

Phytotechnologies remédiatrices et chimie verte

Une symbiose d'avenir

Andrii Stanovych, Pierre-Alexandre Deyris et Claude Grison

Résumé Nature, écologie et chimie : ce rapprochement inhabituel est aujourd'hui le point de départ d'une nouvelle filière verte, qui s'appuie sur une innovation de rupture en chimie durable. Son originalité repose sur la combinaison inhabituelle des domaines de l'environnement, de l'écologie scientifique et de la chimie de synthèse. Cette filière associe restauration écologique de milieux dégradés par des éléments traces métalliques (ETM) et procédé innovant de valorisation chimique des phytotechnologies associées. S'il est innovant, ce concept repose sur des acquis solides développés dans des programmes de recherche avancés, qui prouvent sa validité. Il s'attache à démontrer et à mettre en place les outils scientifiques qui contribueront à favoriser la transition d'un passé minier et industriel vers une économie verte et durable, et à proposer aux pouvoirs publics des pistes de réflexion et d'action, afin de faciliter le développement de nouvelles technologies durables, responsables et capables de soutenir restauration écologique, chimie verte et (re)construction sociale.

Mots-clés **Écologie de la restauration, valorisation de la biomasse, écocatalyse, chimie verte, développement durable.**

Abstract **Phytotechnology recovery and green chemistry: a symbiosis for the future**

Nature, ecology and chemistry: this unusual rapprochement deals with the development of a new green field which breaks up with sustainable chemistry. The originality is supported by an unusual combination of environmental fields, from scientific ecology to catalytic chemical synthesis. It combines ecological restoration of degraded or polluted sites and innovative chemical method of phytotechnology recovery. The innovative research project is based on solid achievements and developed advanced programs that show the validity of the concept. Thus, the presented program strives to demonstrate and develop the scientific tools that facilitate the transition from industrial past to a green and sustainable economy. It proposes some options to the government in order to amplify the development of new sustainable and responsible technologies, which are able to support ecological restoration and social (re)construction.

Keywords **Ecological restoration, biomass valorisation, ecocatalysis, green chemistry, sustainable development.**

Certaines activités industrielles sont à l'origine d'une pollution des sols et des systèmes aquatiques par des éléments traces métalliques (ETM). Il s'agit d'un problème très préoccupant car le sol exerce des fonctions essentielles qui déterminent en grande partie la production des produits alimentaires et la qualité de l'eau. De plus, les ETM font partie des composés les plus nocifs. Ils ne sont pas biodégradables, mais persistent dans les organismes et les écosystèmes qu'ils pénètrent.

De fortes teneurs en ETM diminuent la biodiversité, la densité et l'activité de la flore et de la faune, y compris à l'échelle la plus petite. La fertilité du sol est altérée ; les animaux sont contaminés par contact, inhalation de poussières métalliques, ingestion d'eau et d'aliments... Les polluants métalliques se propagent à travers la chaîne alimentaire.

Préserver la qualité de l'eau, des sols et de l'air est devenue une priorité. Il y a donc une réelle nécessité à développer des technologies inventives et efficaces de restauration des sites, zones et écosystèmes pollués et dégradés.

La phytoremédiation est une technologie destinée à la résolution de problèmes environnementaux générés par les

ETM. Compte tenu de leur phytotoxicité, les sols métallifères exercent une forte pression de sélection et génèrent des habitats particuliers pour les espèces végétales et les micro-organismes associés. Il en résulte une ressource biologique unique : les métalrophytes [1]. Ces métalrophytes sont définis comme étant capables de tolérer des concentrations en ETM, de survivre et de se reproduire sur de tels sites [2].

Les procédés de phytoremédiation les plus connus sont :

- la *phytoextraction* : les polluants sont extraits par les plantes et stockés dans leurs tissus (feuilles ou racines) ;
- la *phytostabilisation* : elle consiste à recouvrir les sols par des espèces végétales capables d'immobiliser la pollution ;
- la *rhizofiltration* : le procédé de phytoextraction s'effectue en milieu aquatique au niveau de la rhizosphère.

La phytoremédiation est une des rares solutions intéressantes de réhabilitation durable des sols dégradés ou contaminés par les ETM. Les phytotechnologies les plus étudiées sont la phytostabilisation et la phytoextraction [3-4].

Les expériences antérieures ont montré que la phytostabilisation permettait d'immobiliser les contaminants et contribuait à la croissance de la végétation sur des zones hostiles.

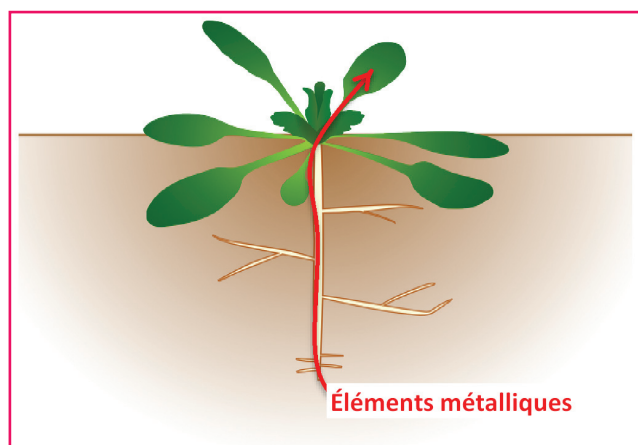


Figure 1 - Représentation de la phytoextraction.

En revanche, elle favorise l'apparition spontanée de végétaux qui deviennent parfois capables d'accumuler les ETM. Ainsi, l'évolution dans le temps des parcelles revégétalisées pose le délicat problème de la maîtrise des risques dans la durée.

La phytoextraction (figure 1) est une écotechnologie de dépollution partielle des sols et des sédiments par accumulation des ETM dans les parties aériennes des végétaux hyperaccumulateurs (par exemple *A. murale*, *N. caerulea* ou *G. pruinosa*). Des études récentes d'évaluation des performances adaptatives de ces végétaux, ont mis en évidence la présence d'espèces hyperaccumulatrices de type légumineuses renforçant l'intérêt de la phytoextraction dans les programmes de restauration écologique [5-6].

Cependant, son développement reste limité par absence de valorisation de la biomasse contaminée. Sans débouché crédible, les parties aériennes des plantes hyperaccumulatrices sont considérées comme des déchets contaminés. L'essor de la phytoextraction est entièrement lié à la valorisation de la biomasse générée.

Le Laboratoire de chimie bio-inspirée et d'innovations écologiques (ChimEco) a récemment proposé l'écocatalyse comme une valorisation inédite de la phytoextraction et de la rhizofiltration. Les déchets végétaux générés sont valorisés à travers un concept innovant de recyclage écologique. L'écocatalyse consiste à transformer les espèces métalliques d'origine végétale en réactifs et catalyseurs de réactions chimiques (figure 2) [7-12].

L'écocatalyse a créé un changement de paradigme : la biomasse issue de la phytoextraction n'est plus un déchet contaminé mais un système naturel de restauration qui possède une haute valeur ajoutée. Cette biomasse constitue un réservoir naturel de métaux de transition précieux en synthèse organique. En d'autres termes, des déchets sont devenus des objets chimiques utiles, innovants et motivants. Cette combinaison inhabituelle et indissociable de l'environnement, de l'écologie et de la chimie a fait émerger un nouvel axe de recherche à l'interface de la chimie verte et de l'ingénierie écologique [13-21]. Cette approche globale de l'écologie scientifique débouche aujourd'hui sur l'élaboration d'une nouvelle filière verte à économie circulaire (figure 3).

Ainsi, la restauration de sites miniers impactés par la pollution métallique et la valorisation chimique des phytotechnologies développées par écocatalyse permettent de concilier écologie, technologie et économie. Les activités économiques ne se traduisent pas en coûts environnementaux, mais en bénéfices, capables de soutenir les efforts de remédiation.

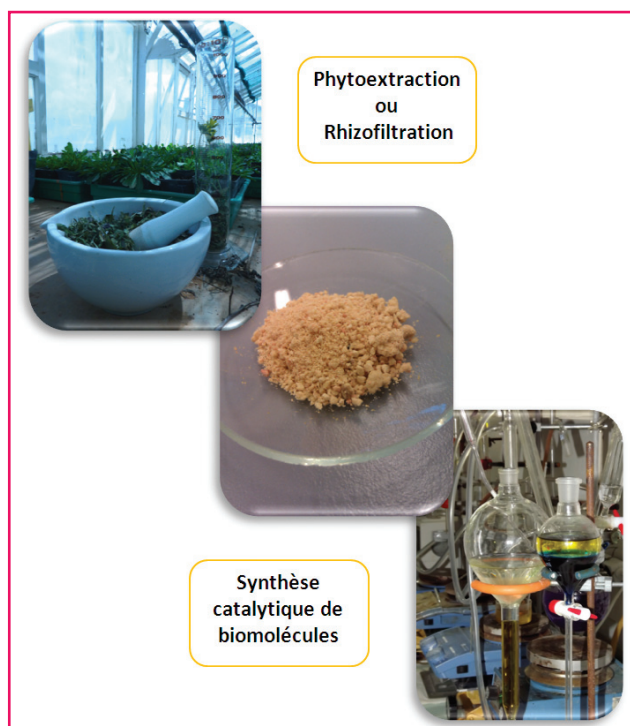


Figure 2 - Écologie et chimie bio-inspirées : un gage de durabilité.

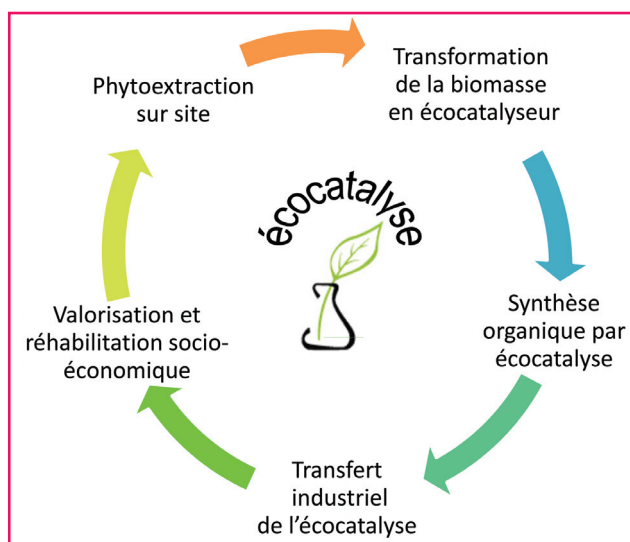


Figure 3 - Une filière verte à économie circulaire.

Les recherches développées par le laboratoire consistent à démontrer comment une innovation de rupture en chimie écologique, l'écocatalyse, a réussi à stimuler et faire progresser le domaine de la phytoextraction (et de la rhizofiltration) des sites dégradés par les activités industrielles et à mieux cerner les conditions sociales, environnementales et économiques du développement durable.

Une nouvelle approche de réhabilitation multi-site et multi-échelle par phytoextraction

L'innovation écologique étudiée est une approche intégrée et interdisciplinaire de la phytoremédiation qui s'appuie sur des connaissances fondamentales en écologie végétale et microbienne, mais aussi en chimie écologique et environnementale. Les fils conducteurs sont l'amélioration de la

qualité environnementale et écologique des sites et une gestion réfléchie des risques associés en apportant les moyens de les maîtriser dans la durée.

Les recherches développées sont le fruit de la collaboration de laboratoires de recherche publique (Laboratoire de chimie bio-inspirée et innovations écologiques, FRE CNRS/ Université de Montpellier 3673), semi-publique (Institut agronomique néo-calédonien) et de sociétés privées (Société Le Nickel, KNS, Belgarena) qui ont choisi de conjuguer leurs compétences propres, afin de développer un programme inédit de valorisation chimique des déchets contaminés adaptable à la variabilité et à la multiplicité des conditions édaphiques (propriétés physico-chimiques du sol) et climatiques des sites industriels dégradés (métropole, Nouvelle-Calédonie, Belgique...).

Les travaux réalisés se décomposent en différents sites d'étude où l'origine des déchets métalliques et les attentes des populations concernées en matière environnementale et économique sont très différentes, mais où les phénomènes d'adaptation naturelle de certains végétaux et micro-organismes associés sont communs.

Les résultats de ces recherches ont permis d'atteindre deux grands objectifs :

- Lever les verrous de la phytoextraction à grande échelle, à l'aide de plantes hyperaccumulatrices de zinc, manganèse et nickel endémiques, dans un esprit de restauration écologique durable, sur sites miniers et avec la collaboration des opérateurs miniers (exemple : Société Le Nickel du groupe ERAMET) ;
- Prouver la très bonne convergence entre réhabilitation des sites miniers et valorisation chimique [22-24] ; l'exemple de la réhabilitation des sites miniers néo-calédoniens est typique. Pour la première fois, il a été possible de développer conjointement la phytoextraction du nickel et du manganèse sur un même site. Les suivis réguliers des différents sites réhabilités montrent une très bonne dynamique de croissance des différents plants installés (figure 4). La phytoextraction du manganèse est une démarche nouvelle et prometteuse ; elle permet de conjuguer deux paramètres importants : l'introduction

d'espèces pionnières et durables compatibles avec les objectifs de l'écocatalyse. Les récoltes destinées à l'écocatalyse ne sont pas destructives et ne concernent que les vieilles feuilles (*Grevillea meisneri*), voire même les litières (*Grevillea exul* et *Geissois pruinosa*). Il s'agit d'une opportunité unique de valorisation des efforts de phytoextraction par l'introduction d'espèces pionnières largement utilisées en première étape de réhabilitation, quelle que soit la technique retenue.

Les objectifs de remédiation des sites dégradés ou contaminés par les activités minières sont à déployer sur le long terme. L'état des sites, la planification raisonnée et durable des opérations, la croissance des plants sur des sols meurtris, le respect de la biodiversité locale, le suivi des transplantations, la vitesse d'accumulation en témoignent. Dans un tel contexte, il est évident qu'une valorisation économique de la remédiation est indispensable pour soutenir de tels efforts dans la durée. Il s'agit d'un « **gage de durabilité** » et donc de réussite.

De la phytoextraction à la chimie verte et vice versa via l'écocatalyse

Les objectifs de valorisation de la phytoextraction par écocatalyse se démarquent clairement des rares essais de valorisation précédemment décrits dans la littérature. Le procédé de chimie verte proposé repose sur des bases chimiques particulièrement adaptées aux nouvelles orientations de l'industrie chimique, celles de la catalyse métallique (figure 5). Cette démarche est inédite.

La catalyse en chimie organique est un exemple démonstratif de chimie durable en ce sens où elle peut devenir le moteur d'une industrie chimique nouvelle. Peu consommatrice en matière première métallique, elle est adaptée au procédé proposé, car elle ne nécessite pas de gros rendements de phytoextraction ; 1 à 5 % en espèces métalliques MX_n sont généralement suffisants pour catalyser une réaction de synthèse. Si le catalyseur est supporté sur un solide, les espèces métalliques deviennent recyclables et utilisables en continu.



Figure 4 - Des résultats encourageants à étendre sur le territoire calédonien.

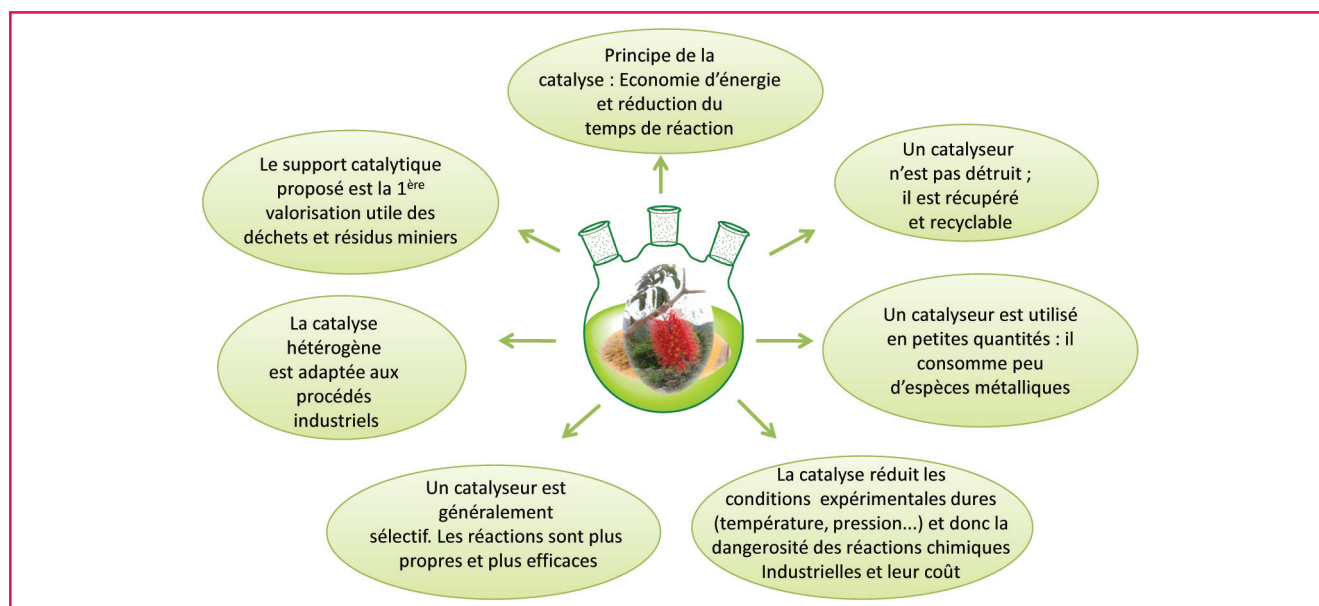


Figure 5 - Les avantages de la catalyse.

Les espèces métallophytes possèdent nécessairement une composition polymétallique. En effet, la phytoextraction concentre un type d'ETM qui se trouve en mélange avec d'autres cations métalliques présents, d'origine physiologique. L'étude de la catalyse polymétallique à partir des métallophytes a montré que la présence de plusieurs cations métalliques ne remettait pas en cause l'activité du catalyseur. Au contraire, ils conduisent à un gain de stabilité et d'activité catalytique ; ces résultats sont en accord avec des essais décrits dans la littérature où des mélanges reconstitués en espèces métalliques classiques conduisent aux mêmes observations. Dans notre cas, le mélange est naturel et unique. La purification des systèmes catalytiques proposés est ainsi inutile pour un grand nombre d'applications.

Enfin, de légères variations de composition ne nuisent pas au bon déroulement des réactions de chimie. Il s'agit d'un système souple et relativement peu exigeant.

Les conditions d'utilisation des ETM extraits des plantes métallophytes dans un procédé de type écocatalyse respectent donc les contraintes de la compétitivité économique.

Enfin, la stratégie de valorisation proposée s'inscrit dans les ambitions stratégiques définies par la Commission Innovation 2030 et pouvant constituer des piliers du développement futur de la France :

- le recyclage des métaux : projets permettant de rendre viable et efficace le recyclage des métaux ;
- la chimie du végétal : projets de chimie du végétal visant à développer de nouveaux matériaux.

Un projet qui s'inscrit dans une chimie durable et nouvelle

Le concept de chimie verte (exprimé à travers le réseau international GSCN), une vision plus globale et élargie à la chimie durable, la réglementation chimique européenne REACH, le rapport du MEDDEM paru le 23 mars 2010 et plaçant la chimie verte comme une des filières vertes d'avenir, l'élaboration d'un grand scénario de chimie écologique et durable par le ministère de l'Industrie nipponne (le METI), sont les témoins d'une discipline en pleine mutation. Au cours de l'année 2011, déclarée « Année internationale de la chimie », la communauté scientifique a démontré qu'elle possédait les

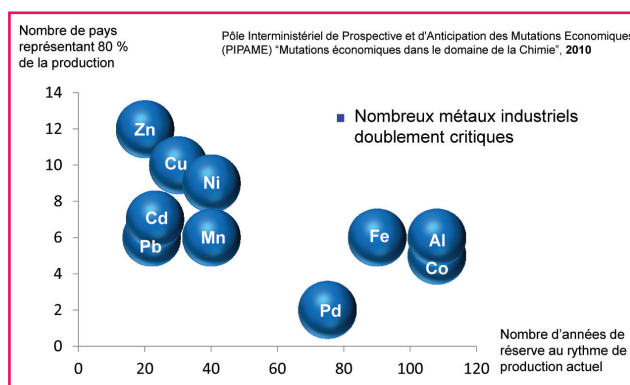


Figure 6 - Quelques données illustratives de l'épuisement mondial des ressources minérales.

outils et la volonté de contribuer efficacement aux grands problèmes axés sur l'environnement, l'énergie, l'épuisement des ressources et la qualité de vie. Elle se propose notamment de contribuer efficacement à la réduction des déchets en développant des technologies vertes innovantes de réutilisation durable, réduction des quantités, remplacement et diversification des matières premières de la discipline. Un des piliers du concept de chimie verte est l'utilisation de systèmes catalytiques en remplacement de réactifs stœchiométriques. Un catalyseur de type non enzymatique est souvent un métal de transition noble ou primaire, une terre rare, un oxyde (simple ou mixte comme les zéolites). En février 2010, le Pôle interministériel de prospective et d'anticipation des mutations économiques a publié un rapport inquiétant sur la criticité de nombreuses ressources minérales (figure 6) ; de nombreux métaux de transition et terres rares en font partie.

Ces écrits ont été confirmés par le COMES (Comité pour les minéraux stratégiques), la FEDERATION Minerals, les conférences « Matières premières critiques pour l'Union européenne », « Recyclage des matières premières et matériaux » qui se sont tenues successivement à Berlin en 2010 et 2012. À l'automne 2011, la revue *Géoeconomie* a fait paraître un ouvrage encore plus alarmant concernant la « ruée sur les minerais stratégiques » qui pose une réalité périlleuse pour les nations occidentales, celle de l'approvisionnement des

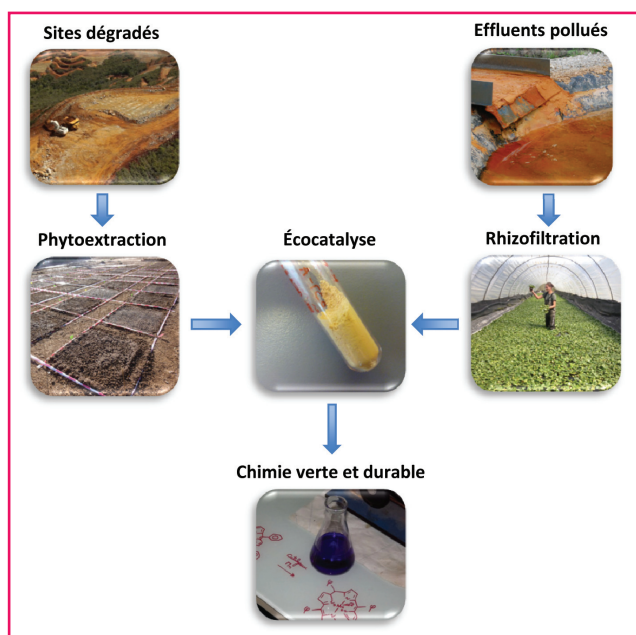


Figure 7 - Principe de l'écocatalyse.

minéraux. L'accès aux minéraux stratégiques et primaires est devenu crucial au point de vue de l'épuisement des ressources, mais aussi parce qu'ils sont détenus par un faible nombre de pays, par ailleurs politiquement instables. Situés en amont des valeurs industrielles, les éléments métalliques tels que Rh, Pd, Pt, Ni, Zn, Cu, Cr, Mn, Co, etc., sont essentiels à de nombreuses transformations chimiques. Les domaines de la chimie organique industrielle, de la pétrochimie, de l'agrochimie, des polymères, des plastiques, des textiles, des colorants, des peintures, des cosmétiques et parfums et des médicaments sont concernés.

Face à l'encerclement par certains pays et leurs politiques de contrôle et de manipulation des prix des matières premières industrielles, la France doit relever un défi majeur basé sur le développement de la compétence et de l'innovation.

Qu'est-ce que l'écocatalyse ?

L'écocatalyse est le point de départ d'une nouvelle technologie de recyclage de ressources minérales, où les déchets végétaux générés sont considérés comme des réservoirs naturels de métaux de transition. Tirant parti de la capacité adaptative remarquable de certaines espèces végétales à hyperaccumuler les cations tels que Zn^{2+} , Ni^{2+} ,

Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} ..., le concept de l'écocatalyse repose sur l'utilisation inédite des espèces métalliques d'origine végétale comme réactifs et catalyseurs de réactions chimiques organiques (figure 7), qui permet la préparation de biomolécules selon une approche bio-inspirée.

La réactivité inhabituelle des écocatalyseurs est créée par des interactions métal-anion générées lors de l'attaque acide directe (acide minéral ou organique) des espèces métalliques brutes (oxydes/phosphates/sulfates) obtenues après un traitement thermique des plantes métallobytes sous atmosphère contrôlée (figure 8).

L'écocatalyse s'inscrit dans une démarche écoresponsable [13-21] :

- chaque expérience de phytoextraction utilise exclusivement des plantes indigènes et respecte scrupuleusement la biodiversité locale ;
- le procédé de valorisation s'inscrit dans une démarche réfléchie et écoresponsable ;
- il n'y a pas de réduction du degré d'oxydation du cation métallique ni de purification du catalyseur polymétallique généré. Au contraire, la présence de toutes les espèces cationiques est utile et apporte des effets de synergie inédits entre espèces. Le procédé de valorisation est ainsi peu coûteux et bénéfique d'un point environnemental ;
- la méthodologie ne requiert pas de grandes quantités de « métallobytes », puisqu'elle est basée sur les principes de la catalyse ;
- les marchés ciblés ne sont pas ceux d'une production de masse et ne prétendent pas rentrer en concurrence avec la métallurgie ou les catalyseurs qui en dérivent. L'écocatalyse est basée sur un nouveau marché important de la « chimie verte », qui utilise les catalyseurs « acides de Lewis de nouvelle génération », « oxydants verts », « réducteurs verts », « agents de couplage » en synthèse organique. Les objectifs sont ceux de la résolution de problèmes de synthèse délicats, de la recherche de substituts aux oxydants interdits par REACH et des synthèses bio-inspirées innovantes capables de réduire l'impact environnemental des procédés mis en œuvre.

La première génération de catalyseurs chimiques dérive des parties aériennes des plantes terrestres et hyperaccumulatrices de zinc, nickel, manganèse et cuivre. Ils sont appelés écocatalyseurs, afin de rappeler leur origine écologique. Une particularité cruciale de ces catalyseurs écologiques est leur composition plurimétallique résultant de la combinaison d'éléments de transition à des concentrations élevées (e.g. Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} ou Cu^{2+}) avec des éléments classiques généralement nécessaires au développement des plantes (e.g. Na^{1+} , K^{1+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+}) (figure 9).

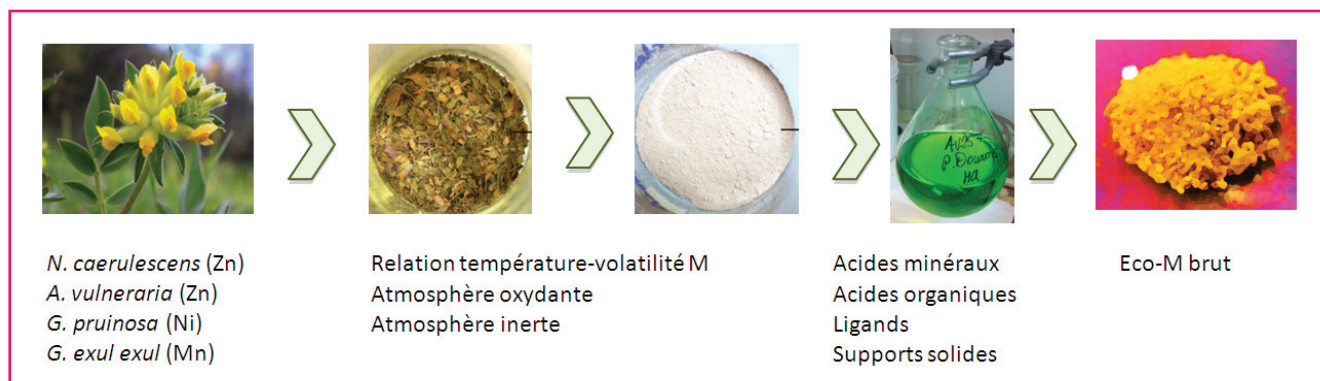


Figure 8 - Principe général de préparation d'un écocatalyseur Eco-M.

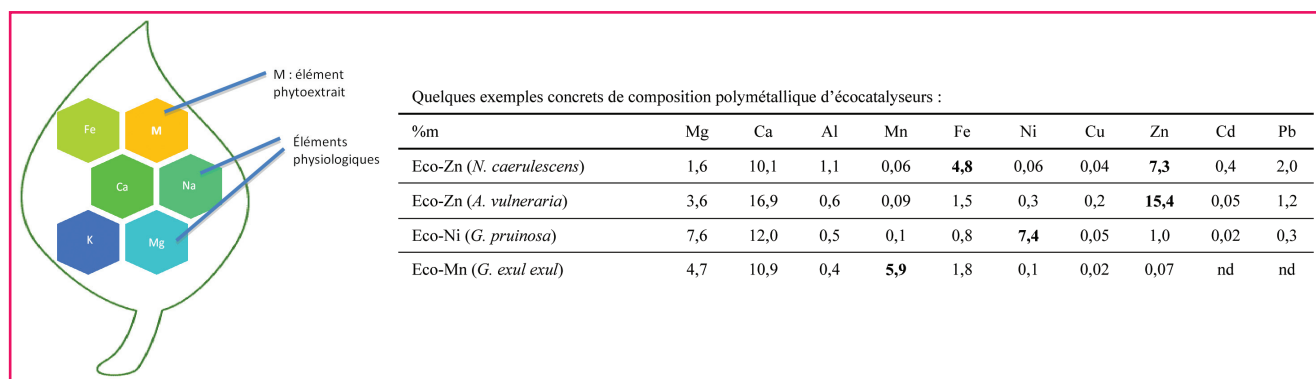


Figure 9 - Caractère polymétallique d'un écocatalyseur.

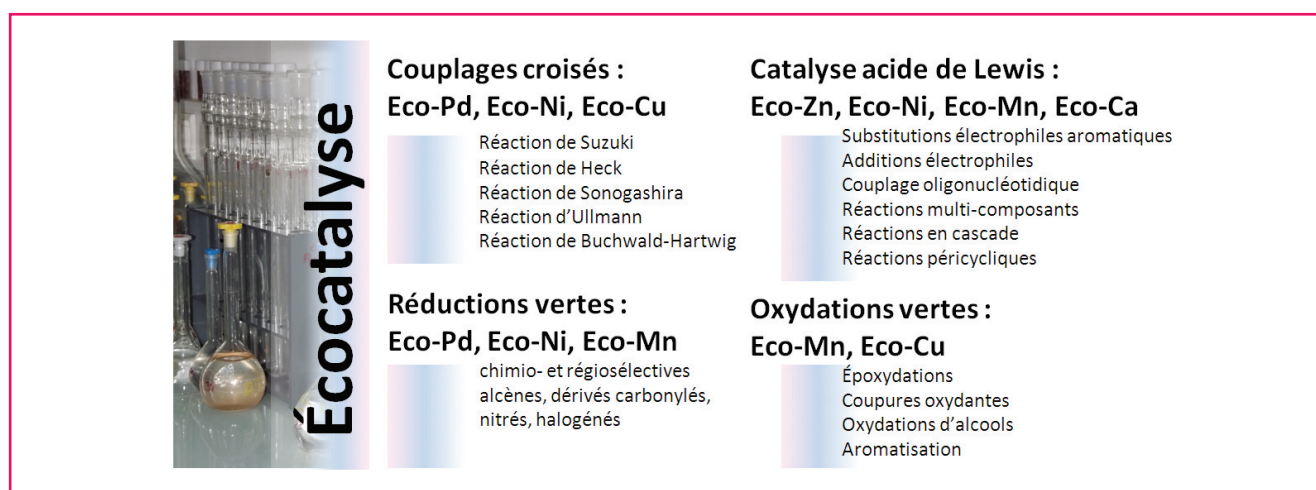


Figure 10 - Réactions revisitées avec les écocatalyseurs.

La présence simultanée d'une combinaison de sites actifs bien-définis résulte de cette variété d'espèces métalliques. Dès lors, des séquences d'étapes réactionnelles originales permettent d'aboutir à des sélectivités uniques. En effet, un catalyseur classique pourrait se limiter à influencer seulement certaines des étapes du processus réactionnel, limitant ainsi les opportunités en synthèse organique. Ici, la richesse des différentes interactions entre les espèces présentes conduit à des interactions métal/substrats inhabituelles en solution, grâce à la présence de différents sites métalliques aux propriétés complémentaires. Dans ce contexte, les réactions multicomposants et en cascade conduisent à d'excellents résultats.

D'une façon plus générale, les résultats ont montré que les écocatalyseurs pouvaient présenter des performances très supérieures aux catalyseurs homogènes et hétérogènes classiques en termes d'activité et de sélectivité. Les systèmes polymétalliques obtenus à partir de la biomasse produite par phytoextraction sont originaux : degrés d'oxydation originaux tels que Ni(III) [19], nouvelles espèces chimiques associées (CaMgCl₆, MgP₄O₁₁), effets de synergie, architecture et morphologie intéressantes (nanoparticules stables de 10-20 nm, stabilisées sur la matrice minérale d'origine végétale) et performants (activité, chimio- et stéréosélectivité supérieures aux catalyseurs classiques dans un certain nombre de réactions présentées dans la figure 10 et à travers les exemples qui suivent.

Aujourd'hui, ce programme de chimie écologique n'est plus une simple valorisation des technologies de remédiation.

Les extraits multimétalliques obtenus offrent une opportunité unique d'exploitation de la catalyse coopérative dans laquelle la synergie et la sélectivité sont prometteuses.

Ce travail original a été validé par une série de brevets et articles scientifiques pertinents des domaines précités [13-21]. Les possibilités synthétiques des écocatalyseurs dépassent largement le cadre de ce qui avait été prévu initialement. De nombreux mécanismes de la synthèse organique ont été revisités selon le principe de l'écocatalyse. Plus de 3 500 biomolécules ont pu être préparées avec succès.

Les écocatalyseurs peuvent servir de catalyseurs hétérogènes dans des transformations synthétiques permettant l'accès à des molécules ayant une haute valeur ajoutée pour la chimie fine et industrielle. Elles peuvent être mises à profit dans la synthèse de molécules complexes à l'impact industriel et sociétal important : médicaments à bas coût (agents antimétaboliques, antiviraux, antipaludiques) et oligomères d'intérêt biologique (ADN et ARN coiffés), hétérocycles aromatiques hautement fonctionnalisés (2H-chromènes, benzodiazépines, cannabinoïdes, pyrazoles, thiopyrimidones, oligothiophènes), structures chirales (mimes glucidiques, acides aminés glucidiques, furanes et pyrroles multifonctionnels), valorisation des déchets végétaux (cellulose, lignine, plate-forme phénolique), intermédiaires-clés de procédés chimiques industriels variés dans le domaine agroalimentaire et phytosanitaire, matériaux optoélectroniques, arômes, cosmétiques et ingrédients ayant le label « naturel » (figure 11).

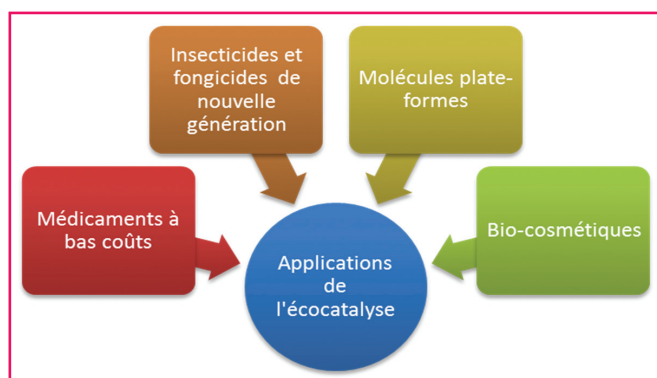


Figure 11 - Des cibles et applications motivantes pour l'écocatalyse.

Quelques exemples concrets des performances de l'écocatalyse

Une nouvelle approche de la chimie pharmaceutique : de *Psychotria douarrei* au monastrol

La supériorité de l'écocatalyse pour la synthèse organique semble découler de la possibilité de sélectionner précisément l'interaction métal-substrat grâce à la présence de

différents sites métalliques aux propriétés complémentaires. Dans ce contexte, les réactions domino ou multicomposants, telles que la réaction de Biginelli, sont d'excellents modèles d'études.

L'exemple choisi est la synthèse du monastrol, un hétérocycle intéressant pour ses propriétés antimitotiques. Il est en effet capable de bloquer la migration des chromosomes vers les pôles cellulaires lors de la mitose.

La préparation du monastrol nécessite l'activation successive de sites basiques durs et mous pour construire l'hétérocycle final. Une modélisation de la réactivité globale des différents écocatalyseurs préparés a été réalisée en fonction du degré moyen de dureté selon la théorie HSAB de Pearson, de la composition minérale globale et de l'acidité de Lewis par IR-ATR, à l'aide de réactions modèles et d'études théoriques. Les résultats montrent que les Eco-Ni(II) ont une structure particulièrement bien adaptée au mécanisme de construction du monastrol, alliée à une réactivité exceptionnelle et supérieure à NiCl_2 (figure 12).

Cette combinaison d'acidité de Lewis dure et molle a été mise à profit dans diverses réactions multi-centres telles que le couplage oligonucléotidique d'ADN et ARN coiffés. En collaboration avec une équipe de l'IBMM de Montpellier (J.-J. Vasseur et F. Debart), il a été montré l'intérêt des Eco-Ni et Eco-Zn dans ce type de réactions complexes. Quelques exemples sont illustrés dans le tableau I.

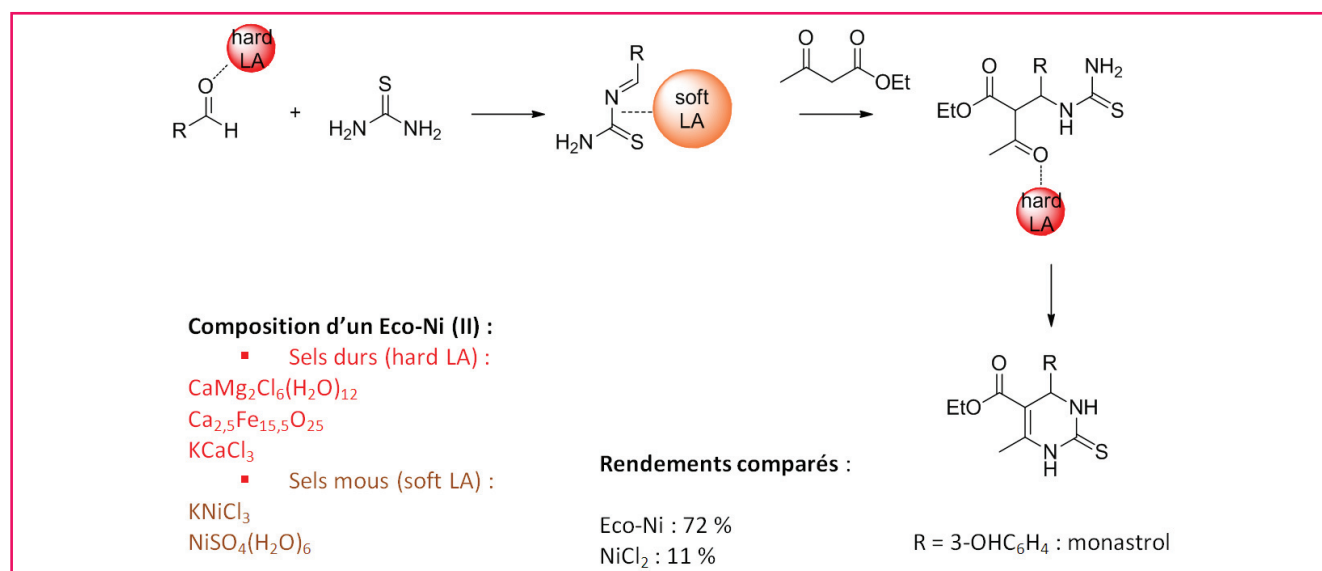


Figure 12 - L'ambivalence d'un Eco-Ni selon la théorie HSAB est utile dans une réaction multicomposants.

Tableau I.			
Hypothèse mécanistique multi-centres favorable à l'écocatalyse	5'-séquence-3' synthétisée	Rendements comparés du couplage (%)	
	GpppT ₆	ZnCl ₂ : 55	Eco-Zn : 66
		NiCl ₂ : 26	Eco-Ni : 56
	GpppA _{OMe} GUUGUUAGUCUUACUGGA	ZnCl ₂ : 43	Eco-Zn : 46
		NiCl ₂ : 0	Eco-Ni : 34

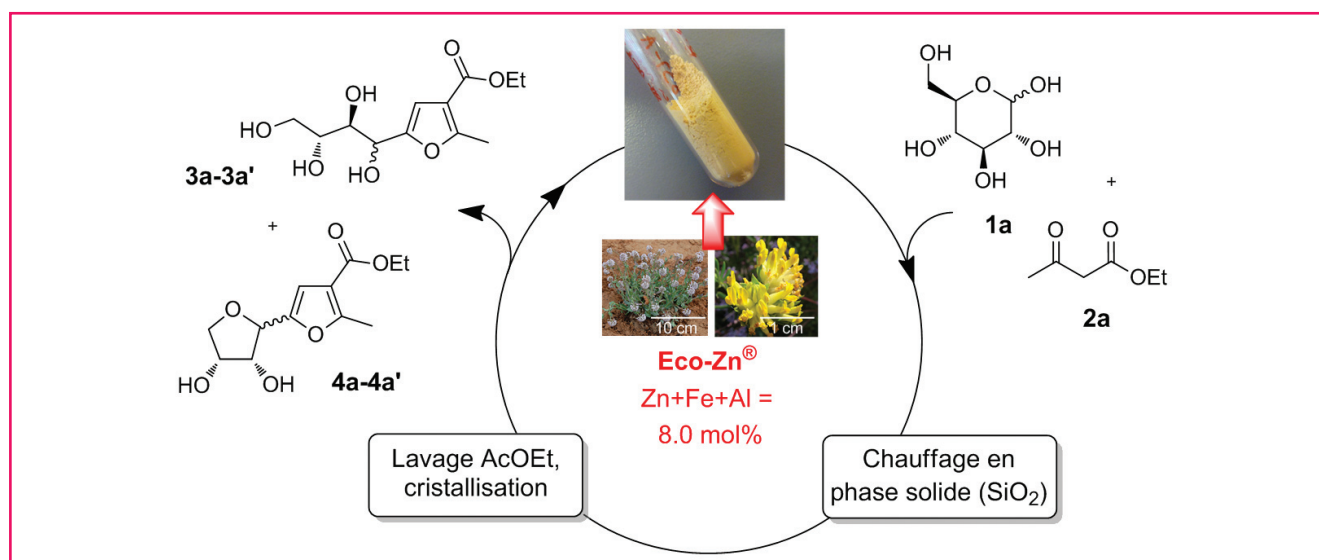


Figure 13 - La réaction de Garcia Gonzalez revisitée par les Eco-Zn.

Une valorisation inédite des déchets celluloseux

L'industrie agroalimentaire produit des centaines de millions de tonnes de déchets celluloseux dans le monde chaque année. En tant que polymères de glucides simples, la cellulose et les hémicelluloses sont déjà valorisées par des procédés de transformation en furfural ou 5-hydroxyméthyl-furfural, utilisés comme molécules plates-formes par l'industrie chimique. Une littérature très abondante existe sur ce sujet et des procédés industriels sont déjà effectifs.

À l'inverse, une autre réaction de valorisation du glucose pouvant dériver de la cellulose semble avoir fait l'objet de peu d'études depuis sa découverte par Garcia Gonzalez dans les années 1950. Celle-ci consiste en une réaction domino impliquant un aldose et un composé β -dicarboxylé, pour aboutir à la formation d'un furane hautement fonctionnalisé (figure 13).

Il s'agit d'une réaction particulièrement verte, puisque le produit est formé avec une économie d'atomes quasi totale, avec pour seuls sous-produits la formation de molécules d'eau. Par ailleurs, selon les conditions originales, la réaction a lieu dans un solvant particulièrement écoresponsable, un mélange éthanol/eau ou sans solvant [16].

Des solutions de substitution pour les réductions vertes

Le domaine des réductions fait partie des secteurs de la chimie qui exige une innovation rapide et concrète pour répondre aux principes de la chimie verte et aux exigences de REACH. L'industrie chimique doit développer de nouvelles méthodologies dans les réactions de réductions, afin de :

- supprimer les risques industriels (inflammabilité, toxicité, pression élevée, explosion, sous-produits polluants) des réducteurs classiques tels que $\text{LiAlH}_4/\text{THF}$, $\text{NaBH}_4/\text{H}_2\text{O}-\text{ROH}$, Na/ROH , $\text{H}_2/\text{Pd} - \text{H}_2/\text{Ru}...$, boranes/THF, $\text{Bu}_3\text{SnH}/\text{ROH}...$;
- remplacer les méthodes stœchiométriques par des processus catalytiques ;
- minimiser les déchets ;
- contourner le problème des métaux stratégiques (Pd, Ru, Rh, Pt, Ir...).

Dans ce contexte, des recherches sont nécessaires pour développer des systèmes réducteurs performants, sans

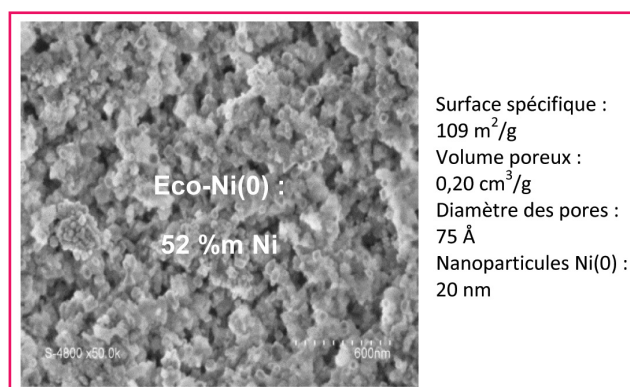


Figure 14 - Morphologie d'un Eco-Ni(0).

danger et disponibles. Divers écocatalyseurs à base de manganèse et nickel se sont montrés performants dans ces réactions.

Les Eco-Ni(0) constituent des réducteurs efficaces, totalement biosourcés et dont la morphologie est avantageuse (figure 14). Utilisés dans l'isopropanol comme donneur d'hydrogène, ils sont parfaitement sélectifs de la fonction carbonyle. La réduction contrôlée du citral en géraniol illustre l'intérêt de ce réducteur, qui peut avantageusement être comparée aux hydrogénations catalysées par les métaux nobles (figure 15).

Une approche biomimétique basée sur l'utilisation d'esters de Hantzsch (HEH), comme analogues du NADPH, permet l'aminoréduction de dérivés carbonyles catalysée par les Eco-Mn (figure 16). Il est à remarquer que la réaction est efficace avec des cétones. Elle constitue une bonne méthode d'accès à des dérivés antifongiques.

L'action successive de deux écocatalyseurs illustre le potentiel synthétique des écocatalyseurs. Ainsi par exemple, il est possible d'allonger le squelette carboné d'un aldéhyde naturel par la séquence aldolisation/crotonisation, puis d'induire la formation de la β -ionone par un Eco-Zn avec de très bons rendements. Cette stratégie est le point de départ de nombreuses synthèses de la vitamine A (figure 17).

Le caractère polymétallique des écocatalyseurs est également un atout pour les réactions en cascade. Ainsi par exemple, la construction d'insecticides de type 2H-chromènes est

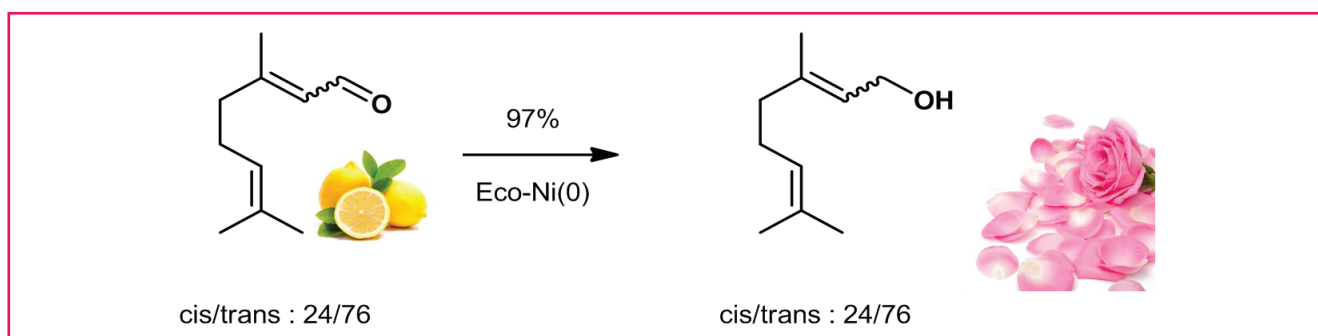


Figure 15 - Réduction contrôlée du citral en géranol.

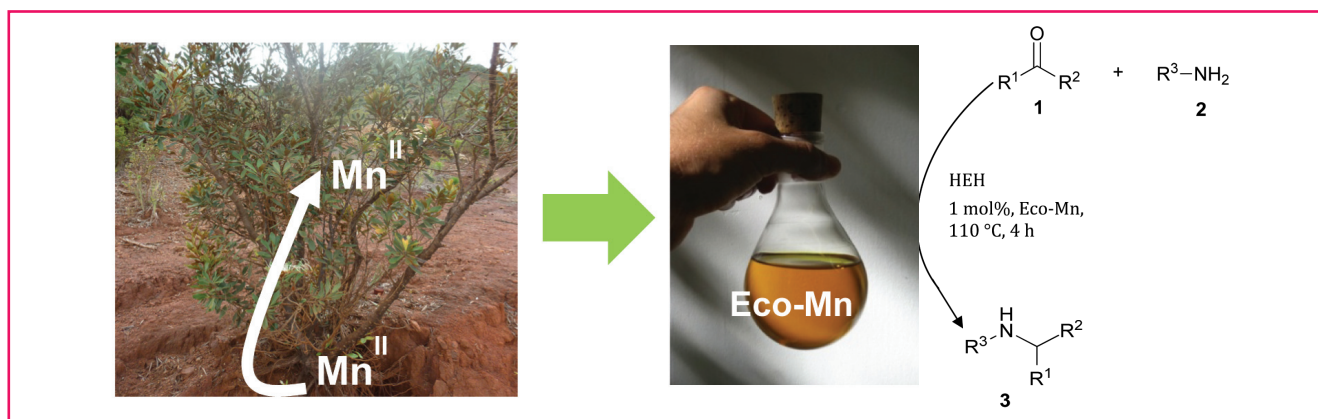
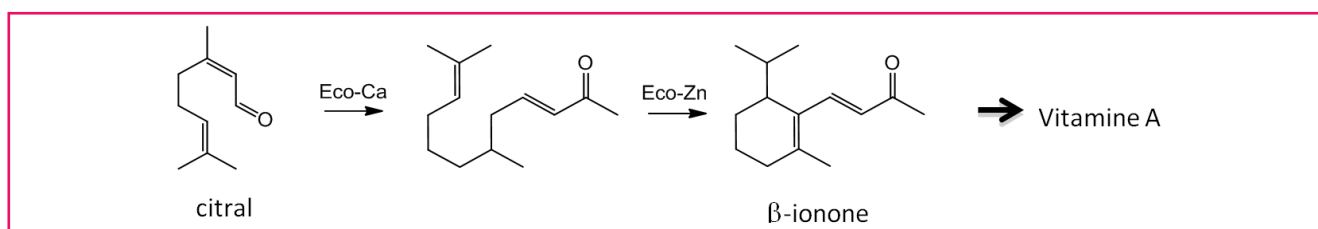


Figure 16 - Aminoréduction de dérivés carbonyles bio-inspirée.

Figure 17 - Synthèse écocatalysée de la β -ionone.

possible par écocatalyse. L'enchaînement addition/déshydratation/oxo 6π électrocyclisation est efficacement catalysé par les Eco-Zn. Il s'agit d'une synthèse verte d'insecticides bio-inspirés qui possèdent la structure des molécules de défense émises par les végétaux pour se protéger des insectes (figure 18).

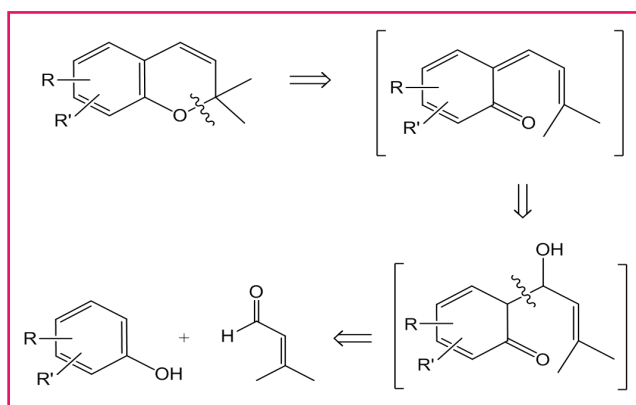


Figure 18 - Rétrosynthèse d'insecticides bio-inspirés construits selon une cascade réactionnelle écocatalysée.

Ces résultats pionniers ont révélé le potentiel extraordinaire des catalyseurs dérivés des plantes hyperaccumulatrices d'ETM développées en phytoextraction. Les matériaux catalytiques dérivés de ressources minérales primaires (Zn, Ni, Mn, Cu) ont fait la preuve de leur intérêt. Aujourd'hui, le laboratoire ChimEco étend le concept aux éléments métalliques stratégiques (Pd, Ru, Rh, Pt). Les premiers résultats obtenus avec le palladium illustrent l'intérêt de la démarche.

Le palladium biosourcé, une solution stratégique au carrefour de l'innovation et de la performance

Dans le domaine de la chimie catalytique, le palladium présente un intérêt croissant et majeur. Capable de catalyser de multiples transformations réactionnelles (réductions, oxydations, isomérisations, formations de liaisons C-C et C-hétéroatomes, etc.), le palladium est devenu un outil de synthèse extrêmement puissant [25]. Les applications industrielles augmentent rapidement. Cependant, la concentration géologique de la ressource minérale sur deux seuls pays ainsi qu'un contexte géopolitique fragile et complexe confèrent au palladium (et plus généralement aux platinoïdes) un intérêt stratégique pour l'industrie chimique occidentale.

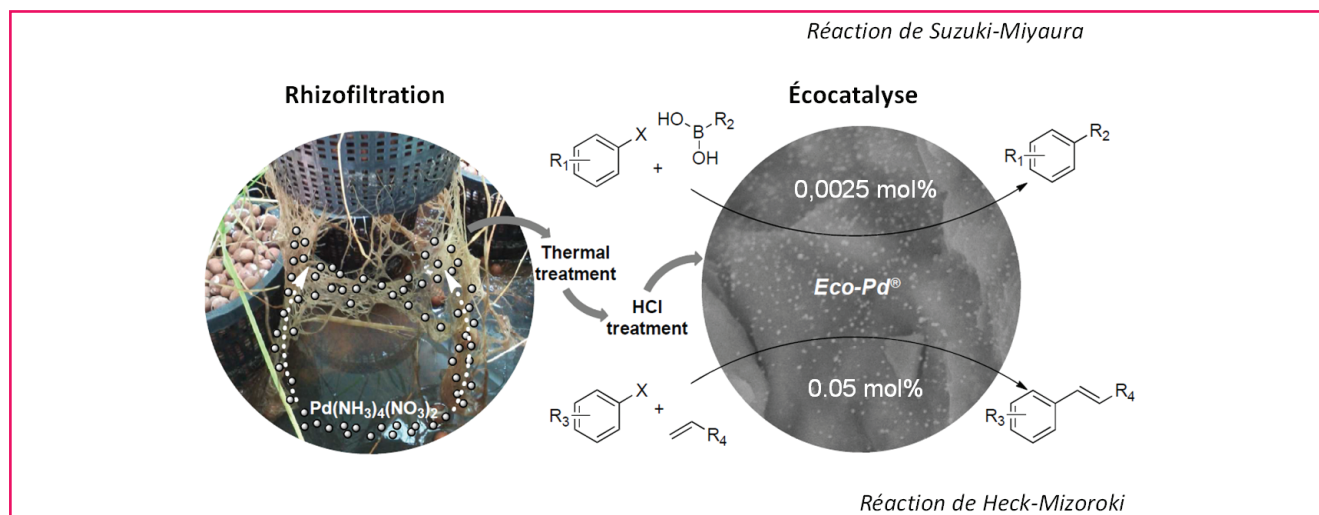


Figure 19 - Les Eco-Pd : des catalyseurs biosourcés et performants en réaction de couplage.

Ce problème explique la nécessité de mettre en place des stratégies innovantes de recyclage, attractives d'un point de vue économique et environnemental.

Dans un tel contexte, le laboratoire ChimEco a récemment développé l'accès à de nouveaux matériaux palladiés issus de la rhizofiltration d'effluents aqueux contaminés par des sels de palladium. Le principe général repose sur le recyclage écologique du palladium : les racines des plantes aquatiques se gorgent du palladium solubilisé sous une forme biodisponible en quelques heures [26] (figure 19). Les racines sont traitées selon un procédé breveté et transformées en Eco-Pd.

Utilisés dans des réactions de couplage de type Heck, Suzuki et Buchwald-Hartwig, les écocatalyseurs montrent une réactivité exceptionnelle avec des quantités très faibles de palladium. Leur caractérisation minérale et morphologique (surface spécifique, texture, taille des particules, distribution de taille de particules, homogénéité ou ségrégation de phases) révèle la formation de petites nanoparticules de palladium (2-4 nm), stables, non agrégées et parfaitement dispersées sur la matrice minérale d'origine végétale [27]. Aucun ligand ni additif ne sont requis.

L'éco-efficacité de ces écocatalyseurs est remarquable et constitue une solution efficace à l'épuisement des platinoïdes, avec un bénéfice environnemental motivant. Les Eco-Pd sont facilement recyclables. Les N- et O-arylations sont également très efficaces.

Conclusion

Aucune approche de cette nature n'avait été développée jusqu'en 2009, très probablement à cause de l'absence de rapprochement des disciplines concernées : la chimie organique et la phytoremédiation.

L'écocatalyse a créé un changement de paradigme : la biomasse issue de la phytoextraction ou de la rhizofiltration n'est plus un déchet contaminé mais un système naturel de restauration qui possède une haute valeur ajoutée. Cette biomasse constitue un réservoir naturel de métaux de transition précieux en synthèse organique. En d'autres termes, des déchets sont devenus des objets chimiques utiles, innovants et motivants : les écocatalyseurs. Ces derniers ne sont donc pas de simples substituts à des catalyseurs issus de la métallurgie, mais de nouveaux outils qui intègrent une triple vision : chimie, écologie, environnement.

Cette combinaison inhabituelle et indissociable des trois domaines précités a fait émerger un nouvel axe de recherche à l'interface de la chimie verte et de l'ingénierie écologique ; elle repose sur des résultats expérimentaux nombreux et rationalisés par des analyses théoriques solides, qui conduisent à l'émergence d'un nouveau type de catalyse. Cette approche globale de l'écologie scientifique débouche aujourd'hui sur l'élaboration d'une nouvelle filière verte à économie circulaire qui associe différents partenaires publics et privés aux domaines d'applications complémentaires (écologie de la restauration, industries minières et chimiques).

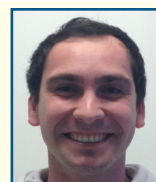
Références

- [1] Baker A.J., Ernst W.H., Van der Ent A. *et al.*, Metallophytes: the unique biological resource, its ecology and conservational status in Europe, central Africa and Latin America, in *Ecology of Industrial Pollution*, Cambridge University Press, **2010**, p. 7-40.
- [2] Van der Ent A., Baker A.J.M., Reeves R.D. *et al.*, Hyperaccumulators of metal and metalloid trace elements: facts and fiction, *Plant Soil*, **2013**, *362*, p. 319.
- [3] Mench M., Lepp N., Bert V. *et al.*, Successes and limitations of phytotechnologies at field scale: outcomes, assessment and outlook from COST Action 859, *J. Soil. Sediment.*, **2010**, *10*, p. 1039.
- [4] Bert V., Tack K., Vialletelle F. *et al.*, Prospects in biomass valorization from phytoextraction of Cd, Pb and Zn with hyperaccumulators, *Recents Progrès en Génie des Procédés*, **2009**, *98*, p. 297.
- [5] Vidal C., Chantreuil C., Berge O. *et al.*, *Mesorhizobium metallidurans* sp nov., a metal-resistant symbiont of *Anthyllis vulneraria* growing on metalliferous soil in Languedoc, France, *Int. J. Syst. Evol. Microb.*, **2009**, *59*, p. 850.
- [6] Grison C., Mazel M., Sellini A. *et al.*, The leguminous species *Anthyllis vulneraria* as a Zn-hyperaccumulator and eco-Zn catalyst resources, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2015**, *22*, p. 5667.
- [7] Grison C., Biton J., Escande V., *Ecocatalysis: A new integrated approach to scientific ecology*, ISTE Elsevier Editions Ltd, London, **2015**.
- [8] Losfeld G., Escande V., Mathieu T. *et al.*, Phytoextraction et biodégradation dynamisée : une approche interdisciplinaire inventive au service de l'environnement, *Techniques de l'ingénieur*, **2011**, IN135.
- [9] Grison C., Escande V., Olszewski K., *Ecocatalysis: A New Approach Towards Bioeconomy*, Elsevier Editions, **2015**.
- [10] Grison C., Chimie éco-inspirée : la nature, des hommes, des solutions vertes, Actes du colloque MNHN, Commissariat général du développement durable, Direction de la recherche et de l'Innovation, **2013**.
- [11] Grison C., Rebuffat S., Al-Mourabit A., *Chimie du vivant éco-inspirée, les cahiers de prospective en écologie chimique*, CNRS Éditions, **2012**.
- [12] Grison C., Rebuffat S., *Comprendre pour agir et gérer durablement*, Éditions du Cherche-Midi, **2012**.
- [13] Clavé G., Garel C., Poullain C., Renard B.L., Lange B., Shutcha M., Faucon M.P., Grison C., Ulmann reaction through ecocatalysis: insights from bioresource and synthetic potential, *RCS Advances*, **2016**, *6*, p. 59550.
- [14] Escande V., Petit E., Garoux L., Boulanger C., Grison C., Switchable alkene epoxidation/oxidative cleavage with H_2O_2 - NaHCO_3 : efficient heterogeneous catalysis derived from biosourced Eco-Mn, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2015**, *3*, p. 2704.

- [15] Escande V., Garoux L., Grison C.M., Thillier Y., Debart F., Vasseur J.J., Boulanger C., Grison C.M., Ecological catalysis and phytoextraction: symbiosis for future, *Appl. Catal. B*, **2014**, *146*, p. 279.
- [16] Escande V., Olszewski T.K., Petit E., Grison C., Biosourced polymetallic catalysts: an efficient means to synthesize underexploited platform molecules from carbohydrates, *ChemSusChem*, **2014**, *7*, p. 1915.
- [17] Escande V., Velati A., Garel C., Renard B.L., Petit E., Grison C., Phytoextracted mining wastes for ecocatalysis: Eco-Mn@, an efficient and eco-friendly plant-based catalyst for reductive amination of ketones, *Green Chemistry*, **2015**, *17*, p. 2188.
- [18] Grison C., Special issue in environmental science and pollution research (ed. invite C. Grison): combining phytoextraction and ecocatalysis: an environmental, ecological, ethic and economic opportunity, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2015**, *22*, p. 5589.
- [19] Grison C.M., Escande V., Petit E., Garoux L., Boulanger C., Grison C., *Psychotria douarrei* and *Geissois pruinosa*, novel resources for the plant-based catalytic chemistry, *RCS Advances*, **2013**, *3*, p. 22340.
- [20] Losfeld G., Vidal de la Blache P., Escande V., L'huillier L., Jaffre T., Grison C., The chemical exploitation of nickel phytoextraction: an environmental, ecologic and economic opportunity for New-Caledonia, *Chemosphere*, **2012**, *89*, p. 907.
- [21] Thillier Y., Losfeld G., Escande V., Dupouy C., Vasseur J.-J., Debart F., Grison C., Solid-phase synthesis of 5'-capped RNA with polymetallic catalysts prepared from metallophytes species, *RCS Advances*, **2013**, *3*, p. 5204.
- [22] Losfeld G., Fogliani B., L'Huillier L., Jaffre T., Grison C., Mining in New Caledonia: environmental stakes and restoration opportunities, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2015**, *22*, p. 5592.
- [23] Losfeld G., Fogliani B., L'Huillier L., Jaffre T., Grison C., Phytoextraction from mine-spoils: insights from New Caledonia, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2015**, *22*, p. 5608.
- [24] Losfeld G., Fogliani B., L'Huillier L., Grison C., Leaf-age effect: a key factor to report trace-elements hyperaccumulation by plants and design applications, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2015**, *22*, p. 5620.
- [25] Campagne J.-M., Prim D., *Les complexes de palladium en synthèse organique initiation et guide pratique - Préface de Jean-Pierre Genêt*, CNRS Éditions, **2001**.
- [26] Euzen A., Eymard L., Gaill F., *Le développement durable à découvert*, CNRS Éditions, **2013**.
- [27] Garel C., Renard B.-L., Escande V. et al., C-C bond formation strategy through ecocatalysis: insights from structural studies and synthetic potential, *Appl. Catal. A*, **2016**, *504*, p. 272.



C. Grison



A. Stanovych



P.-A. Deyris

Claude Grison (auteur correspondant) est professeur à l'Université de Montpellier et directrice du laboratoire de Chimie Bio-inspirée et Innovations écologiques (ChimEco)*. Elle est à l'origine du concept et du développement de l'écocatalyse et a notamment reçu la **Médaille de l'innovation du CNRS en 2014** pour ses travaux.

Andrii Stanovych et **Pierre-Alexandre Deyris** sont chercheurs post-doctoraux à ChimEco* et spécialistes de chimie verte.

* ChimEco, FRE 3673 CNRS/Université de Montpellier, Cap Delta, 1682 rue de la Valsière, F-34790 Grabels.
Courriel : claud.grison@cnrs.fr



L'Actualité Chimique

SCF, 28 rue Saint-Dominique, F-75007 Paris

Tél. : 01 40 46 71 64

redaction@lactualitechimique.org

www.lactualitechimique.org