

Des métaux lourds pour la chimie verte

Les éléments métalliques extraits de plantes aux capacités de stockage étonnantes remplacent avantageusement certains réactifs utilisés pour des synthèses chimiques industrielles.



PAR **Claude Grison**, professeur à l'université Montpellier-II et chimiste organicienne au Centre d'écologie fonctionnelle et évolutive de Montpellier.

LAURÉATE du Prix La Recherche 2011 mention environnement

La pollution des sols par les métaux lourds est un problème. Elle concernerait bien plus de la moitié des 2 617 sites contaminés en France, d'après les chiffres les plus récents du ministère de l'Écologie [1]. Ces sites sont essentiellement des exploitations minières encore en activité, ou bien laissées en friche.

Au-delà des problèmes environnementaux, ce phénomène est très préoc-

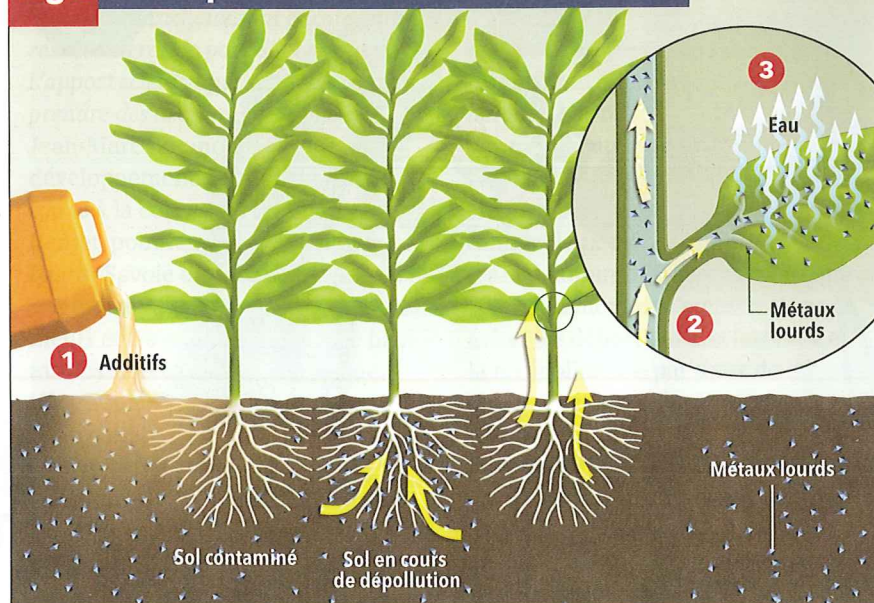
cupant d'un point de vue sanitaire. En dégradant la qualité du sol, dont dépend la qualité de l'eau et des produits alimentaires, il augmente en effet les risques sur la santé. Récemment, on a ainsi mis en évidence des exemples de saturnisme chez des enfants habitant à proximité d'anciens sites miniers d'où l'on avait extrait des métaux lourds.

Quelle réponse apporter ? Des botanistes ont découvert sur ces sites pollués, il y a une trentaine d'années, des végétaux aux propriétés surprenantes : des plantes dites « hyperaccumulatrices de métaux lourds ». Comme leur nom le laisse entendre, ces plantes sont capables de séquestrer dans leurs feuilles les métaux lourds, aujourd'hui appelés « éléments traces métalliques ». Elles participent ainsi à la dépollution des sols. Seul problème : les chercheurs ont aussi observé que, quand ces plantes meurent, la pollution qu'elles ont accumulée retourne dans la terre. Comment remédier à cela ? Diverses équipes, en particulier anglo-saxonnes, y ont réfléchi (lire « L'échec relatif du biominerai », p. 62).

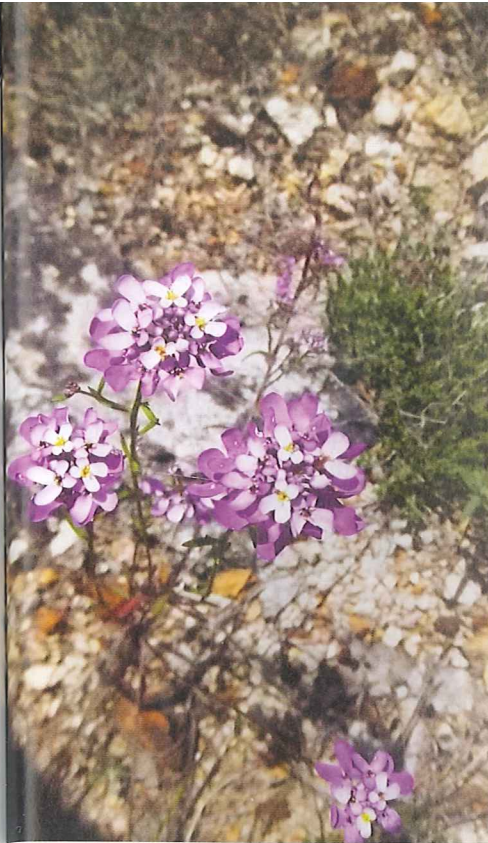
Accélérer les réactions. Avec mes collègues du Centre d'écologie fonctionnelle et évolutive de Montpellier, nous nous y intéressons depuis cinq ans environ. Notre idée est de combiner la réhabilitation écologique durable de sites miniers et la transformation des éléments traces métalliques d'origine végétale en catalyseurs pour l'industrie chimique.

La catalyse permet d'accélérer le déroulement d'une réaction chimique

Fig.1 La séquestration des métaux lourds



LES PLANTES HYPERACCUMULATRICES doivent compter sur une augmentation de l'acidité du sol autour d'elles pour stocker les métaux lourds. Cette acidité accrue survient naturellement, via des pluies acides par exemple, ou par l'ajout d'additifs (1). Elle favorise la solubilité des métaux lourds dans l'eau. Celle-ci les entraîne dans les feuilles des plantes (2) où, tandis que l'eau s'évapore, ils sont séquestrés (3). © INFOGRAPHIE : SYLVIE DESSERT



***Noccaea caerulescens* (à gauche) est une plante hyperaccumulatrice de zinc qui pousse dans le Gard ; *Geissois pruinosa* (à droite) est un arbre de Nouvelle-Calédonie qui séquestre le nickel. Des traitements en laboratoire de ces plantes (au centre) permettent de préparer des réactifs très efficaces pour l'industrie.** © PHOTOS CLAUDE GRISON

qui, autrement, se produirait de manière beaucoup plus lente. Ce procédé, largement utilisé par les industries cosmétique et du médicament pour synthétiser des molécules, par la chimie lourde, ou encore par la pétrochimie, fait souvent appel aux métaux lourds, qui sont des catalyseurs très efficaces. Inconvénients : leur extraction du minerai coûte de plus en plus cher en argent et en consommation d'énergie, du fait de la raréfaction des ressources ; elle implique aussi le rejet croissant de solvants polluants.

Voilà pourquoi nous avons pris le pari de montrer que les éléments traces métalliques d'origine végétale peuvent se substituer efficacement à ceux obtenus par voie classique. Ce concept remporte d'ailleurs un vrai succès, puisque nos résultats sont aujourd'hui suffisamment solides pour permettre d'envisager le développement industriel de cette chimie plus « verte », aussi efficace, et moins coûteuse, que les procédés de production classiques.

Les plantes « hyperaccumulatrices de métaux lourds » sont des plantes qui tolèrent dans leurs feuilles des quantités d'éléments traces métalliques entre cent et dix mille fois plus élevées que les

plantes normales, le tout sans en mourir. La communauté scientifique internationale a d'ailleurs fixé un seuil, repris par l'Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie, au-delà duquel une plante est considérée comme hyperaccumulatrice. Ce seuil dépend de la toxicité de l'élément trace séquestré : pour le cadmium, très dangereux, il est fixé à 100 milligrammes par kilogramme de plante séchée ; il est de 1 000 milligrammes par kilogramme pour le cobalt, le cuivre ou encore le nickel ; et de 10 000 milligrammes par kilogramme pour le man-

ganèse ou le zinc. Quant au mécanisme qui permet à ces végétaux de stocker les éléments traces métalliques dans leurs parties aériennes, les scientifiques n'ont pour l'instant réussi à en définir que le principe général [fig. 1].

Traiter les feuilles. Sur les deux sites où nous menons nos recherches, Saint-Laurent-le-Minier, dans le Gard, et Thio, en Nouvelle-Calédonie, nous n'avons sélectionné que quelques espèces locales de plantes hyperaccumulatrices de métaux lourds pour conduire notre double expérience de dépollution des sols et de production de catalyseurs d'origine végétale. Dans le Gard, sur une ancienne mine de zinc, il s'agit de deux plantes qui poussent localement, au ras du sol, dans des conditions de très forte chaleur, de vent et d'aridité : *Noccaea caerulescens* et *Anthyllis vulneraria*. Pour la Nouvelle-Calédonie, nous nous sommes aussi limités à deux espèces végétales locales, alors que l'île en possède plus d'une quarantaine : un arbre, *Geissois pruinosa*, qui accumule le nickel ; et une plante, *Grevillea exul*, qui accumule le manganèse.

Après avoir récolté les feuilles de ces plantes qui poussent de manière >>>

L'essentiel

> **LES MÉTAUX LOURDS** accumulés dans certaines plantes peuvent être extraits et utilisés dans l'industrie chimique.

> **L'EFFICACITÉ** de cette technologie provient du mélange entre ces métaux et certains éléments contenus dans les plantes.

> **CETTE « CHIMIE VERTE »** pourrait pallier la raréfaction des ressources en métaux lourds d'origine minière.

Des métaux lourds pour la chimie verte

» naturelle, nous leur faisons subir un traitement spécifique : lavage, broyage et chauffage. Cela nous permet d'obtenir des concentrations bien supérieures au seuil minimal fixé pour l'hyperaccumulation, de l'ordre de 154 grammes de zinc par kilogramme de biomasse séchée pour les plantes gardoises par exemple. L'intérêt est alors de se débarrasser totalement de la matière organique, qui nous est inutile pour transformer ces éléments traces métalliques en catalyseurs pour l'industrie chimique.

Des impuretés à trier. Comment la catalyse est-elle rendue possible avec les éléments traces métalliques ? Dans leur cas, elle résulte souvent d'une lacune sur les ions positifs. Cette lacune provoque en effet chez eux une tendance naturelle à rechercher un site excédentaire en électrons, appelée propriété acide de Lewis, afin de combler le manque. Lorsqu'on les mélange aux réactifs chimiques qui sont censés former la molécule que l'on veut synthétiser, les métaux lourds attaquent ces réactifs pour y trouver ce qui leur fait défaut. Ils provoquent alors des ruptures de liaisons chimiques, et en favorisent de nouvelles : celles qui permettent la formation de la molécule que l'on cherche à créer.

Pour notre première expérience, nous avons choisi une réaction très utilisée dans l'industrie : l'hydrochloration des alcools. Une entreprise, située non loin de notre laboratoire, à Montpellier, emploie en effet abondamment cette réaction, qui sert notamment pour la mise au point d'un indicateur coloré de l'acidité, la phénolphaléine.

Dans cette hydrochloration, c'est le chlorure de zinc qui sert généralement de catalyseur. Nous avons donc tenté de remplacer le zinc de l'industrie métallurgique par le zinc extrait à Saint-Laurent-le-Minier sur nos plantes hyperaccumulatrices. Nous pensions que cette réaction constituerait une entrée en matière facile. Ce fut loin d'être le cas. Pour obtenir des rendements aussi bons que ceux de l'industrie chimique, il nous a fallu plus d'un an de recherches.

L'une de nos principales difficultés a été d'obtenir un catalyseur performant à base de zinc d'origine végétale. Alors que nous tablions sur une seule étape pour l'obtenir – contre une dizaine dans l'industrie chimique, il nous a fallu en ajouter une, la purification partielle : le zinc contenait certaines impuretés, des cations métalliques, qui inhibaient la réaction.

À l'aide d'une colonne remplie de résine, dans laquelle nous faisons pas-

ser tous les constituants de la réaction, nous avons donc cherché à séparer les cations actifs et non actifs en catalyse. Après de très nombreux essais, nous avons finalement déterminé les éléments qui entravaient la transformation chimique : le sodium, le potassium, le calcium et le magnésium. En revanche, nous avons conservé ceux utiles à la réaction : essentiellement des cations d'origine physiologique tels que le fer et le cuivre. Ceux-ci, combinés astucieusement au zinc, améliorent en effet les capacités catalytiques de ce dernier [2].

L'exemple de Rhodia. Avec le recul, cette expérience a peut-être été la plus difficile de toutes celles que nous avons tentées. Cette première démonstration nous a d'ailleurs décidés à changer notre stratégie. Plutôt que de concurrencer des procédés industriels qui fonctionnent très bien, nous nous sommes orientés vers ceux pour lesquels il existe une marge de progression significative. Dans cet esprit, nous nous sommes intéressés à la synthèse de la paréthoxyacétophénone. Cette molécule est un intermédiaire clé de l'industrie pharmaceutique, indispensable à la préparation de médicaments actifs contre l'asthme, l'hypertension, l'inflammation ou encore le cancer.

Jusqu'à il y a peu, sa mise au point requérait l'emploi d'un catalyseur très efficace, mais très corrosif : le trichlorure d'aluminium. L'utilisation de ce dernier impliquait de nombreux traitements pour isoler le composé préparé, ainsi que de multiples opérations pour le détruire lui-même après séparation : son extrême dangerosité le rend en effet inutilisable plus d'une fois.

Puis l'un des géants français de l'industrie chimique, Rhodia, a réussi à préparer la paréthoxyacétophénone en s'affranchissant du trichlorure d'aluminium. L'entreprise a fait breveter son travail, mais nous savons tout de même que son procédé de synthèse utilise comme catalyseur un minéral microporeux spécial, de la famille des zéolithes*. Selon Rhodia, l'activation du réactif par le catalyseur suffit mainte-

L'échec relatif du biominerai

Au milieu des années 2000, des scientifiques anglo-saxons ont développé la production de minerais à partir des métaux lourds d'origine végétale. Rufus Chaney, rattaché au ministère américain de l'Agriculture, a par exemple réussi à cultiver vingt tonnes par hectare d'une plante hyperaccumulatrice de nickel, *Alyssum murale*. Le rendement, lui, était d'environ 400 kilogrammes de nickel à l'hectare. Quant à Brett H. Robinson, de l'université néo-zélandaise de Canterbury, il a estimé possible de cultiver jusqu'à 5,2 tonnes par hectare de *Thlaspi caerulescens*, plante hyperaccumulatrice de zinc, pour un rendement de près de 60 kilogrammes de zinc par hectare. Mais ces recherches sont restées sans lendemain : les transformations chimiques nécessaires à la production de ces biominerais se révélaient très onéreuses. Les entreprises prêtes à investir dans le développement de cette filière ont donc finalement reculé.



À Saint-Laurent-le-Minier, dans le Gard, différentes méthodes de culture des plantes hyperaccumulatrices de métaux sont testées, afin de préparer une exploitation durable de celles-ci. Les végétaux utilisés sont des espèces qui poussent naturellement sur le site. © PHOTOS CLAUDE GRISON

nant pour obtenir la para-méthoxyacétophénone dans des conditions plus écologiques, et avec la même efficacité que précédemment. Le procédé, assure l'entreprise, simplifie en plus considérablement le traitement de la réaction, puisque seule une filtration serait désormais nécessaire pour séparer le catalyseur du solide.

Ce résultat nous a fortement inspirés. Et nous nous sommes fixé comme objectif de faire au moins aussi bien avec des catalyseurs à base de chlorure de zinc et de nickel dérivé de plantes. Nous avons une nouvelle fois utilisé nos végétaux hyperaccumulateurs de zinc et de nickel poussant à Saint-Laurent-le-Minier et en Nouvelle-Calédonie. Sans entrer dans le détail, puisque notre travail est aujourd'hui protégé par deux brevets internationaux, nous avons procédé à différents essais en laboratoire en ajustant les conditions opératoires à cette nouvelle transformation [3]. Ceux-ci nous ont permis d'identifier les impuretés à conserver pour améliorer les capacités catalytiques du chlorure de zinc ou de nickel d'origine végétale. Nous avons ensuite mis au point des procédés spécifiques d'extraction et de transformation du catalyseur, et de synthèse de la molécule.

Stabiliser le catalyseur. Le résultat final a été à la hauteur de nos espoirs : nous avons obtenu des rendements de para-méthoxyacétophénone comparables à ceux du trichlorure d'aluminium en employant quatre fois moins de catalyseur. Moins gourmand, notre procédé est aussi nettement plus écologique, puisque son utilisation réduit à trois le nombre d'étapes nécessaires afin d'aboutir à la réaction complète : préparation du catalyseur (par la déshydratation des feuilles notamment), mélange du catalyseur avec les réactifs chimiques sur un support adapté, puis déclenchement de la réaction.

Autre avancée intéressante : la possibilité de recycler le catalyseur à base de chlorure de zinc végétal. Auparavant, nous l'avons dit, quand les chimistes utilisaient le trichlorure d'aluminium,

***UNE ZÉOLITHE** est un solide poreux naturel ou de synthèse.

***LE RÈGLEMENT REACH** a pour objectif l'enregistrement, l'évaluation, l'autorisation et les restrictions des substances chimiques dans l'Union européenne.

celui-ci était entraîné dans l'eau en fin de manipulation, et définitivement perdu. Là, nous avons découvert que les scories des sites miniers sur lesquels les plantes ont poussé peuvent être utilisées comme support solide des catalyseurs. Ces déchets, provenant des opérations de traitement des minéraux métalliques ou de l'affinage de certains métaux, représentent en effet un support chimiquement idéal : il y subsiste des oxydes métalliques, qui stabilisent le catalyseur sur le support, et l'empêchent ainsi de se dégrader. En fin de réaction, il suffit d'une filtration pour récupérer le catalyseur fixé sur ces particules solides. Après avoir été retraité, celui-ci peut être réutilisé dans une nouvelle réaction, sans perte d'efficacité.

Aujourd'hui, nous travaillons sur la synthèse de près de 300 molécules, à l'aide de catalyseurs au zinc, au nickel ou au manganèse d'origine végétale. Parmi les projets en cours, la mise au point d'un agent anti-inflammatoire en n'utilisant que des catalyseurs végétaux de la première à la dernière étape.

Ce type de réaction chimique plus « verte » devrait permettre, nous l'espérons, de répondre aux exigences de plus en plus strictes du règlement européen Reach* sur l'utilisation des produits chimiques, et aux principes du réseau international de chimie verte. L'enjeu, en effet, est de taille : il s'agit de donner aux industriels comme aux chercheurs des moyens plus écologiques de continuer à développer des molécules, alors que les ressources minières en métaux lourds se raréfient, et que de moins en moins de types de catalyseur leur sont autorisés. ■

[1] <http://bit.ly/z6buOf>.

[2] C. Grison et M. Urbano, enveloppe Soleau n° 356863, 2009.

[3] C. Grison et J. Escarré, brevet CNRS n° PCT/FR2010/052451, 2010.