

Introduction

Vers une écologie de la pollution industrielle ?

La protection de l'environnement est devenue une préoccupation majeure. Les effets non maîtrisés des multiples activités humaines affectent aujourd'hui la dynamique biologique et les équilibres biogéochimiques. Des indicateurs forts tels que changement climatique, érosion de la biodiversité, pollution des sols, des cours d'eau et des nappes phréatiques témoignent de la nécessité de l'élaboration de nouvelles stratégies de protection de la biosphère. Les activités anthropiques et les déchets générés, qu'ils soient domestiques, industriels ou agricoles, contribuent largement à l'étendue des pollutions et à une atteinte de l'environnement. Chacun d'entre nous est confronté à des exemples qui témoignent de la nécessité d'élaborer des stratégies de protection de la nature. Ainsi par exemple, les biocides (insecticides, raticides, fongicides, algicides, acaricides ou herbicides), sont des composés chimiques dotés de propriétés toxicologiques, destinés à lutter contre la propagation d'animaux nuisibles (insectes ou rongeurs), d'algues, de plantes invasives (mauvaises herbes) ou de champignons phytopathogènes. Les résidus de produits phytosanitaires, de principes pharmaceutiques, solvants, résidus plastiques, cosmétiques... et de leurs produits de dégradation constituent des polluants émergents problématiques. Leurs mauvaises utilisations entraînent leur dispersion dans l'air, leur absorption par les plantes ou leur pénétration dans les sols où ils sont ensuite entraînés dans les milieux aquatiques par les eaux de pluie, allant contaminer cours d'eau, eaux souterraines et zones littorales.

Au-delà des polluants organiques, certaines exploitations minières intensives et activités industrielles métallurgiques sont à l'origine d'une pollution des sols et des systèmes aquatiques tout aussi redoutable, celle due aux éléments traces métalliques, dits ETM ou métaux lourds. 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 persistants dans les organismes et

les écosystèmes contaminés. Si certains ETM sont utiles à l'organisme (Zn, Fe, Mg, Cu, Ni, Co, Mo, Mn et B) comme cofacteurs d'enzyme, biocatalyseurs ou constituants de molécules essentielles à la vie (Mg-chlorophylle, Fe-hémoglobine), ils deviennent toxiques à partir d'un certain seuil. D'autres ne présentent aucune activité biologique mais sont toxiques même en très faible quantité (Cd, Pb, Hg, Sn, As, Tl).

D'un point de vue général, leur toxicité est due à leur similitude structurale avec les éléments essentiels, leur permettant de s'y substituer de façon compétitive. Ils s'associent alors aux ligands naturels présents dans les cellules. Ainsi par exemple, le plomb est capable de déplacer le calcium dans le tissu osseux. Il est alors stocké de façon insidieuse et discrète, puis libéré massivement lors d'une fracture, un traumatisme ou un stress. Les enfants sont particulièrement exposés, car ils possèdent des capacités d'absorption digestive 6 à 8 fois plus grandes que celles d'un adulte, mais une élimination rénale plus faible. Leur cerveau en croissance est aussi plus sensible. Dans le cas des sels de cuivre, la pollution est occasionnée par une utilisation fréquente (tuyauteries de distribution, câbles électriques, algicides, antifongiques, etc.) et une persistance des espèces métalliques. Nocifs pour les mammifères, ils sont aussi très toxiques pour les organismes marins [1].

La pollution métallique présente donc des risques réels sur la santé : les atteintes des systèmes nerveux, rénal, pulmonaire ou des tissus osseux sont clairement établies. Les conséquences environnementales sont également importantes. De fortes teneurs en éléments traces métalliques 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.

Les conséquences sont clairement établies :

- les pollutions métalliques conduisent à une érosion des sols, voire une phytotoxicité des systèmes sols ;
- l'érosion des sols entraîne une migration des ETM dans les systèmes sols-eau et une contamination des rivières ;
- ces phénomènes réduisent la fertilité des sols et entraînent la contamination des produits agricoles et alimentaires.

Les effets cumulés de l'évolution climatique (sécheresses, pluies intenses mais courtes, réchauffement global) et les différentes formes de pollutions précitées, associées à une surconsommation de l'eau et des produits agro-alimentaires font craindre à court terme une raréfaction des ressources vitales.

L'atteinte de la qualité des sols et des surfaces cultivables est préoccupante. Elle constitue un enjeu majeur de la sécurité alimentaire mondiale, qui est soumise à des contraintes croissantes [1] :

– *un défi démographique* : l'accroissement de la population mondiale devrait atteindre 9 milliards d'habitants en 2050 avec une urbanisation accrue de cette population (2/3 de la population mondiale en 2050 contre la moitié aujourd'hui) ;

– *un changement/réchauffement climatique* : avec des conséquences sur les événements extrêmes et une pression sur les rendements agricoles ;

– *une globalisation du marché mondial des denrées agricoles et alimentaires*, couplée à une évolution négative des habitudes alimentaires ;

– *une pression accrue sur les ressources*, en quantité comme en qualité : diminution de la disponibilité en eau potable accentuée par une répartition inégale, épuisement des ressources minérales, diminution de la disponibilité en terres arables, évolution des services écosystémiques, conversion de l'usage des terres, épuisement de certaines ressources de la mer.

La sécurité alimentaire et nutritionnelle est devenue un défi européen (programme Horizon 2020). Préserver la qualité de l'eau, des sols et de l'air sont ainsi devenus une priorité. Il y a donc une réelle nécessité à développer des technologies inventives et efficaces de restauration des sites, zones et écosystèmes pollués.

En 2002, Isenmann concevait l'écologie industrielle comme étant une philosophie qui prenait la nature comme modèle [2]. Aujourd'hui, la prise de conscience de la portée des problèmes environnementaux précités transforme ce concept en pistes d'actions concrètes. Il ne s'agit pas d'envisager un retour à une situation initiale. Le manque de données sur la caractérisation détaillée des interactions biotiques et abiotiques d'un écosystème particulier et antérieur à la pollution industrielle et les perturbations physicochimiques introduites par les activités anthropiques excluent le retour d'un habitat naturel à une situation préindustrielle. Il ne s'agit donc pas de restauration écologique au sens strict de sa définition. En revanche, la présence et l'étude des organismes adaptés à une situation de pollution industrielle permettent de définir de nouvelles approches de remédiation intégrées et bio-inspirées. Elles s'inscrivent dans le cadre d'une écologie globale, qui mobilise différents champs disciplinaires de l'écologie scientifique (végétale, microbienne, moléculaire, évolutive, fonctionnelle, chimique), de la biologie, de la toxicologie, de la physicochimie et de la chimie du vivant. Deux scénarii sont envisageables : la stabilisation ou la remédiation active des sites dégradés. Ces techniques de remédiation peuvent être schématiquement réparties en deux grands secteurs :

– la bioremédiation ;

– la phytoremédiation.

La bioremédiation repose sur l'utilisation d'espèces bactériennes spécifiques et adaptées à la décontamination de zones contaminées, notamment par les polluants organiques ou les radionucléides.

La phytoremédiation est plutôt 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 métalphytes [3]. Ces métalphytes sont définis comme étant capables de tolérer des concentrations en ETM, de survivre et de se reproduire sur de tels sites [4].

Plusieurs procédés de phytoremédiation sont possibles :

- 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 *phytostimulation* : les exsudats racinaires favorisent le développement des micro-organismes (bactéries et champignons) capables de biodégrader les polluants ;
- la *phytodécomposition* : les polluants sont transformés en composés moins toxiques ;
- la *phytovolatilisation* : les polluants volatils sont éliminés par évapotranspiration ;
- 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 [5-8].

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. 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 *P. gabriellae*). 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 [9, 10].

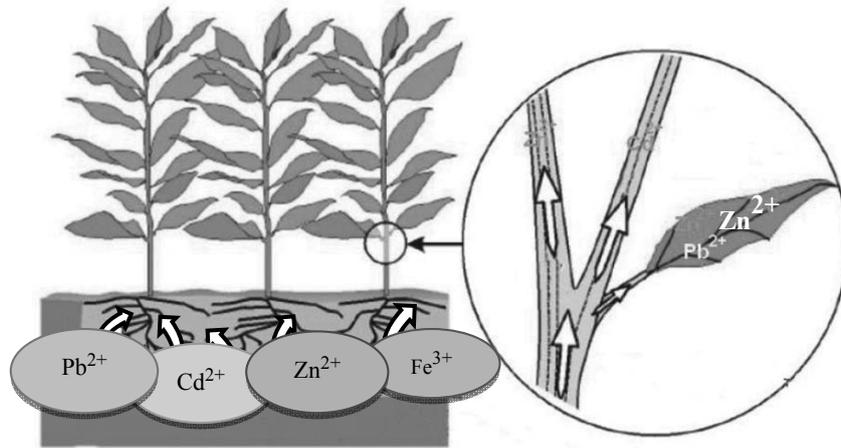


Figure 1. Représentation schématique du principe de la phytoextraction. Un focus a été fait sur une feuille montrant ainsi le transport et l'accumulation des ETM dans les feuilles

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. De plus, le phénomène d'extraction des ETM par le système racinaire augmente la fraction des éléments solubles. L'essor de la phytoextraction est entièrement lié à la valorisation de la biomasse générée.

Les deux stratégies les plus significatives de recyclage des plantes hyperaccumulatrices d'ETM reposent sur deux filières classiques et indépendantes :

- la filière inspirée du traitement de la biomasse : Bioénergie et plus particulièrement la filière bois-énergie [8, 11, 12] ;
- la filière inspirée du traitement du minerai : l'hydrométallurgie adaptée aux métaux d'origine végétale ou phytoextraction minière (*phytomining* [13]).

Dans le cas de la filière bois-énergie, deux problèmes immédiats encore non résolus concernent le devenir des résidus de combustion (et de leur toxicité éventuelle), ainsi que la volatilité des espèces métalliques lors de la combustion [8, 11, 12]. Beaucoup de questions restent donc en suspens.

La transposition des techniques hydrométallurgiques à la phytoextraction minière a été l'objet de recherches avancées. Les essais les plus avancés ont été réalisés aux Etats-Unis par Chaney à l'aide d'hyperaccumulateurs de nickel d'origine européenne du genre *Alyssum*. Ils ont été développés sur les sols serpentiniques californiens. Cette approche a été dénommée *phytomining* [13-16]. Li *et al.* ont étudié de façon

approfondie l'optimisation des cultures et des capacités phytoextractrices d'*Alyssum murale*. Si des progrès importants ont été réalisés dans l'efficacité du phénomène de phytoextraction, le coût global du procédé est nivelé par les traitements délicats et coûteux de la biomasse qui sont inhérents à l'application ciblée (formation de métal au degré d'oxydation zéro à l'aide de sels de nickel dont les particules doivent être de tailles et de morphologies précises). La rentabilité du procédé reste donc vulnérable et très exposée aux fluctuations du cours du nickel. Les auteurs ont conclu à la difficulté de produire un procédé métallurgique rentable économiquement. L'échec des start-up américaines sur la valorisation de la biomasse chargée en Ni par *phytomining* illustre la difficulté du problème.

Le laboratoire de chimie bio-inspirée et d'innovations écologiques (FRE 3673 Chim-Eco CNRS-Université de Montpellier-Stratoz) a récemment proposé une valorisation inédite de la phytoextraction et de la rhizofiltration, l'écocatalyse. Les déchets végétaux générés sont valorisés à travers un concept innovant de recyclage écologique. Tirant parti de la capacité adaptative remarquable de certains végétaux à hyperaccumuler des métaux, l'écocatalyse repose sur l'utilisation inédite des espèces métalliques d'origine végétale comme réactifs et catalyseurs de réactions chimiques organiques fines. Elle permet la préparation de biomolécules selon une approche écoresponsable et bio-inspirée [17-22].

Ecologie et chimie bioinspirées : un gage de durabilité

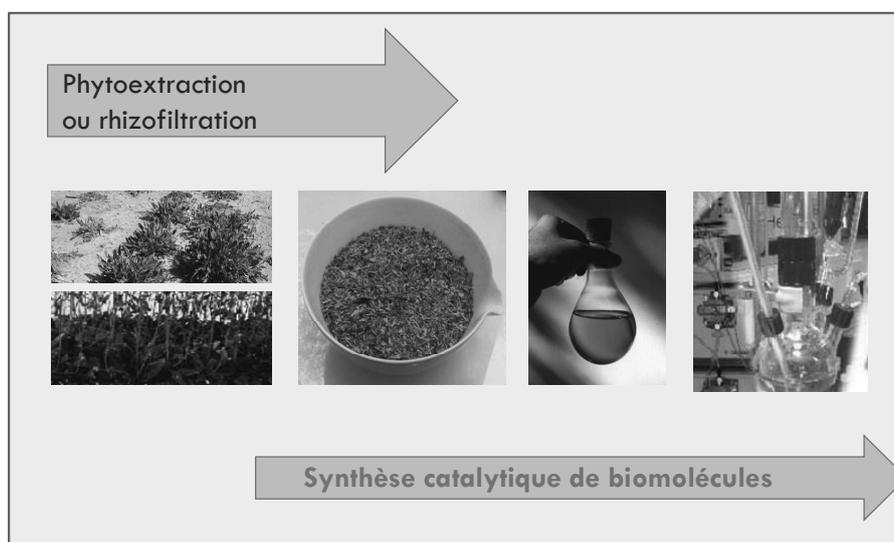


Figure 2. Représentation de l'approche d'écocatalyse avec, de gauche à droite : les phyto-technologies de phytoextraction et rhizofiltration génèrent une biomasse chargée en ETM, qui est transformée en écocatalyseurs, dont la structure est polymétallique. Ces derniers permettent la synthèse catalytique de molécules à haute valeur ajoutée selon une approche écoresponsable.

Le concept de l'écocatalyse a été conçu à partir d'une analyse approfondie de l'échec économique et industriel de l'approche américaine de *phytomining* de Chaney :

- chaque expérience de phytoextraction utilise exclusivement des plantes indigènes et respectent scrupuleusement la biodiversité locale ;

- 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 [23-25]. Le procédé de valorisation est ainsi peu coûteux et bénéfique d'un point environnemental ;

- la méthodologie ne requiert pas de grandes quantités de plantes « métallophytes » 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. Malgré tout, cette approche d'écocatalyse vise la création d'un nouveau marché important de la « chimie verte » qui utilise des « catalyseurs acides de Lewis de nouvelle génération », des « oxydants et réducteurs verts », des « agents de couplage durables » en synthèse organique. Les objectifs visés sont ceux de la résolution de problèmes de synthèse délicats, de la recherche de réactifs de substitution interdits par la législation européenne REACH et des synthèses bio-inspirées innovantes capables de réduire l'impact environnemental des procédés mis en œuvre.

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.

Validée par 18 brevets, 27 publications scientifiques, 8 Prix de l'innovation, 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 ; elle repose sur des acquis solides et développés dans des programmes de recherche avancés, qui montrent la validité du concept [26-34].

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 minière et chimique).

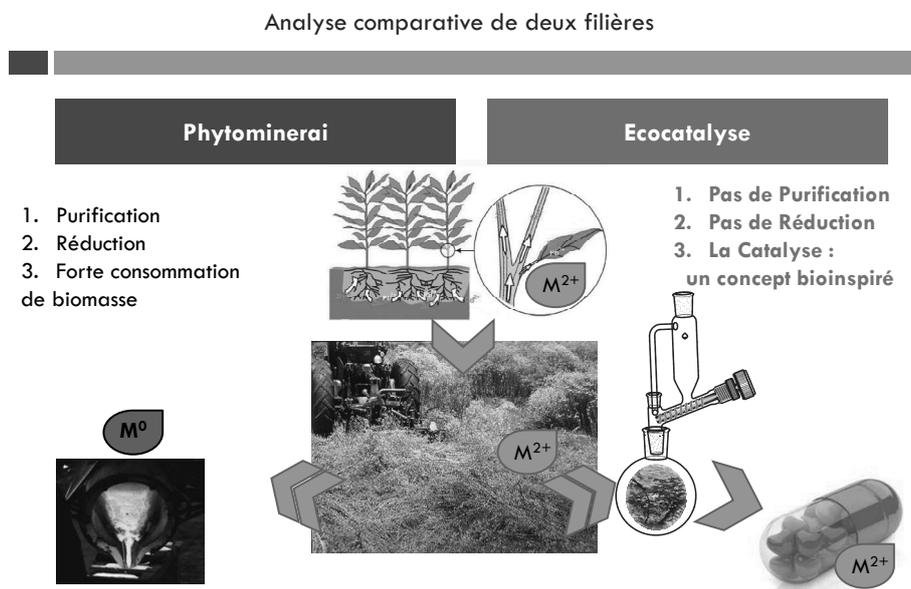


Figure 3. Comparaison des deux approches de valorisation de phytoextraction : à gauche, la technologie de phytomining développée aux Etats-Unis par Chaney. La plante exogène est cultivée à grande échelle, la biomasse est récupérée et traitée comme un biominerai pour produire du Ni métal. La partie droite montre la technologie développée par le laboratoire CNRS : la plante endémique est cultivée sur place, l'extrait végétal est transformé en catalyseur selon des procédés sobres et sans impact environnemental. Le catalyseur biosourcé possède une forte activité en synthèse organique et à faible concentration.

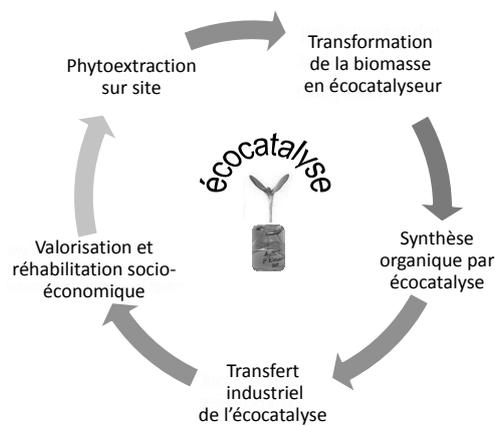
De nombreux groupes industriels de la chimie européenne et asiatique ont manifesté leur intérêt pour ce nouveau procédé, notamment à travers des contrats collaboratif de recherche et développement. Stratoz, une jeune société innovante en chimie verte, met actuellement en place les outils nécessaires au développement industriel de cette nouvelle filière verte.

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. L'écocatalyse englobe une vision globale, intégrée, de tous les composants du système industriel et de leurs relations durables avec les systèmes naturels et la biosphère. L'écologie de la pollution industrielle n'est plus seulement un phénomène culturel, elle ne se contente pas d'un discours scientifique [35]. Elle s'attache à démontrer et à mettre en place les outils scientifiques qui contribueront à favoriser la

transition d'un passé minier et industriel lourd vers une économie verte et durable et à proposer aux pouvoirs publics des pistes de réflexion et d'action, pour faciliter la transition de la métallurgie traditionnelle vers de nouvelles technologies durables, responsables et capables de soutenir restauration écologique et (re)construction sociale [36].

Une filière verte à économie circulaire

Une valorisation motivante pour une phytoextraction durable



- Une relation à bénéfices réciproques par et pour la nature

Figure 4. *L'écocatalyse s'inscrit dans le concept vertueux d'économie circulaire*

Tous les éléments sont donc en place pour participer au renouveau industriel attendu [37] en s'appuyant sur une nouvelle vision du domaine.

L'objectif de cet ouvrage consiste à illustrer comment une innovation de rupture en chimie écologique, l'écocatalyse, a réussi à stimuler et faire progresser le domaine de la phytoextraction des sites dégradés par les activités minières et à mieux cerner les conditions sociales, environnementales et économiques du développement durable.