



HAL
open science

De la préservation des écosystèmes aquatiques à l'écocatalyse

Claude Grison, Pierre Le Blainvaux

► **To cite this version:**

Claude Grison, Pierre Le Blainvaux. De la préservation des écosystèmes aquatiques à l'écocatalyse. L'Actualité Chimique, 2021, Sécurité de l'eau, 465, pp.9-15. hal-03350424

HAL Id: hal-03350424

<https://hal.science/hal-03350424v1>

Submitted on 16 Jul 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

De la préservation des écosystèmes aquatiques à l'écocatalyse

Résumé Parmi les causes du dérèglement des écosystèmes aquatiques, la pollution et le développement d'espèces exotiques envahissantes sont des faits préoccupants. Cet article présente des solutions naturelles pour préserver les ressources en eau face à ces problématiques, à travers une démarche interdisciplinaire conjuguant un soutien fort et durable à la gestion des plantes aquatiques exotiques envahissantes, une dépollution précoce des effluents industriels à l'aide de filtres végétaux biosorbants, une solution pour éviter la formation de boues industrielles indésirables, et une valorisation chimique et économique des phytotechnologies mises en oeuvre.

Mots-clés Ressources en eau, espèces exotiques envahissantes, filtres végétaux, biosorption, écocatalyse.

Abstract From the preservation of aquatic ecosystems to ecocatalysis

Among the causes of the disruption of aquatic ecosystems, pollution and the development of invasive alien species are worrying facts. This article presents natural solutions to preserve water resources in the face of these problems through an interdisciplinary approach combining a strong and sustainable support to the management of invasive alien aquatic plants, an early depollution of industrial effluents using biosorbent plant filters, a solution to avoid the formation of undesirable industrial sludges, and a chemical and economic valorization of the implemented phytotechnologies.

Keywords Water resources, invasive alien aquatic plants, plant filters, biosorption, ecocatalysis.

Chacun s'accorde à dire que l'eau, parfois qualifiée d'or bleu, est une ressource vitale et un bien commun précieux ; aucune priorité ne peut précéder celle de l'accès à l'eau. Ainsi chaque 22 mars, sous l'incitation de l'Organisation des nations unies (ONU), la journée mondiale de l'eau est l'occasion de rappeler que « l'insécurité de l'eau » est une crise aussi grave que celle due aux changements climatiques [1]. Au cours des cent dernières années, l'utilisation mondiale de l'eau a été multipliée par six en raison de la pression démographique, du développement économique et de la surconsommation de l'eau. De plus en plus rare, cet or bleu est également de plus en plus pollué et se retrouve ainsi au cœur d'un dérèglement des écosystèmes aquatiques qui assurent pourtant depuis des millénaires un traitement naturel de la qualité de l'eau.

Un dérèglement écosystémique des ressources en eau

Les ressources mondiales en eau douce sont de plus en plus polluées par les déchets domestiques (les plastiques par exemple), les agents pathogènes, les pesticides, les éléments métalliques et les polluants émergents (perturbateurs endocriniens, médicaments, nanoparticules organiques et minérales...). Les ruissellements des eaux pluviales urbaines polluées, les effluents provenant des activités minières, les déversements industriels, les sédiments pollués, le transport des déchets par les eaux ont également des impacts directs sur la qualité des eaux de surface et souterraines.

Aujourd'hui encore, plus de 80 % des eaux usées provenant des activités domestiques, des zones urbaines, de l'industrie et de l'agriculture sont rejetées dans la nature, sans action de dépollution.

Les zones humides sont également affectées. Alors qu'elles constituent les plus grands réservoirs de matière organique carbonée, ces zones contribuent à l'atténuation des phénomènes climatiques extrêmes (inondations et sécheresses), à la purification de l'eau et à la préservation de la biodiversité.



Ainsi 85 % des zones humides ont été perdues en trois cents ans, et elles continuent de disparaître trois fois plus rapidement que les forêts. Depuis les années 1970, un problème supplémentaire a été mis en évidence : le nombre d'espèces exotiques envahissantes dans les zones humides et les milieux aquatiques (par exemple, la jacinthe d'eau (figure 1), la renouée du Japon, la carpe asiatique, l'écrevisse américaine...) a augmenté de 70 % [2]. Il s'agit d'un des cinq facteurs responsables du déclin de la biodiversité.

Ainsi l'épuisement et la pollution de l'eau sont les principales causes de la perte de biodiversité et de la dégradation de ces écosystèmes qui, n'étant plus en mesure d'assurer leur action régulatrice, réduisent la résilience des écosystèmes voisins dans un emballement préoccupant.

Les sociétés plus vulnérables sont de plus en plus exposées aux risques climatiques et non climatiques [3]. Mais la menace de l'accès aux ressources en eau potable ne concerne pas que des pays aux climats secs et aux infrastructures faiblement développées ; l'Europe est également concernée. La directive européenne 2000/60/CE a établi un cadre pour améliorer la qualité des eaux. Cette directive présente, en particulier, une stratégie pour le contrôle de la pollution par les substances



Figure 1 - *Eichhornia crassipes* ou jacinthe d'eau.



Figure 2 - Rivière en aval de la mine de Montevecchio (Sardaigne).

les plus préoccupantes. Les métaux font partie de la liste des substances prioritaires.

Le défi écologique des métaux, aussi indispensables que préoccupants

Du fait de leurs propriétés physiques intéressantes – conduction électrique et thermique, dureté, malléabilité, possibilités d'alliages, propriétés catalytiques, etc. –, les métaux sont très largement utilisés. Les gisements métallifères sont exploités depuis longtemps ; l'activité minière passée et actuelle est à l'origine d'une dispersion des métaux dans l'environnement. Le milieu aquatique est contaminé par les eaux de ruissellement issues des sites de stockage des minerais. Les activités agricoles sont également à l'origine d'une contamination de l'environnement par des métaux. Par exemple, le sulfate de cuivre est toujours utilisé pour traiter les vignes et les arbres fruitiers. Les engrais, les fongicides, les boues industrielles, les composts ou le lisier utilisés pour amender les surfaces agricoles sont également susceptibles d'être contaminés par les métaux. Le problème est largement amplifié lors d'inondations. Le débordement des bassins de décantation et le lessivage des déchets miniers conduisent à la formation d'eaux de ruissellement qui dispersent définitivement les éléments métalliques dans l'environnement. En France par exemple, le problème est d'autant plus important que les mines de métropole ne sont plus exploitées et sont souvent orphelines. Les mines des Cévennes sont une illustration parfaite de la situation : abandon des mines et épisodes cévenols représentent un contexte très préoccupant, conduisant à la contamination des cours d'eau par le zinc, le cadmium, le plomb.

L'Aude, et plus particulièrement la vallée de l'Orbiel, illustre parfaitement l'urgence écologique et sanitaire issue de l'activité minière passée, avec la dispersion d'éléments métalliques toxiques tels que l'arsenic dans les cours d'eau. Plus importante mine d'or d'Europe de 1870 à 2004, la mine de Salsigne (Aude) fut le premier site mondial de production d'arsenic (10 % de la production). En octobre 2018, un épisode cévenol a engendré de fortes pluies, provoquant des ruissellements sous et sur les sites de stockage d'arsenic (environ 6 millions de tonnes réparties sur trois sites). Ces eaux polluées se sont déversées dans l'Orbiel, ses affluents, avant d'atteindre les nappes phréatiques, les jardins, les écoles, les habitations, les zones viticoles... Cet épisode dramatique a rappelé un

point essentiel : l'eau peut devenir un vecteur de pollution (figure 2).

Au-delà de la région Occitanie, également soumise à des sécheresses agricoles, édaphiques⁽¹⁾, voire hydrologiques, ce problème s'étend à d'autres régions françaises et constitue un stress supplémentaire pour bon nombre d'espèces végétales et animales.

D'autres situations moins connues sont également problématiques. Il s'agit par exemple de certaines carrières présentant des traces de minéraux tels que la pyrite, où la gangue de disulfure de fer et de manganèse est transformée à l'air par l'eau de pluie en acide sulfurique, sulfates de fer et de manganèse, conduisant ainsi à des effluents très acides (pH = 3). Les eaux de fond de fosse et des bassins de traitement de ces carrières doivent être traitées. Le scénario est analogue aux drainages miniers acides. Les solutions mises en place transfèrent le problème puisqu'elles génèrent des boues toxiques stockées sur sites avec de grosses difficultés de gestion.

Développer de nouvelles approches pour anticiper ces situations, prévenir les sources de pollution, traiter les eaux polluées en amont, en mettant en place des procédés de traitement innovants faisant appel à des technologies durables sont devenus une priorité.

Une triple solution écologique : gestion des espèces exotiques envahissantes, dépollution des effluents et valorisation en chimie durable

L'eau vient de la nature, c'est pourquoi « préserver le milieu naturel est nécessairement la meilleure manière de préserver la ressource » [4]. Selon le rapport mondial sur la valorisation de la ressource en eau de 2018, le fait de « travailler avec la nature, et non contre elle, préserverait le capital naturel et soutiendrait une économie circulaire » utilisant les ressources de manière efficace mais durable. Les solutions fondées sur la nature peuvent à la fois s'avérer viables et fournir des avantages sur le plan environnemental, social et économique. Ces avantages combinés sont essentiels à la réalisation du Programme 2030 tel que défini par l'ONU.

Le laboratoire de Chimie bio-inspirée et innovations écologiques (ChimEco) et l'entreprise BioInspir se sont associés début 2020 pour mettre en place une réponse ambitieuse et innovante à court-moyen terme pour contribuer activement à la dépollution des milieux aquatiques. Le procédé proposé

- 1- racines de plantes aquatiques autochtones :

La menthe aquatique comme chef de file



- 2- racines de plantes aquatiques envahissantes :

La jussie d'eau, laitue d'eau et renouée du Japon comme exemples clés



Figure 3 - Origine des filtres végétaux.

repose sur des innovations de rupture conciliant solutions écologiques et valorisation en chimie durable, dans l'esprit des Objectifs de développement durable de l'ONU n° 6 (eau propre et assainissement), n° 9 (industrie, innovation et infrastructure) et n° 13 (mesures relatives à la lutte contre le réchauffement climatique).

Solutions écologiques

• Origine des matériaux végétaux

La technologie repose sur l'élaboration d'un filtre innovant constitué exclusivement de matériaux végétaux conditionnés sous forme de poudre végétale. Les espèces végétales sélectionnées sont soit des plantes aquatiques ou hydrophytes, soit des plantes de zones humides ou hygrophytes. Leur origine est double (figure 3) :

- Les premières sont des plantes européennes, avec comme chef de file la menthe aquatique qui possède tous les atouts requis : plante indigène, système racinaire important capable de dépolluer des volumes importants d'effluents et capacité remarquable à bioconcentrer les éléments traces métalliques (ETM). Elle est aussi performante morte que vivante : les racines déshydratées et réduites en poudre conservent leurs propriétés extractrices. Elles sont cultivées en hydroponie⁽²⁾ pour préserver les ressources naturelles. Cet effort est particulièrement important pour la menthe aquatique qui figure sur la liste rouge de l'IUCN (Union internationale pour la conservation de la nature). Elle fait partie des espèces menacées en Région Occitanie Est.

- Les secondes sont des espèces exotiques envahissantes (EEE) qui se développent de façon incontrôlée dans les milieux aquatiques (rivières, plans d'eau, zones humides...), constituant une véritable menace pour les écosystèmes aquatiques. Dans le cadre de ce programme, les enjeux sont doubles : dépolluer les effluents à l'aide de filtres issus de matières premières végétales abondantes, et stimuler les efforts de contrôle de prolifération de ces espèces envahissantes. Trouver un débouché économique aux plantes envahissantes récoltées devient une condition de durabilité pour de telles actions environnementales.

• Performances des filtres végétaux

Dans un premier temps, une étude approfondie des plantes aquatiques capables de bioconcentrer les éléments métalliques par rhizofiltration, c'est-à-dire à partir de plantes vivantes, a été réalisée dans le but d'approfondir les mécanismes de bioconcentration des ETM. Il a été montré de façon surprenante que le principe pouvait être étendu à des

plantes mortes. Ce résultat a été expliqué par la structure chimique particulière du système racinaire, très riche en hémicellulose et en particulier en acides carboxyliques, qui ont une forte affinité pour les ETM. L'hémicellulose étant une composante structurale (et non métabolique) de la plante adulte, les propriétés de complexation des ETM survivent à la mort de la plante. Une méthode IR ATR-fitting (spectroscopie infrarouge avec réflexion totale atténuée) a été développée pour rationaliser puis prédire la capacité de nouvelles espèces aquatiques à phyto-accumuler les ETM [5]. Des corrélations directes entre nombre de fonctions carboxylates et pourcentage de biosorption des ETM ont été établies.

S'agissant d'un phénomène passif et non actif d'une technique de biosorption à l'échelle moléculaire, les racines mortes sont aussi efficaces que les plantes vivantes [6].

Ainsi, un nouveau système de dépollution d'effluents contaminés a été mis au point par ChimEco (figure 4). Il s'agit d'un filtre constitué de matériaux végétaux fonctionnalisés par un procédé bio-inspiré et désormais développé industriellement par la société BioInspir.

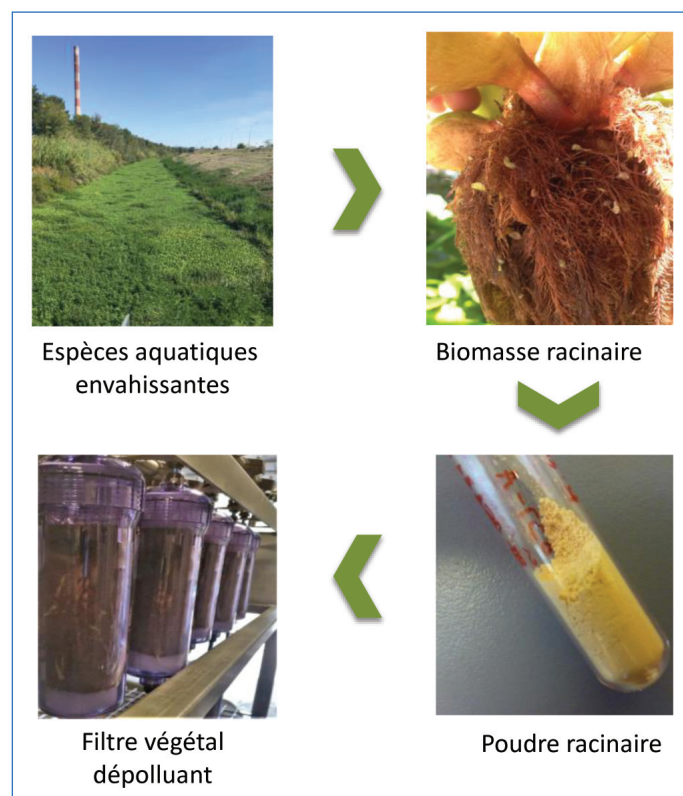


Figure 4 - Traitement écologique des effluents industriels par des espèces aquatiques envahissantes.

Aujourd'hui, la technologie permet de répondre à des scénarios très différents de pollution métallique : métaux stratégiques (terres rares (Ce, Eu, Yb, Sc...) et platinoïdes (Pd, Rh, Pt), de plus en plus coûteux), métaux primaires (Zn, Mn, Ni, Cu... dont certains sont dans un état de criticité en termes de ressources), métaux toxiques (As, Cd, Pb...).

Le procédé, soutenu par des financements FEDER «Eaux végétales», a permis de transposer les résultats de recherche du laboratoire à un procédé pilote démonstratif choisi pour la problématique environnementale qu'il représente (pollution au Fe, Zn, Cd, Pb) et les aléas climatiques du département concerné (sécheresse intense en été, épisodes cévenols violents à l'automne). Le procédé général est mis à l'épreuve sur un site représentatif de scénarios courants en région Occitanie et dont la gestion est difficilement contrôlable en période d'inondations et d'intempéries. Le grand site minier des Malines a été choisi comme modèle d'étude et de démonstration (Saint-Laurent-Le-Minier, Gard). Les expérimentations ont été étendues *in natura* dans la vallée de l'Orbiel, prouvant la possibilité de dépolluer des eaux polluées en arsenic (projet CNRS As²).

Il est ainsi possible d'extraire les éléments métalliques polluants de natures différentes et dans des contextes variables. Si les essais en milieu naturel sont très prometteurs, le procédé est adaptable au traitement des effluents industriels émanant de la catalyse chimique. Ce résultat ouvre de nouvelles perspectives en chimie : la possibilité de recycler des catalyseurs homogènes utilisés industriellement.

Aujourd'hui, l'entreprise BioInspir travaille au dimensionnement industriel de l'ensemble de ces résultats, avec un double objectif :

- soutenir les efforts d'éradication des espèces exotiques envahissantes dans le respect des règles d'usage, en lien avec les gestionnaires des bassins versants et des affluents ;
- dépolluer à l'aide de cette technologie écologique les effluents industriels hautement contaminés pouvant conduire à des boues industrielles problématiques et exposées aux aléas climatiques.

La technologie proposée par biosorption est très simple à mettre en œuvre, rapide, écologique, efficace et robuste.

Les rapports optimaux – nature de l'espèce végétale initiale/ quantité de filtre végétal/fonctionnalisation biomimétique/ charges en éléments métalliques/débits d'eau à traiter – ont été établis sur des effluents industriels aux compositions variées.

La variabilité possible des matériaux bruts naturels a été évaluée et maîtrisée. Les paramètres physico-chimiques de l'adsorption ont révélé une robustesse du procédé équivalente à celle des matériaux synthétiques. Les cinétiques de la biosorption sont très rapides (biosorption totale en 60 minutes, temps de séjour inférieurs à 30 secondes) et répondent fidèlement à des vitesses du pseudo-ordre 2. Les isothermes de biosorption correspondent en tout point à un modèle de Langmuir, c'est-à-dire à un média filtrant monocouche et des sites d'adsorption homogènes. Les capacités maximales d'adsorption sont très satisfaisantes (40-50 mg.g⁻¹) [6].

Ces études ont permis une étude fine de dimensionnement et de modélisation qui ont conduit à la conception et la construction de dispositifs en flux sur lits fixes ou mobiles et en batch. Cette démarche permet d'actionner trois leviers pour développer l'économie circulaire et le tissu industriel local en entrée/sortie du procédé :

- la récolte et la valorisation des plantes aquatiques envahissantes dans le cadre de la gestion de leur développement, ou la production de plantes aquatiques autochtones ;
- la dépollution précoce des effluents industriels à l'aide des filtres végétaux ;
- la valorisation du filtre végétal dans une chimie durable de pointe, capable d'apporter des réponses à une demande sociétale forte, et la création de molécules 100 % biosourcées et sans empreinte environnementale. Ce procédé s'appuie sur le concept de l'écocatalyse présentée ci-après (figure 5).

Valorisation des filtres végétaux en chimie durable : l'écocatalyse

Une solution écologique cohérente ne peut pas conduire à la génération de nouveaux déchets. Ainsi depuis une dizaine d'années, le laboratoire ChimEco étudie et développe une valorisation inédite des phytotechnologies de remédiation (phytoextraction, rhizofiltration, biosorption).

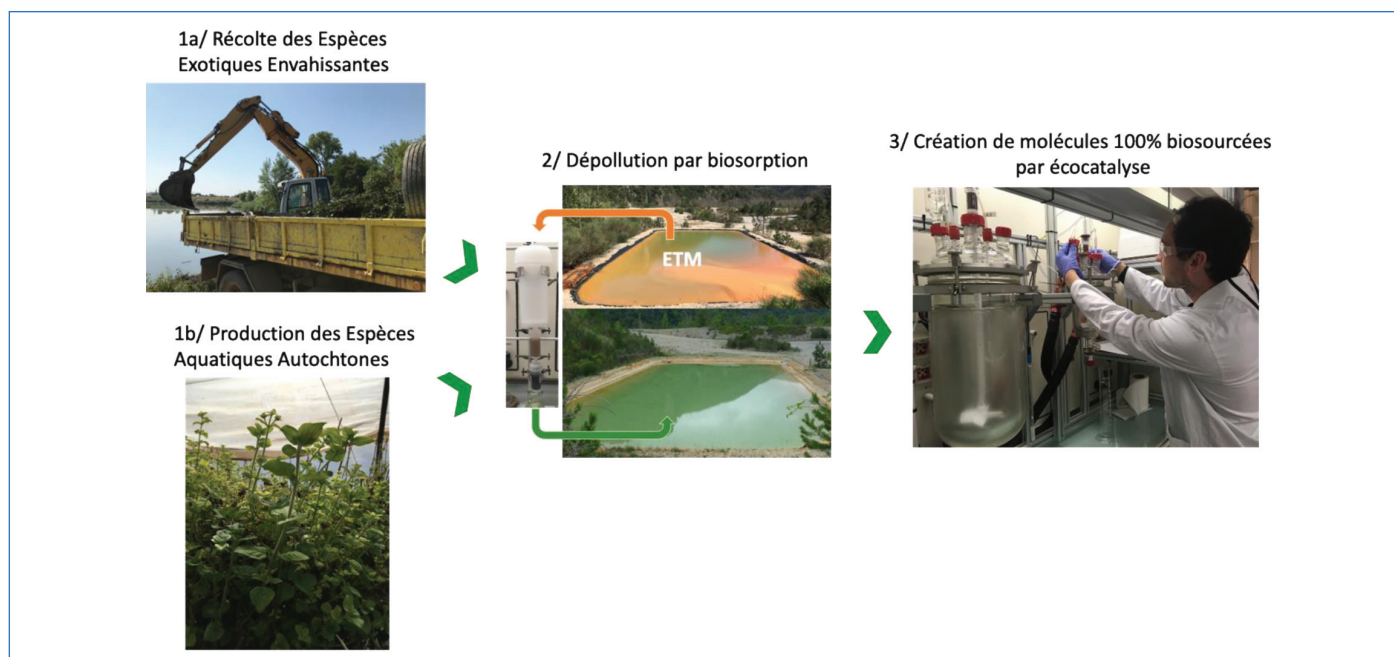


Figure 5 - Une filière verte basée sur la récolte et la valorisation des espèces aquatiques en écocatalyse.

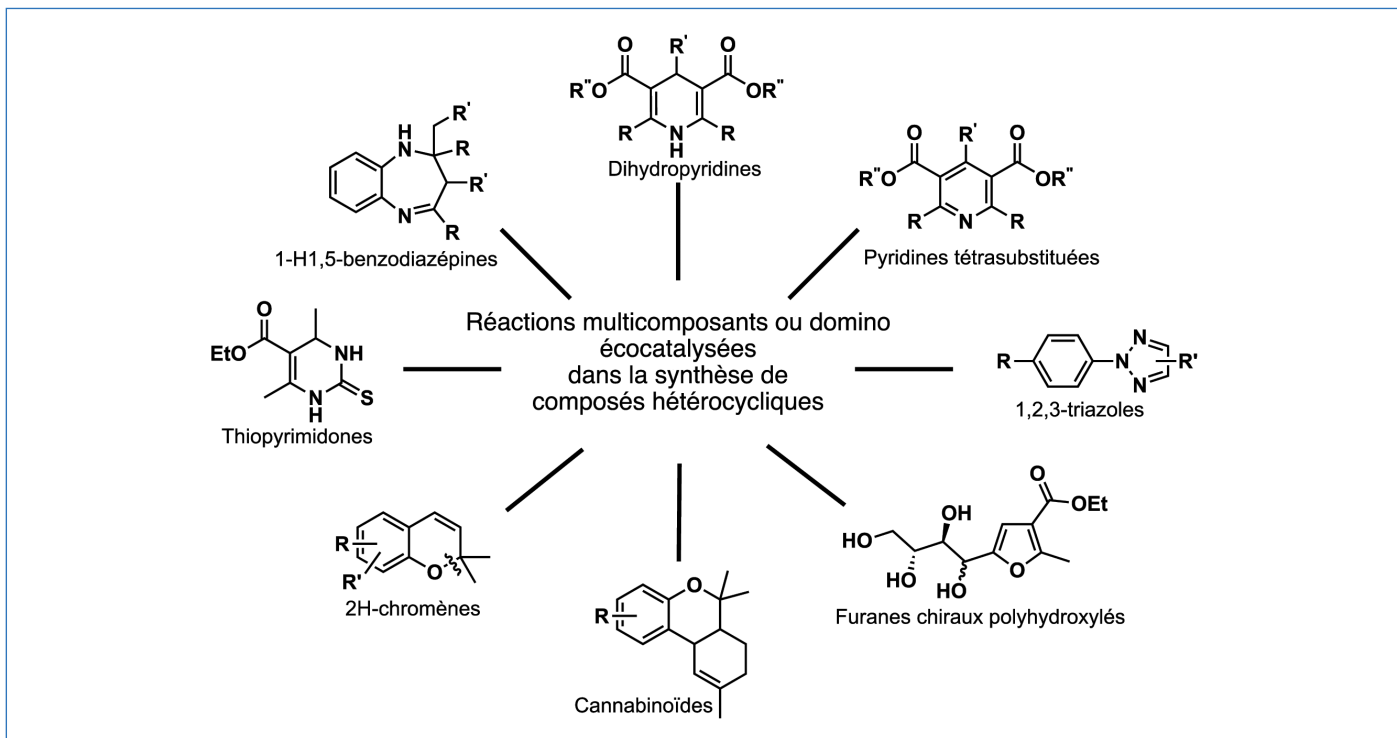


Figure 6 - Synthèses écocatalysées d'hétérocycles.

Profitant ici de la capacité remarquable des filtres végétaux à biosorber les métaux de transition, il a été possible de transformer les poudres végétales riches en éléments métalliques en catalyseurs métalliques biosourcés pour la synthèse organique. Cette approche originale constitue un exemple unique de catalyseur chimique basé sur les phytotechnologies. Elle valorise ces biomasses spécifiques et a initié une nouvelle branche de la chimie verte et durable : l'écocatalyse [7].

L'écocatalyse a créé un changement de paradigme : le filtre végétal gorgé de métaux de transition n'est pas un déchet contaminé, mais un système naturel de dépollution qui possède une haute valeur ajoutée. Il constitue un réservoir de métaux de transition ou de terres rares précieux en synthèse organique. En d'autres termes, une solution écologique de dépollution conduit à la création d'objets chimiques utiles, innovants et motivants.

L'originalité des écocatalyseurs peut se résumer en six points :

- Une particularité cruciale des catalyseurs écologiques est leur **composition plurimétallique** résultant de la combinaison d'éléments de transition à des concentrations très élevées (par exemple Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Pd^2 , Rh^{3+} , Pt^{2+} , Sc^{3+} , Ce^{2+}) avec des éléments classiques généralement nécessaires au développement des plantes (par exemple Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+}). Le phénomène de biosorption permet de développer des écocatalyseurs avec un pourcentage massique de métal de transition ou de terres rares très élevé (15-40 %), et ajustable en fonction des espèces végétales sélectionnées et des paramètres de biosorption (temps de séjour, charge en biosorbant, débits, dimensionnement des colonnes, concentrations initiales...).

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/ligand inhabituelles en solution.

Cette particularité de composition a été mise à profit dans des **réactions multicomposants et en cascade** conduisant la préparation directe d'hétérocycles complexes tels que 2-*H*-chromènes, 1-*H*-1,5-benzodiazépines, cannabinoïdes, pyrimidines, pyridines tétrasubstituées, furanes chiraux polyhydroxylés, pyrazoles et 1,2,3-triazoles substitués (figure 6).

Il a été possible d'identifier, de comprendre et de contrôler les interactions polymétallique-molécule jusqu'à l'acte catalytique par une approche globale de la chimie des matériaux et de la modélisation moléculaire. Il vient d'être prouvé que les écocatalyseurs possèdent des compositions et microstructures inédites résultant d'une empreinte végétale [8]. Les métaux de transition et les cations métalliques alcalins et alcalinoterreux forment des sels mixtes caractéristiques des espèces végétales dont ils sont issus et du traitement chimique et/ou thermique nécessaire à leur préparation. Ainsi par exemple, des études par spectrométrie EXAFS, XANES et DRXP⁽³⁾ ont mis en évidence la présence de sels peu communs tels que $K_3NaMnCl_6$ (figure 7), $FeNi_3$, $CaMgSi_2O_6$. Des degrés d'oxydation inhabituels ont été établis par analyses XPS comme Ni(III) et Pd(IV).

Parmi les différents écocatalyseurs étudiés, les Eco-Mn ont révélé un fort potentiel en synthèse organique. Quatre générations successives d'Eco-Mn ont été élaborées et étudiées. De nombreux résultats ont été accumulés dans le domaine des oxydations vertes : époxydation, coupure oxydante, oxydations d'alcools activés.

Au-delà de leur composition originale, les écocatalyseurs ne sont pas de simples outils catalytiques pour la synthèse de molécules, mais des matériaux à part entière, innovants, structurés et biosourcés. Ils permettent la mise en œuvre de réactions bio-inspirées, telles que celles des époxydations de terpènes et des acides gras à l'aide de sels mixtes qui miment

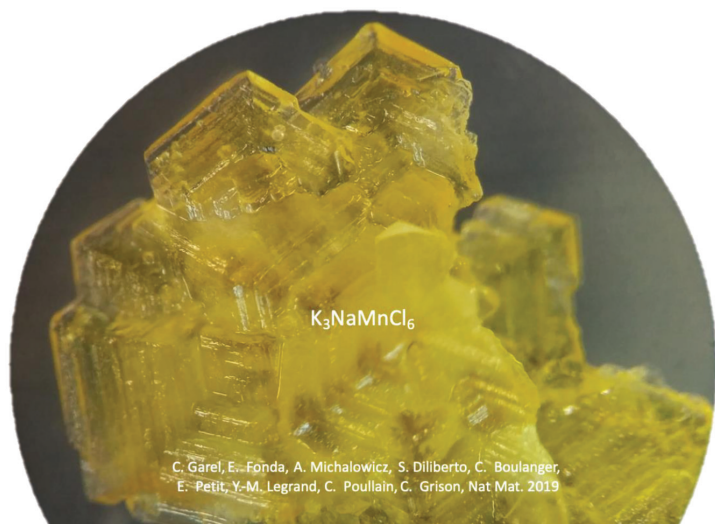


Figure 7 - Exemple d'un sel mixte caractéristique d'un écocatalyseur à base de manganèse.

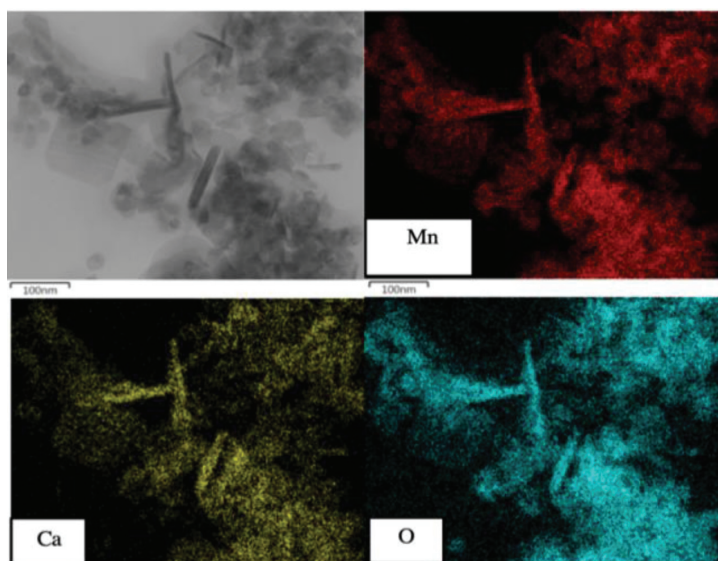


Figure 8 - Cliché HR-TEM EDX d'un Eco-CaMnOx: un écocatalyseur biomimétique des clusters photosynthétiques [9].

les clusters photosynthétiques (figure 8). Les Eco-CaMnOx se démarquent clairement des catalyseurs conventionnels en permettant l'époxydation quantitative de substrats fragiles (α - et β -pinènes) ainsi que la double époxydation du limonène.

- La présence d'une **matrice minérale** constituée des éléments cationiques physiologiques permet de disperser et stabiliser les nanoparticules formées (2-4 nm) par les métaux de transition. Leur agrégation est ainsi évitée et conduit à des réactions catalysées avec de **très faibles charges** en catalyseur ; ceci est particulièrement avantageux dans le cas des platinoïdes.

Les réactions de couplage de Suzuki, Heck et Sonogashira sont réalisées sans ligands et sans additifs, ce qui est un avantage important en chimie verte (voir encadré).

- Les résultats obtenus ont montré que les écocatalyseurs pouvaient présenter des performances et des **sélectivités très supérieures** aux catalyseurs classiques. On citera par exemple la réduction chimiosélective du groupe carbonyle d'une énone, de bromo- et iodoaryles en présence de groupes carbonyles, nitro ou cyano [10].

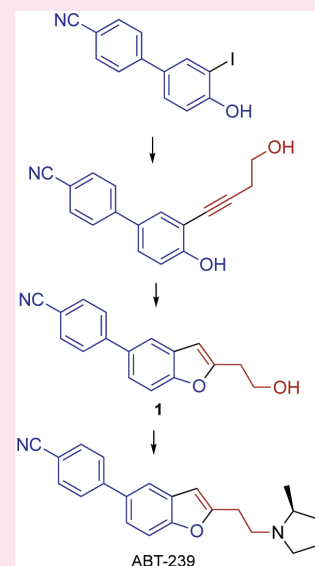
Ce nouveau concept a permis la préparation d'une large variété de catalyseurs écologiques performants, à réactivité

Encadré

Stratégie de synthèse de l'ABT

Un intérêt particulier repose sur la possibilité d'utiliser Eco-Pd dérivé d'espèces végétales dans une synthèse en cascade. Ainsi par exemple, la synthèse de l'ABT (4-(2-(2-(2-méthyl-1-pyrrolidinyl)éthyl)-1-benzofuran-5-yl)benzonnitrile) illustre cette possibilité. L'ABT est un agoniste inverse du récepteur H3 qui a été étudié pour le TDAH, la schizophrénie et la maladie d'Alzheimer.

La synthèse est basée sur une étape clé: le couplage de Sonogashira entre le 4-cyano-4'-hydroxy-3'-iodobiphényle avec le butyn-3-ol, suivi de la cyclisation du produit attendu en benzofurane **1**. Le composé **1** est préparé à partir de l'iodoaryle commercial, montrant une bonne tolérance vis-à-vis du groupe nitrile lors du couplage. L'intermédiaire hydroxybutynyl-phénol cyclise ensuite *in situ* pour donner l'alcool benzofurane **1** dans une réaction one-pot. La conversion de l'iodoaryle est quantitative. La cyclisation est l'étape cinétiquement limitante et conduit à un rendement global de 53 %.



modulable, tout en respectant les principes de la chimie durable. Les écocatalyseurs ont permis de revisiter les grands mécanismes de la synthèse organique: catalyse acide de Lewis, basiques, réductions vertes, oxydations vertes, réactions de couplages croisés.

- Les écocatalyseurs ont permis la **synthèse de biomolécules** complexes à l'impact industriel et sociétal important. Ils permettent notamment la synthèse de molécules recherchées telles que des antimétabolites, ADN et ARN coiffés, agents de biocontrôle, insecticides de nouvelle génération, actifs cosmétiques et intermédiaires clés de l'industrie chimique.

- Les réactions écocatalysées peuvent être réalisées dans des **solvants verts**, y compris l'eau, **ou sans solvant**. On citera notamment l'exemple avantageux de la réaction de Suzuki en série hétérocyclique réalisée dans l'eau, des couplages de Sonogashira en milieu glycérol/BuOH, des réductions réalisées dans l'isopropanol, des coupures oxydantes dans le butanol ou dans le mélange eau/acétone, et encore la réaction de Garcia-Gonzalez effectuée dans un mélange sans solvant (figure 9).

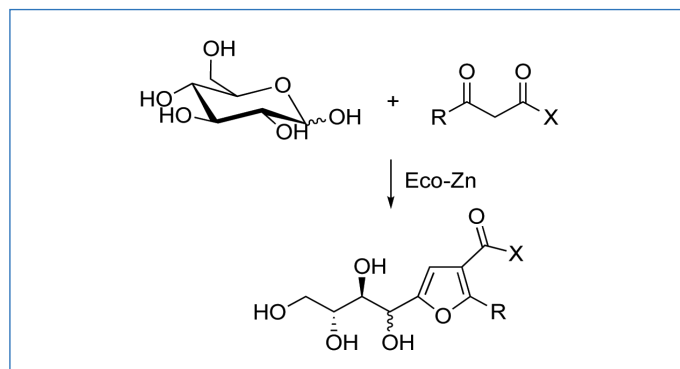


Figure 9 - Réaction de Garcia-Gonzalez écocatalysée et sans solvant.

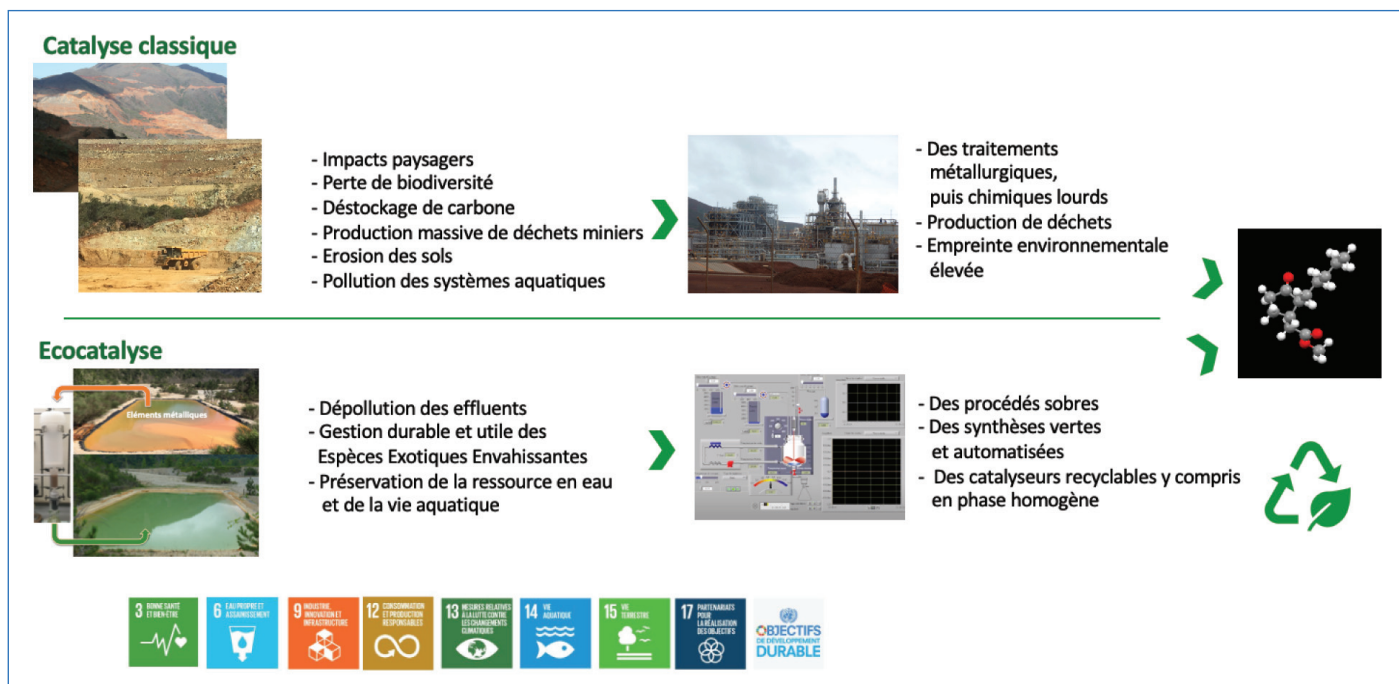


Figure 10 - Une analyse de cycle de vie au service de la décarbonation : l'exemple de la filière palladium.

• Grâce aux travaux sur la biosorption, il est possible de **recycler et ré-utiliser** les écocatalyseurs, y compris en phase homogène. Cette possibilité inhabituelle a été éprouvée avec la cycloaddition alcynes-azides cuprocatalysée, les couplages de Suzuki et de Sonogashira [11].

Une analyse de cycle de vie qualitative permet d'illustrer l'intérêt de toute la filière écocatalyse en comparaison avec la catalyse classique : de la préservation des systèmes aquatiques jusqu'au développement d'une chimie durable au service de la décarbonation (figure 10).

En conclusion, le concept de l'écocatalyse a permis de se libérer de l'intégralité des limitations propres aux méthodes existantes via une nouvelle génération de matériaux fonctionnels écologiques stables et recyclables. Ils présentent plusieurs interfaces réactives dont les propriétés peuvent être contrôlées à partir de l'intensité et de la nature de l'interaction métal/substrat recherchée. Celles-ci sont liées à la biodiversité des espèces végétales utilisées en biosorption.

Pour la première fois, il est possible de préparer des catalyseurs métalliques biosourcés. Mis en œuvre dans des procédés sobres utilisant des substrats, réactifs et solvants biosourcés, ils permettent de synthétiser des produits de synthèse 100 % biosourcés. Les écocatalyseurs ne sont donc pas de simples substituts des catalyseurs issus de la métallurgie, mais de nouveaux outils qui intègrent une triple vision : chimie, écologie, environnement.

Les auteurs remercient le CNRS, la Région Occitanie et tous les partenaires du programme FEDER « Eaux végétales » (ChimEco, CNR, ETPB Gardons, SM Ganges-Le Vigan, Klorane Botanical Foundation, Suez) pour leur contribution ou leur aide financière.

(1) Édaphique : relatif au sol.

(2) Culture hydroponique : technique de production hors-sol. Les racines des plantes cultivées ne plongent pas dans leur environnement naturel (le sol), mais dans un liquide nutritif.

(3) EXAFS : « extended X-ray absorption fine structure » ; XANES : « X-ray absorption near edge structure » ; DRXP : « powder X-ray diffraction ».

[1] M. Miletto, *Rapport mondial des Nations Unies sur la mise en valeur des ressources en eau*, 2020, www.unesco.org/new/fr/natural-sciences/environment/water/wwap/wwdr (consulté le 18/04/2021).

[2] D. Blottière, E. Sarat, A. Dutartre, *Rapport de l'IPBES : les EEE parmi les 5 facteurs du déclin de la biodiversité*, 2019, <https://especes-envahissantes-outramer.fr> (consulté le 18/04/2021).

[3] A. Azoulay, *Rapport mondial des Nations Unies sur la mise en valeur des ressources en eau*, 2018, <https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000261466/PDF/261466fre.pdf.multi> (consulté le 18/04/2021).

[4] E. Orsenna, *L'avenir de l'eau : petit précis de mondialisation II*, Fayard, 2008.

[5] A. Stanovych, M. Balloy, T.K. Olszewski, E. Petit, C. Grison, Depollution of mining effluents: innovative mobilization of plant resources, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2019, 26(19), p. 19327-334.

[6] A. Garcia, P.-A. Deyris, P. Adler, F. Pelissier, T. Dumas, Y.-M. Legrand, C. Grison, I - Ecologically responsible and efficient recycling of Pd from aqueous effluents using biosorption on biomass feedstock, *J. Cleaner Prod.*, 2021, 299, 126895.

[7] C. Grison, Y. Lock Toy Ki., Ecocatalysis, a new vision of green and sustainable chemistry, *Curr. Opinion Green Sustain. Chem.*, 2021, 29, p. 100461.

[8] C. Garel, E. Fonda, A. Michalowicz, S. Diliberto, C. Boulanger, E. Petit, Y.M. Legrand, C. Poullain, C. Grison, Structure and composition of the first biosourced Mn-rich catalysts with a unique vegetal footprint, *Mat. Today Sust.*, 2019, 5, 100020.

[9] C. Bihanic, S. Diliberto, F. Pelissier, E. Petit, C. Boulanger, C. Grison, Eco-CaMnOx: a greener generation of ecocatalysts for eco-friendly oxidation processes, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2019, 8(10), p. 4044-4057.

[10] P. Adler, P.-A. Deyris, S. Diliberto, C. Boulanger, C. Grison, A green approach for the reduction of representative aryl functional groups using palladium ecocatalysts, *Green Chem. Lett. Rev.*, 2021, 14(2), p. 233-244.

[11] P. Adler, T. Dumas, P.-A. Deyris, E. Petit, S. Diliberto, C. Boulanger, C. Grison, II - From ecological recycling of Pd to greener Sonogashira cross-coupling reactions, *J. Cleaner Prod.*, 2021, 293, 126164.

Claude GRISON*,

Professeure, directrice de recherche au CNRS, cofondatrice de la société BioInspir.

Pierre LE BLAINVAUX,

Cofondateur de la société BioInspir, Boulogne-Billancourt.
pierre.leblainvaux@bioinspir.com

*Laboratoire de Chimie bio-inspirée et d'innovations écologiques (ChimEco, UMR 5021 CNRS), Université de Montpellier, Grabels.
claude.grison@cnrs.fr
www.bioinspir.com