

Applications des principes de la chimie durable en zone tropicale

Exemple du LIA à Madagascar

Résumé Les technologies associées à la chimie durable sont particulièrement adaptées aux conditions économiques et environnementales en zone tropicale. Madagascar possède une biomasse accessible qui est encore très peu exploitée et que le Laboratoire international associé (LIA, Université d'Antananarivo/Université Lyon 1) a choisi d'explorer. Un recensement des sous-produits de l'agroindustrie (mangues, fibres de chanvre de Maurice, noix de cajou) a été effectué et une étude systématique de leurs valorisations potentielles en chimie de spécialité réalisée. Par ailleurs, le contrôle des populations d'insectes en zone tropicale étant nécessaire pour la protection de la population et des récoltes, le biocontrôle comme alternative aux insecticides contre les moustiques vecteurs de maladies infectieuses a été étudié, ainsi que la recherche de molécules répulsives ou attractantes pouvant être utilisées comme moyen de contrôle des populations de moustiques avec de faibles impacts écologiques.

Mots-clés Chimie durable, déchets, biomasse, attractants, répulsifs, biocontrôle, moustiques.

Abstract **Applications of the principles of sustainable chemistry in tropical zone: example of LIA in Madagascar**
The technologies generally associated with sustainable chemistry are particularly adapted to the economic and environmental conditions in tropical zones. Madagascar has an available biomass that is still under-exploited and that the LIA (University of Antananarivo/University Lyon 1) has chosen to explore. This article presents a study on the by-products of agribusiness (mangoes, hemp fibers from Mauritius, cashew nuts) and their potential applications in specialty chemistry. In addition, the control of insect populations in the tropics being necessary for the protection of the population and crops, biocontrol as an alternative to insecticides and the search for repulsive or attractant molecules in order to control the mosquitoes population and behavior with little ecological impacts have been also studied.

Keywords Sustainable chemistry, waste, biomass, attractants, repellents, biocontrol, mosquitoes.

Opportunités en zone tropicale

La zone tropicale, et plus particulièrement l'Afrique, possède un fort potentiel de développement, et derrière l'Asie, l'Afrique subsaharienne montre déjà une croissance économique significativement plus élevée que celle du reste du monde. Les concepts et les méthodes issus de ce qu'il est convenu d'appeler la « chimie verte », « chimie durable » ou « chimie écologique » semblent être particulièrement adaptés aux développements industriels de ces pays. Les évolutions de la chimie de synthèse impliquent d'une part, l'utilisation généralisée des catalyses, des biotransformations et de l'activation physique des réactions, et d'autre part, la diminution de l'usage de solvants organiques volatils (SOV) et des réactifs dangereux et/ou toxiques. Ces évolutions rendent possibles de nombreuses transformations chimiques en zone tropicale ; situation qui n'était pas envisageable il y a seulement une ou deux décennies. Par ailleurs, ces pays, et Madagascar en particulier, disposent d'une biodiversité et d'une production de biomasse très élevées. Cette zone peut satisfaire à terme une partie des besoins en molécules bioactives et en matières premières renouvelables pour les sciences de la vie et la chimie de spécialité. Finalement, l'Afrique subsaharienne est une des rares zones où la production agricole, et donc la biomasse, peut être significativement augmentée grâce à la disponibilité de terrains cultivables, d'eau et à un important potentiel de croissance de la productivité. Les chimistes des substances naturelles de l'Université d'Antananarivo et les chimistes organiciens de Lyon 1 ont créé un laboratoire commun, le Laboratoire International Associé (LIA), qui travaille sur l'étude et valorisation de la biodiversité malgache afin de contribuer au

développement de Madagascar dans le domaine de la chimie durable [1]. Finalement, Madagascar utilise très peu de pesticides pour des raisons économiques. Nous cherchons à utiliser l'écologie chimique (étude des interactions entre insectes, plantes et animaux supérieurs par des composés chimiques) pour mettre au point des méthodes de biocontrôle des populations d'insectes nuisibles avec un faible impact écologique.

Valorisation de la biomasse à Madagascar

Madagascar possède une biodiversité remarquable qui suscite beaucoup d'intérêt dans les domaines de la pharmacie. De nombreux travaux, notamment avec des entreprises et des universités occidentales, ont été réalisés ou sont en cours de réalisation dans ces domaines [2-3]. Il existe cependant d'autres domaines de la chimie de spécialité (détergence, cosmétiques, additifs...) qui peuvent utiliser des matières premières disponibles dans la biomasse de Madagascar. C'est essentiellement dans cet axe peu exploré que le LIA a choisi de s'investir.

Nous avons dans un premier temps produit du sirop de glucose par hydrolyse de l'amidon de manioc sur catalyseur solide recyclable [4]. Le manioc est probablement l'une des matières premières les moins coûteuses (moins de 60 euros la tonne sur le marché paysan d'Antananarivo), et le sirop de glucose qui est utilisé en biscuiterie, en confiserie ou pour la fermentation alcoolique est totalement importé à Madagascar. Nous évaluons actuellement, avec un partenaire industriel local, le moyen de produire à l'échelle pilote ce sirop dans des conditions économiquement viables.

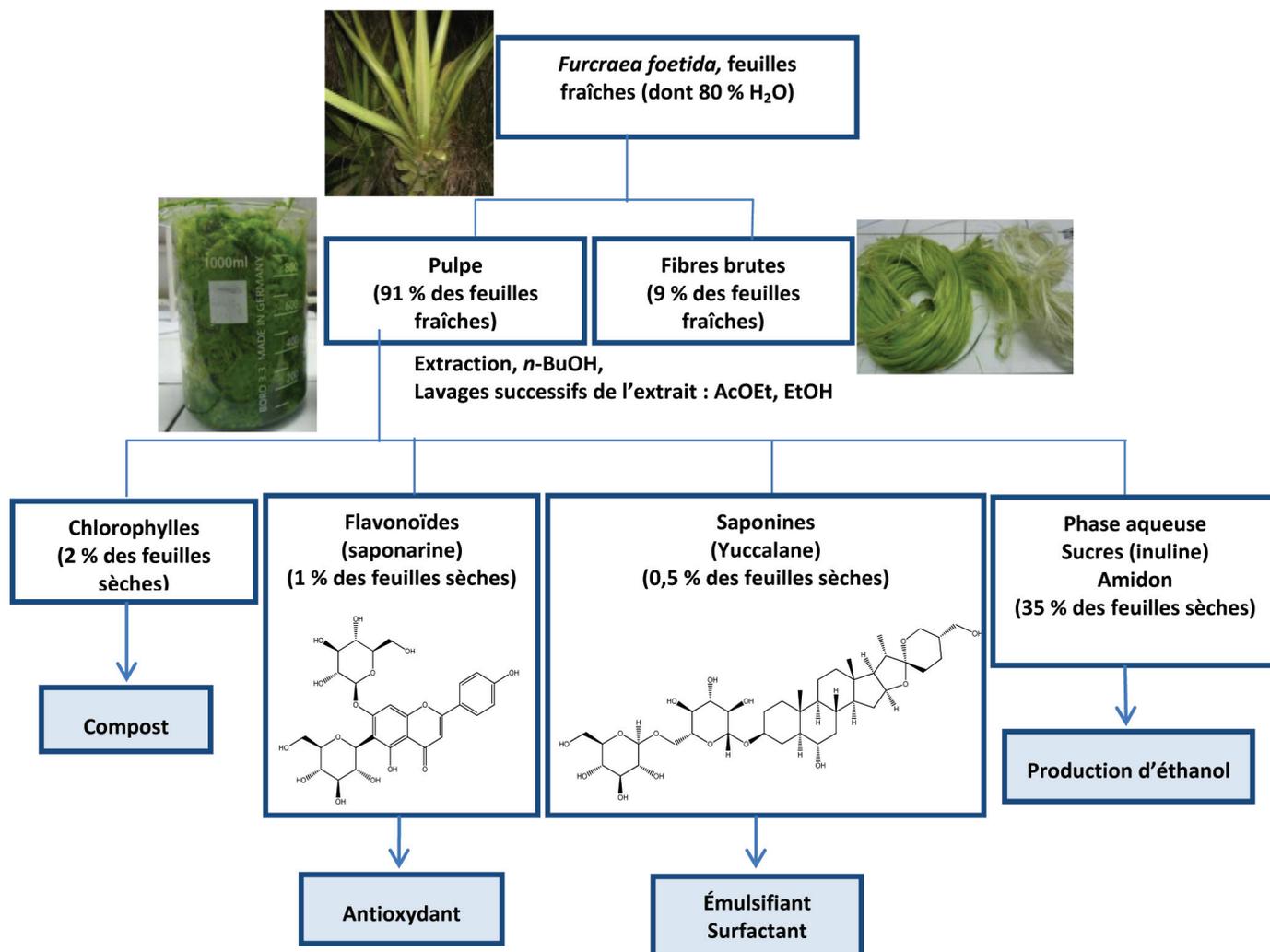


Figure 1 - Valorisation des déchets de traitement des feuilles de chanvre de Maurice.

L'agroindustrie est probablement le secteur le plus développé à Madagascar et cette industrie collecte un très grand volume de produits végétaux pour n'en transformer qu'une faible partie en produits commercialisables (jus, confitures, arômes, alcool...). Une large proportion de ces matières premières est mise en décharge. Nous avons entrepris un recensement des produits disponibles et l'étude systématique des valorisations potentielles. Nous avons par exemple montré que les amandes des variétés de mangues malgaches contenaient une forte proportion de stérols utilisables en cosmétique [5], et que les acétogénines contenues en fortes proportions dans les graines de corossols pouvaient être utilisées comme matières premières pour la synthèse de composés larvicides. Dans tous les cas, ce n'est pas seulement une partie des déchets que nous avons cherché à valoriser mais l'ensemble des composés, notamment les protéines, l'amidon et les sucres, les huiles végétales et les polyphénols dans une démarche d'écologie industrielle [6].

Plus récemment, grâce à l'appui de l'AUF (Agence universitaire de la francophonie), nous nous intéressons à la valorisation des sous-produits de deux matières premières importantes de l'agroindustrie malgache : les fibres de chanvre de Maurice (variété de sisal des hauts plateaux malgaches) et les noix de cajou.

Les déchets de chanvre de Maurice

La recherche de matériaux biodégradables suscite l'intérêt pour les fibres naturelles. Produites en très grandes quantités

dans le monde jusqu'au début du XX^e siècle, leur intérêt a périéclité du fait de la concurrence avec les fibres synthétiques. À Madagascar, la production de cordage et de matériaux en fibres à partir du chanvre de Maurice est restée très présente. La plante est connue sous le nom vernaculaire de « Taretravavy » et appartient à la famille des Asparagacées. Cette fabrication artisanale produit une grande quantité de déchets organiques, généralement éliminés par lavage, provoquant ainsi une pollution importante des cours d'eau. Afin de permettre un développement de ces productions tout en diminuant l'impact écologique, nous avons séparé les différents constituants de ces déchets (figure 1) et nous développons maintenant une valorisation de l'ensemble des composés séparés.

Les fibres de chanvre de Maurice sont obtenues par raclage des feuilles et les chènevottes obtenues comme sous-produits sont extraites successivement par du butanol, de l'eau, de l'acétate d'éthyle et de l'éthanol. On a ainsi des sucres fermentables dans la phase aqueuse et des chlorophylles, des flavonoïdes et des saponines dans les différentes phases organiques. Les saponines possèdent des propriétés émulsifiantes très intéressantes [7] et présentent peu ou pas de toxicité. Quant aux flavonoïdes, ils sont représentés principalement par la saponarine. Cette famille de molécules est connue pour ses propriétés antioxydantes [8]. Tous ces composés peuvent trouver des applications : comme fibres naturelles bien sûr, les chènevottes nettoyées peuvent également servir de litière pour l'élevage ; les sucres sont fermentés pour produire

de l'alcool combustible alternatif au charbon de bois ; les saponines et les flavonoïdes sont potentiellement utilisables en cosmétiques et en détergence. L'ensemble de ces valorisations devrait permettre non seulement de développer la production de fibres naturelles de bonne qualité avec un faible impact écologique, mais aussi d'améliorer le bilan économique de cette production. Ce programme est maintenant réalisé dans le cadre d'une association qui intègre les trois laboratoires universitaires (à Antananarivo, Lille et Lyon), une communauté villageoise spécialisée dans la préparation de fibres (Anjanonarivo, située à 40 km au nord d'Antananarivo) et une entreprise locale active dans le secteur de la détergence. Par ailleurs, une grande entreprise de chimie s'est déclarée intéressée par nos saponines et des échantillons de celles-ci sont en cours d'étude dans différents laboratoires de cette société.

Le liquide de coques de noix de cajou : matière première aromatique pour la chimie de spécialité

La production de noix de cajou (*Anacardium occidentale* L.) est en constante augmentation ces dernières années et dépasse maintenant les deux millions de tonnes à l'échelle mondiale [9]. L'arbre à cajou est utilisé à Madagascar pour le reboisement et la production de noix de cajou est en croissance. L'amande de cajou ne représente cependant que 7 % du fruit. Un effort de valorisation de la pomme (non comestible) et de la coque est nécessaire. La coque de la noix de cajou renferme un liquide communément appelé CNSL (pour « cashew nut shell liquid ») en proportions élevées (30-40 %). Ce liquide visqueux est l'une des rares sources végétales d'alkylphénols non polymérisés. Malgré de nombreux travaux [10-13] ayant abouti à certaines applications et commercialisations, la difficulté de valorisation de ce liquide réside dans la complexité du mélange.

À partir du CNSL brut extrait de la noix de cajou de Madagascar, nous avons transformé en deux étapes l'ensemble du mélange en un unique intermédiaire avancé : la 3-pentadécylcyclohexanone. Cet intermédiaire, obtenu avec 70 % de rendement, nous a permis de décrire la synthèse de lactone, de lactame et de diacide utilisables en chimie des polymères et également la synthèse de composés amphiphiles pouvant être utilisés comme tensioactifs [14] (figure 2).

En coopération avec l'équipe de Sylvain Caillol (Montpellier), nous étudions maintenant la polymérisation et les propriétés des matériaux obtenus qui, outre l'avantage d'être d'origine naturelle, devraient être accessibles à un coût très compétitif. Pour leurs applications, nous nous sommes tournés vers des entreprises européennes – car il n'existe pas d'équivalent sur Madagascar – et des échantillons viennent d'être délivrés à d'éventuels partenaires. La valorisation du CNSL est une étape importante, mais dans l'optique d'une écologie industrielle, la valorisation de la « pomme de cajou » est aussi une nécessité. Cette pomme représente 85 % du fruit et bien que contenant du sucre, elle n'est pas comestible du fait de la forte concentration en tannins. Nous travaillons à la séparation de ces tannins et à l'utilisation des sucres en fermentation.

Répulsifs et écologie chimique : biocontrôle des populations d'insectes

Le contrôle des populations d'insectes en zone tropicale est nécessaire pour la protection de la population et des récoltes. Les insecticides sont efficaces et de plus en plus sélectifs mais

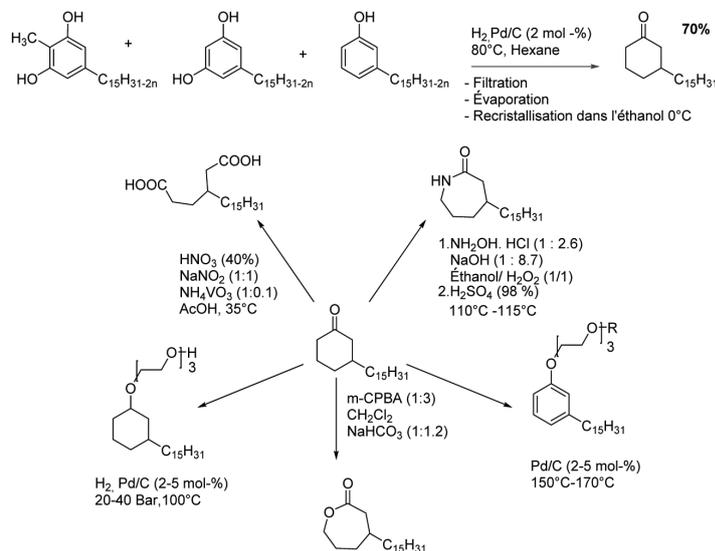


Figure 2 - Synthèse de la 3-pentadécylcyclohexanone et ses applications potentielles.

induisent encore des conséquences écologiques difficilement acceptables. C'est d'autant plus vrai que des phénomènes de résistance apparaissent régulièrement, remettant en cause la viabilité globale de l'approche. La plupart des insectes interagissent avec leur environnement au moyen de signaux chimiques. Ces signaux sont constitués de mélanges de molécules permettant la reconnaissance des communautés, l'activité sexuelle (phéromones), la spécialisation des insectes sociaux et la recherche de nourritures et de proies (kairomones). La très forte sélectivité de ces interactions peut conduire à un biocontrôle et à des alternatives aux insecticides.

Notre première approche dans ce vaste sujet concerne les moustiques, vecteurs de maladies infectieuses comme la malaria, encore très présente à Madagascar. Les moustiques femelles nullipares doivent se nourrir de sang pour la croissance de leurs œufs. Elles repèrent leurs proies grâce à des kairomones, petites molécules émises par la peau des animaux et des êtres humains. Ces molécules attractantes peuvent servir à créer des pièges spécifiques afin de diminuer sélectivement la population d'insectes les plus dangereux. Par ailleurs, d'autres molécules ont l'effet inverse en repoussant les insectes ; elles protègent les populations exposées (répulsifs). Certaines de ces molécules sont connues mais il existe de très grandes possibilités de développement dans ce domaine. Nous avons entrepris, en coopération avec des biologistes et des entomologistes, la recherche des molécules répulsives ou attractantes pouvant être utilisées comme moyen de contrôle des populations de moustiques avec de faibles impacts écologiques.

L'une des difficultés principales est l'évaluation rapide et reproductible des propriétés attractantes ou répulsives. Nous avons mis au point une nouvelle méthode d'évaluation dans des conditions proches des conditions « naturelles ». Cet équipement, simple mais très efficace, est installé dans notre insectarium d'Ampasapito (figure 3). Il permet de tester l'activité d'une molécule sur une espèce donnée de moustique en moins d'un mois avec une fiabilité élevée et un coût faible [15]. Les méthodes précédemment utilisées font appel à des « volontaires » avec des problèmes d'éthique évidents ou à des équipements sophistiqués et des processus longs et coûteux. De plus, les conditions de test sont très éloignées de celles des insectes dans la nature. Notre nouvel équipement a été testé avec succès sur des molécules connues pour

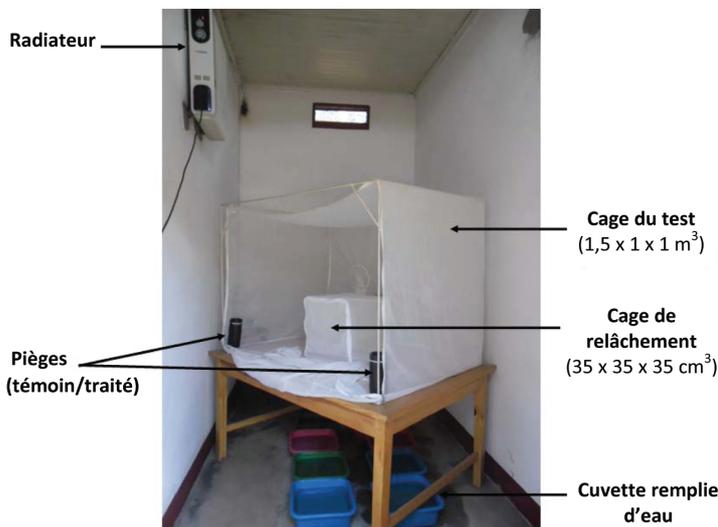


Figure 3 - Équipement d'une des salles de test avec le dispositif expérimental et ses composants.

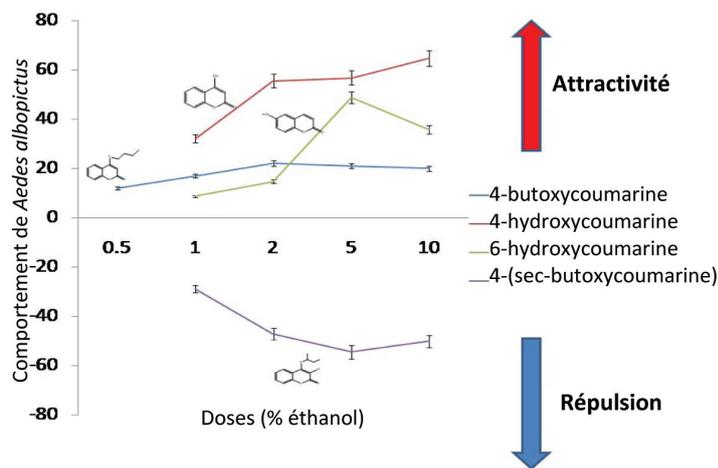


Figure 4 - Activités attractives et répulsives de coumarines modifiées sur *Aedes albopictus*.

leurs propriétés attractantes – acide isovalérique [16], 1-octen-3-ol [17] – et répulsives – picaridine [18] et DEET [19].

Nous développons actuellement une nouvelle famille de composés actifs : les coumarines. Elles ont déjà été proposées comme répulsifs [20-22], mais seuls des tests sur les drosophiles ont pu être réalisés du fait de la difficulté à manipuler des insectes potentiellement dangereux en Europe. Les tests effectués dans notre laboratoire ont montré que certains dérivés de la coumarine ont effectivement des activités répulsives mais que d'autres possèdent une forte activité attractante (figure 4). Cela illustre les grandes possibilités de la chimie organique dans ce domaine nouveau.

Des tests *in natura* à l'aide de pièges de type « sentinelle » ont confirmé ces effets. Les synergies entre les différents attractifs conduisent à des activités et à des sélectivités très élevées vis-à-vis d'*Aedes albopictus* (communément appelé « moustique-tigre »). Cette espèce très présente à Madagascar et à La Réunion est responsable de la transmission de la dengue, de la fièvre jaune, du chikungunya et du virus zika. Nous mettons au point actuellement un test « grandeur nature » d'élimination de cette espèce dangereuse sur une zone isolée pour démontrer la faisabilité du biocontrôle. Un partenariat avec des équipes de l'Université de La Réunion (Patrick Mavingui de l'UMR PIMIT) est en cours, et nous envisageons avec eux la création d'une entreprise pour développer les aspects « protection des populations exposées » et « contrôle des populations d'insectes dangereux ».

La recherche dans les pays en développement en général et à Madagascar en particulier est relativement plus difficile qu'en Europe. La faiblesse des infrastructures, le manque d'équipements et les difficultés d'approvisionnement en consommables se font souvent cruellement sentir. Néanmoins, ces quelques années d'expériences de coopération *in situ* montrent qu'il existe aussi des avantages comparatifs. C'est surtout vrai pour certains domaines de la chimie verte et de l'écologie industrielle en général. Transporter des déchets de fruits ou de la biomasse tropicale jusqu'en Europe poserait des problèmes logistiques importants et travailler sur les insectes nuisibles est plus facile dans ces pays où ils sont présents (malheureusement) en très grand nombre. Il y a sur place des domaines d'investigations originaux qui pourront avoir des retombées utiles pour Madagascar sans doute, mais aussi en Europe.

Plus important encore, il y a dans la zone de l'océan Indien, entre une Afrique qui démarre et une Asie en pleine ascension, une population jeune et motivée qui aspire au développement économique et social. Tous les pays industrialisés se sont développés *via* une utilisation massive des matières premières non renouvelables et des énergies fossiles, avec comme conséquences des impacts importants, souvent irréversibles, sur la nature. Le développement de Madagascar et des pays de la zone subsaharienne se fait dans un contexte différent : il existe des alternatives à beaucoup plus faibles impacts écologiques, et c'est particulièrement vrai avec le développement de la chimie durable ou « verte » et de l'écologie industrielle.

- [1] Frosch R.A., Gallopoulos N.E., Strategies for manufacturing, *Sci. Am.*, **2011**, 261, p. 144.
- [2] Warolin C., La découverte d'anticancéreux à l'ICSN et réflexions sur la recherche pharmaceutique : Pierre Potier, François Chast, *Le Magasin du Bon Dieu [compte rendu]*, *Revue de l'Histoire de la Pharmacie*, **2001**, 330, p. 251.
- [3] Guéritte F., Conférence Université de tous les savoirs : *Plantes, organismes marins, microorganismes : sources de médicaments anticancéreux*, Cerimes (DVD), **2006** (https://www.canal-u.tv/video/universite_de_tous_les_savoirs/plantes_organismes_marins_microorganismes_sources_de_medicaments_anticanereux.1478).
- [4] Vestalys Ramanandraibe V., Alson H.F., Rakotondramanga M., Rasoanaivo L., Rakotovo M., Lemaire M., Procédé d'hydrolyse de l'amidon de manioc en glucose et produits valorisables, catalysée par de l'argile verte traité à l'acide, Brevet OMAPI N° 642, **2014**.
- [5] Rasoanaivo H.L., Albrieux F., Lemaire M., Chemical constituents of peels, kernels and hulls of fruits of *Mangifera indica* Var. Hiesy and their potential valorization, *J. Pharmacogn. Phytochem.*, **2014**, 3, p. 225.
- [6] Ranisaharivony B.G., Ramanandraibe V., Rasoanaivo L.H., Rakotovo M., Lemaire M., Separation and potential valorization of chemical constituents of soursop seeds, *J. Pharmacogn. Phytochem.*, **2015**, 4, p. 161.
- [7] Oleszek W., Hamed A., in *Surfactants from Renewable Resources*, M. Kjellin, I. Johansson (eds), John Wiley & Sons, **2010**, p. 239-249.
- [8] Saijia A., Scalese M., Lanza M. et al., Flavonoids as antioxidant agents: importance of their interaction with biomembranes, *Free Radic. Biol. Med.*, **1995**, 19, p. 481.
- [9] Ricau P., Le bilan paradoxal de la campagne de noix de cajou en Afrique de l'Ouest, *Commodafrica*, juillet **2015**, p. 1.
- [10] Mazzetto S.E., Oliveira L.D.M., Lomonaco D., Veloso P.A., Antiwear and antioxidant studies of cardanol phosphate ester additives, *Braz. J. Chem. Eng.*, **2012**, 29, p. 519.
- [11] Rios Façanha M.A., Mazzetto S.E., Carioca J.O.B., Gomes de Barros G., Evaluation of antioxidant properties of a phosphorated cardanol compound on mineral oils (NH10 and NH20), *Fuel*, **2007**, 86, p. 2416.
- [12] Kathalewar M., Sabnis A., D'Mello D., Isocyanate free polyurethanes from new CNSL based bis-cyclic carbonate and its application in coatings, *Eur. Polym. J.*, **2014**, 57, p. 99.
- [13] Noreen A., Zia K.M., Zuber M., Tabasum S., Zahoor A.F., Bio-based polyurethane: an efficient and environment friendly coating systems: a review, *Prog. Org. Coat.*, **2016**, 91, p. 25.

- [14] Rahobinirina A.I., Rakotondramanga M.F., Berlioz-Barbier A., Métay E., Ramanandraibe V., Lemaire M., Valorization of Madagascar's CNSL via the synthesis of one advanced intermediate (3-pentadecylcyclohexanone), *Tet. Lett.*, **2017**, 58, p. 2284.
- [15] Andrianjafy T.M., Ravaomanarivo L.H., Rakotondramanga F.M., Ramanandraibe V.V., Mavingui P., Lemaire M., New bioassay to evaluate repellency and attractively of chemical products against adults mosquitoes *Aedes albopictus* and *Culex quinquefasciatus*, *Ann. Community Med. Pract.*, **2017**, 3, p. 1020.
- [16] Leyden J.J., Kenneth J., Erhard H., Labows J.N., Kligman A.M., The microbiology of the human *Axilla* and its relationship to axillary odor, *J. Invest. Dermatol.*, **1981**, 77, p. 413.
- [17] Takken W., Kline D.L., Carbon dioxide and 1-octen-3-ol as mosquito attractants, *J. Am. Mosq. Control. Assoc.*, **1989**, 5, p. 311.
- [18] Debboun M., *History of Insect Repellents in Insect Repellents: Principles, Methods and Use*, CRC Press, **2006**, p. 3-29.
- [19] McCabe E.T., Barthel W.F., Gertler S.I., Hall S.A., Insect repellents: III. N,N-diethylamides, *J. Org. Chem.*, **1954**, 19, p. 493.
- [20] Chauvin R.A.J., Mentzer C., Procédé de protection des végétaux contre les acridiens, Brevet N° 1.003.646, **1952**.
- [21] Tunon H., Thorsell W., Mikiver A., Malander I., Arthropod repellency, especially tick (*Ixodes ricinus*), exerted by extract from *Artemisia abrotanum* and essential oil from flowers of *Dianthus caryophyllum*, *Fitoterapia*, **2006**, 77, p. 257.

- [22] Vialle E., Delaveau J., Lemaire M., Rostaing P.S., Andrioletti B., Novel insect repellent coumarin derivatives, syntheses, and methods of use, Brevet WO 2013003168 A1, **2013**.

Voahangy VESTALYS RAMANANDRAIBE*, professeure, directrice du LIA, **Léa HERILALA RASONAIVO**, **Maonja RAKOTONDRAMANGA**, **Graziella B. RANISAHARIVONY**, **Andrianarivo Irène RAHOBINIRINA**, **Tovo M. ANDRAINJAFY**, **Marcelle RAKOTOVAO**, Université d'Antananarivo, Laboratoire International Associé (LIA), Faculté des Sciences, Ampasapito, Madagascar.

Marc LEMAIRE**, professeur émérite, co-directeur du LIA, Université Claude Bernard Lyon 1, UMR 5246 (casyen).

* voahangy.vestalys@yahoo.fr

www2.univ-antananarivo.mg/lia

** marc.lemaire.chimie@univ-lyon1.fr



L'Union des professeurs de physique et de chimie

Une association d'enseignants au service des enseignants

Tous les *Bup* de 1907 à ce jour
en téléchargement gratuit pour toute adhésion et abonnement

Publication numérique mensuelle
avec impression papier trimestrielle



Consultation du *Bup* en ligne
par articles et par numéro avec BupDoc

- ◆ Pour tous : 1907 → 2013
- ◆ Pour les abonnés : 2014 → 2018



Un congrès organisé chaque année
par une académie différente



Le site : <http://www.udppc.asso.fr>

Espace Labo
Textes statutaires et documents
Gestion du laboratoire...

Espace Collège
Programmes
Liens intéressants

Espace Lycée
Enquêtes
Programmes...

Documents thématiques
Autour de la classification périodique
Métrologie...

Siège social et courrier : 42 rue Saint-Jacques - 75005 PARIS
Tél. : 01 40 46 83 80 - Fax : 01 46 34 76 61 - secretariat.national@udppc.asso.fr