennec, N. Marmier.* International Conference on Interfaces against Pollution. **2012**, Nancy, France.
- Degradation and transfer of polyacrylamide based flocculents in sludges and industrial and natural waters - Potential impact on aquatic ecosystem: The AQUAPOL project. *A.G. Guezennec (BRGM), S. Touzé (BRGM), A. Togola (BRGM), N. Marmier (LRSAE), I. Mnif (LRSAE), C. Hurel (LRSAE), N. Desroche (NEXIDIA), C. Gourlay (IRSTEA), Y. Adam (UNPG), M. Motelica-Heino (ISTO).* Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC) annual meeting. Mai **2013**. Glasgow, United Kingdom.
- Development of acrylamide residue analysis in waters and in situ studies. *Anne Togola (BRGM), Charlotte Coureau (BRGM), Anne-Gwenaëlle Guezennec (BRGM), Solène Touzé (BRGM).* Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC) annual meeting. Mai **2013**, Glasgow, United Kingdom.
- A process-based modelling approach to assess borehole vulnerability. *M. Dedewanou (ISTO), S. Binet (ISTO) et al.* International and interdisciplinary conference on Land use and Water Quality (LuQW). Juin **2013**, The Hague- Netherlands.

- Le devenir des flocculants à base de polyacrylamide dans les boues. *S Touzé (BRGM), Y Adam (UNPG), D. Collonge (UNPG)*. Journal professionnel : Mines & Carrières Mai **2014**, N°214.
- Le devenir des flocculants à base de polyacrylamide dans les boues. *S Touzé (BRGM), Y Adam (UNPG), D. Collonge (UNPG)*. Congrès de la Société de l'Industrie Minérale (SIM). Octobre **2013**, Besançon, France.
- Interaction of polyacrylamide flocculants and acrylamide with clays, soil and sediments. I. *Mnif (LRSAE), C. Hurel (LRSAE), A.G. Guezennec (BRGM), N. Marmier (LRSAE)*. International Conference on Interfaces against Pollution. May **2014**, De Harmonie, Leeuwarden, Netherlands.
- Adsorption of anionic polyacrylamide flocculants and acrylamide on clays and soil. I. *Mnif (LRSAE), C. Hurel (LRSAE), A.G. Guezennec (BRGM), N. Marmier (LRSAE)*. Goldschmidt ,8-13 june 2014, Sacramento, USA.
- Adsorption of anionic polyacrylamide flocculants and acrylamide on clays and soil. I. *Mnif (LRSAE), C. Hurel (LRSAE), A.G. Guezennec (BRGM), N. Marmier (LRSAE)*. American Chemical Society (ACS) National Meeting & Exposition, Août 2014, San Francisco, USA.
- Adsorption of anionic polyacrylamide flocculants and acrylamide on clays and clayey sludge I. *Mnif (LRSAE), C. Hurel (LRSAE), A.G. Guezennec (BRGM), N. Marmier (LRSAE)*. International Workshop on Layered Materials (IWLM), Août 2014, Mulhouse,

Sollicitations

Au cours de la réalisation du projet, le BRGM a été sollicité à plusieurs reprises par des organismes publics et des entreprises privées pour présenter ses résultats. Ces sollicitations ont menées à des réunions spécifiques où les résultats d'AQUAPOL ont été présentés.

- Mars 2013 - SNF Floerger – leader mondial des polyacrylamides – entreprise Française
- Sept 2012 - Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (ANSES) – problématique sur l'utilisation de polymère dans les sols agricoles
- Mai 2013 - TOTAL – problématique sur l'impact l'utilisation de polyacrylamide pour le traitement d'eaux de mines
- Mars 2014 - Agence de l'eau Loire Bretagne
- Juin 2014 - UNICEM Midi Pyrénées et agence de l'eau Adour-Garonne

E.3 LISTE DES ELEMENTS DE VALORISATION

Un atelier sur la « Gestion des eaux de procédé en carrière : de l'amélioration des connaissances à la mise en œuvre des bonnes pratiques » a été organisé par l'UNPG le 3 juin 2014. Cet atelier reprend la problématique de la gestion des eaux de procédés en y intégrant les problématiques traitées dans AQUAPOL. L'UNPG, l'ISTO et le BRGM ont présenté conjointement les résultats du projet. Le public était constitué des professionnels des carrières de granulats français.

L'UNPG a prévu de poursuivre sa réflexion sur la gestion des eaux dans les carrières. Le premier objectif est d'améliorer la compréhension de cette gestion pour pouvoir définir des indicateurs de développement durable. Un stagiaire est prévu pour l'été 2014 pour approfondir l'étude menée dans AQUAPOL sur les pratiques. L'étude cherchera à relier la gestion d'eau et les typologies de carrières (roches exploitées, taille et âge de l'exploitation).

Un projet collaboratif entre le LRSAE et SNF Floerger sur la sorption du polyacrylamide

Des discussions sont en cours entre l'agence de l'eau Loire Bretagne et le BRGM sur l'intérêt d'étendre l'approche de caractérisation développée dans AQUAPOL à d'autres sites. Ce projet complémentaire permettrait de valider les résultats obtenus sur le site d'études à l'ensemble du territoire. Il inclurait des campagnes de caractérisation, des essais expérimentaux et l'étude d'applicabilité des bio-indicateurs. Un volet écotoxicité serait également intégré.

Au cours de ce projet des souches bactériennes capables de dégrader l'acrylamide ont été isolées. La société NEXIDIA pourra utiliser ces souches pour le développement d'inocula bactériens destinés à la bioremédiation de sols pollués. Les résultats générés lors de l'étude des mécanismes de dégradation pourront également être exploités. Ainsi un test bio-indicateur du potentiel de dégradation de l'acrylamide pourra être exploité. Le test aurait un spectre large avec le test sur les amidases et un spectre resserré sur les gènes identifiés. Cependant, l'utilisation de ce test nécessitera une validation sur d'autres sites.

E.4 BILAN ET SUIVI DES PERSONNELS RECRUTES EN CDD (HORS STAGIAIRES)

Identification				Avant le recrutement sur le projet			Recrutement sur le projet				Après le projet				
Nom et prénom	Sexe H/F	Adresse email (1)	Date des dernières nouvelles	Dernier diplôme obtenu au moment du recrutement	Lieu d'études (France, UE, hors UE)	Expérience prof. Antérieure, y compris post-docs (ans)	Partenaire ayant embauché la personne	Poste dans le projet (2)	Durée missions (mois) (3)	Date de fin de mission sur le projet	Devenir professionnel (4)	Type d'employeur (5)	Type d'emploi (6)	Lien au projet ANR (7)	Valorisation expérience (8)
Mnif Ines	F	inesmnif@gmail.com		Master 2	France et hors UE		Université de Nice	Doctorant							

Les informations personnelles recueillies feront l'objet d'un traitement de données informatisées pour les seuls besoins de l'étude anonymisée sur le devenir professionnel des personnes recrutées sur les projets ANR. Elles ne feront l'objet d'aucune cession et seront conservées par l'ANR pendant une durée maximale de 5 ans après la fin du projet concerné. Conformément à la loi n° 78-17 du 6 janvier 1978 modifiée, relative à l'Informatique, aux Fichiers et aux Libertés, les personnes concernées disposent d'un droit d'accès, de rectification et de suppression des données personnelles les concernant. Les personnes concernées seront informées directement de ce droit lorsque leurs coordonnées sont renseignées. Elles peuvent exercer ce droit en s'adressant l'ANR (<http://www.agence-nationale-recherche.fr/Contact>).