# **Entretien**

# **Dépolluer** par les **plantes**, un procédé valorisable

Professeur à l'Université Montpellier 2 et chercheur au Centre d'écologie fonctionnelle et évolutive (CEFE), Claude Grison s'intéresse aux capacités qu'ont certaines plantes de concentrer les métaux lourds. Son objectif : transformer un processus de dépollution naturelle en un procédé économiquement viable.

### Dans quel cadre s'inscrivent vos travaux?

Hvec mon équipe, nous menons un projet de restauration écologique d'un site minier jadis exploité par la société Metaleurop, à Saint-Laurent-le-Minier dans le Gard. Ce projet s'appuie sur la phytoremédiation, c'est-à-dire l'utilisation des plantes pour dépolluer les sols contaminés. C'est un botaniste néozélandais, Robert Brooks, qui, en 1998, a publié pour la première fois l'existence sur ce site de deux plantes, Thlaspi caerulescens et Iberis intermedia, qui se sont adaptées à des sols extrêmement chargés en métaux lourds, à première vue incompatibles avec toute forme de vie végétale (1, 2). Au fil du temps, ces plantes ont acquis la propriété d'hyper-accumuler certains métaux lourds : le zinc (Zn), le cadmium et le plomb, voire le thallium pour Iberis intermedia. Un processus qui s'est mis en place très lentement.

Vous êtes chimiste de formation. Comment vous êtes-vous retrouvée impliquée dans cette démarche plutôt écologiste ?

En 2007, des étudiants en classe préparatoire aux grandes écoles sont venus me trouver pour parrainer leur projet d'étude sur la dépollution des systèmes naturels par les plantes. C'est à cette occasion que j'ai découvert les travaux de mon collègue du CEFE, José Escarré, qui, avec d'autres botanistes, s'intéressait depuis l'année 2000 à la présence de ces plantes sur ce site minier (3). Ses observations sur leur capacité de tolérance et d'extraction m'ont vraiment passionnée. Il travaillait sur les perspectives de phytoremédiation du site. Jusqu'alors, on n'avait encore trouvé aucun débouché permettant d'utiliser cette biomasse riche en métaux lourds. La pollution était transférée du sol vers la plante et à la mort de celle-ci, elle réintégrait le sol. Le problème de dépollution était donc déplacé sans pour autant être résolu. Or avec la chimie, il devenait possible d'utiliser les capacités des feuilles de ces plantes à concentrer les métaux lourds. C'est

alors qu'a émergé l'idée de mettre au point un procédé innovant d'un point de vue chimique, ayant pour base ce processus naturel qu'est la phyto-extraction. Au départ, il s'agissait seulement de savoir si ce procédé trouverait un intérêt sur le long terme. Par ailleurs, il était impératif d'apporter une dimension sociale et économique à nos travaux si nous voulions obtenir le soutien de l'Ademe, du CNRS et du Cemagref. En tant que chimiste organicienne, j'ai imaginé un procédé sobre qui permettait de valoriser les propriétés de ces plantes, simple et surtout transposable à l'échelle industrielle, mais également peu coûteux.

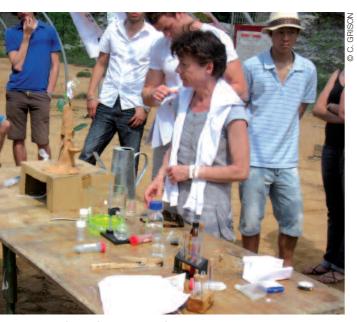
## En quoi consiste ce procédé?

Dans les vacuoles des feuilles hyper-accumulatrices de Zn<sup>2+</sup> par exemple, Zn<sup>2+</sup> est associé à des complexes de type carboxylique (2 RCOO- + Zn2+), tel que le malate de zinc. Le procédé que j'ai mis au point consiste à changer d'anion en remplaçant le carboxylate par des chlorures, pour obtenir du chlorure de zinc (ZnCl<sub>2</sub>). Cette transformation facile et d'un coût peu élevé implique dans un premier temps de déshydrater les feuilles. Puis l'ajout d'acide chlorhydrique associé à une activation ultrasonore détruit les polymères biologiques, les membranes cellulaires et rompt les liaisons ioniques entre les sels d'acides organiques et le zinc oxydé pour produire du ZnCl<sub>2</sub>. Je ne cherchais pas à purifier ce composé à outrance, car cela aurait signifié se mettre en compétition avec les grands producteurs de l'industrie métallurgique. Je voulais en revanche montrer que des cations métalliques présents physiologiquement dans la feuille s'associent à ZnCl2 pour constituer une nouvelle espèce active en synthèse organique, de type MXClY avec un nombre « x » d'atomes de cation et « y » d'atomes de chlore. Il s'agit d'acides de Lewis à partir desquels, en utilisant leurs propriétés catalytiques, il est possible de fabriquer de nouvelles molécules,

(1) Robinson et al. (1998) Plant Soil 203, 47-56 (2) Leblanc et al. (1999) Econ Geol 94, 109-14 (3) Escarré et al. (2011) Water Air Soil Pollut 216, 485-504

Thlaspi caerulescens, qui a la propriété d'accumuler les métaux lourds, est utilisée pour dépolluer les sols contaminés.





Claude Grison entend développer une chimie catalytique nouvelle, dans l'esprit des principes de la chimie verte.

par exemple des médicaments, des antiseptiques, des colorants, des molécules odorantes, des substances naturelles, des polymères biologiques, des molécules de synthèse servant de briques pour la construction de structures élaborées... Considérés comme l'équivalent chimique d'une enzyme, ces catalyseurs sont indispensables dans de nombreuses transformations chimiques.

## Quelles sont les applications de votre procédé?

Il s'agit de développer une chimie catalytique nouvelle, en montrant que certaines réactions qui marchaient mal avec ZnCl2 ou AlCl3 seul, se font beaucoup mieux avec le système catalytique d'origine végétale, à savoir les acides de Lewis. À Saint-Laurent-le-Minier, les plantes concentrent sept espèces métalliques intéressantes et des effets additifs voire synergiques entre les différents acides de Lewis peuvent avoir lieu. On l'a observé dans des réactions de chimie fine en laboratoire, qui aboutissent à la synthèse de médicaments comme des antimitotiques, des analgésiques et des anti-inflammatoires. Des molécules d'intérêt biologique fabriquées grâce aux acides de Lewis pourraient donc naître de ces réactions, par exemple de nouveaux agents antiviraux ou des anticancéreux comme les antimitotiques... les acides de Lewis dérivés des espèces végétales pourraient servir à fabriquer des molécules dites « plateformes aromatiques », qui sont des briques moléculaires permettant de concevoir de nombreuses autres molécules, développées à très grande échelle dans l'industrie chimique. L'utilisation de ces acides de Lewis est intéressante à trois niveaux : elle permet de proposer des procédés de synthèse plus respectueux de l'environnement; elle anticipe l'épuisement des ressources minérales nécessaires à ces synthèses et enfin, elle contribue à la valorisation des efforts de phytorestauration des sites en apportant une valeur économique à la biomasse produite. Par ailleurs, on essaie d'améliorer le procédé avec des objectifs précis, c'est-à-dire transposables à l'échelle industrielle et répondant à l'évolution actuelle de la « chimie verte », qui est de produire des molécules chimiques à partir de molécules biosourcées, c'est-à-dire issues de ressources végétales non alimentaires, donc biodégradables et moins toxiques. L'intérêt écologique de nos travaux est aujourd'hui reconnu. En 2009, l'Ademe nous a décerné le premier prix des « Techniques innovantes pour l'environnement » au salon Pollutec. En 2010, nous avons reçu le trophée « Eco-Action », un concours organisé par les communes, récompensant les actions les plus remarquables dans le domaine de l'environnement et du développement durable. Par ailleurs, deux brevets internationaux ont été déposés et publiés par le CNRS ces dernières années (4,5). Les programmes IngEcoTech (CNRS-Cemagref) et Ecotech (ANR) soutiennent également ces recherches.

### Pourquoi ce site de Saint-Laurent le Minier en particulier ? Y-a-t'il d'autres lieux que vous exploitez ?

Avec son abondance naturelle en plantes hyperaccumulatrices de zinc et l'attitude très constructive des responsables locaux et de la population, très impliqués dans le projet, nous avons fait de Saint-Laurent-le-Minier un modèle pour d'autres sites du même genre. En termes de superficie, il reste malheureusement trop petit pour permettre le développement d'une nouvelle filière verte répondant entièrement aux besoins de l'industrie chimique. Je travaille également en Nouvelle-Calédonie, qui compte plus d'une quarantaine de plantes accumulatrices de métaux lourds, en particulier de nickel et de manganèse. Elles se développent naturellement sur l'île principale, la Grande Terre et leur biomasse est importante. Plus de 40 espèces hyper-accumulatrices différentes ont été répertoriées (6). L'un des trois gros exploitants miniers de Nouvelle-Calédonie soutient financièrement le programme de revégétalisation que nous avons mis en œuvre et nous avons l'appui technique, mais aussi scientifique, de l'Institut agronomique calédonien. Récupérer les métaux lourds dans les plantes devrait, face à la raréfaction des ressources minérales en zinc, nickel... dans le monde, être envisagé comme une solution d'avenir.

# Peut-on parler d'une nouvelle dynamique chimique?

Sans aucun doute, d'autant que nous avons la satisfaction d'avoir travaillé dans l'esprit des principes de la chimie verte. Nous montrons chaque jour que développer un procédé vert pour la chimie catalytique ne constitue pas une régression technique et que son efficacité n'est pas remise en cause parce qu'il est « vert ». Au contraire, cette recherche est pour nous une opportunité d'innover et d'évoluer vers des systèmes de plus en plus performants et respectueux de l'environnement.

(4) Grison et Escarré (2009) Brevet international CNRS n° PCT/FR2009/052312 (5) Grison et Escarré (2010) Brevet international CNRS n° PCT/FR2010/052451 (6) L'Huillier et al. (2010) Mines et Environnement en Nouvelle-Calédonie, IAC