Chim
Eco

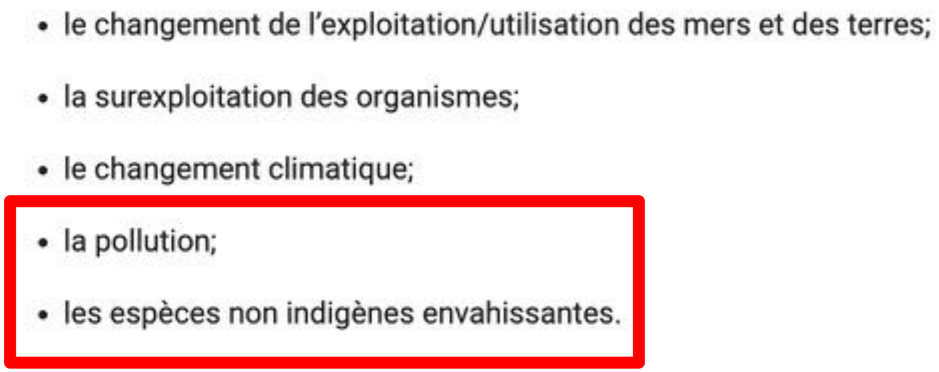
Approche interdisciplinaire de l’environnement

Laboratoire de Chimie Bio-inspirée
Et Innovations Ecologiques
claude.grison@cnrs.fr

Nations Unies

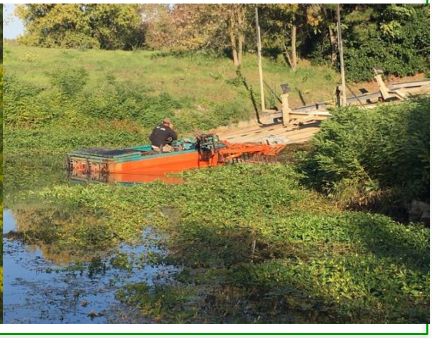
COP 15 biodiversité (fin 2022)

Les 5 grands facteurs directement responsables du déclin de la biodiversité :



- le changement de l'exploitation/utilisation des mers et des terres;
- la surexploitation des organismes;
- le changement climatique;
- la pollution;
- les espèces non indigènes envahissantes.

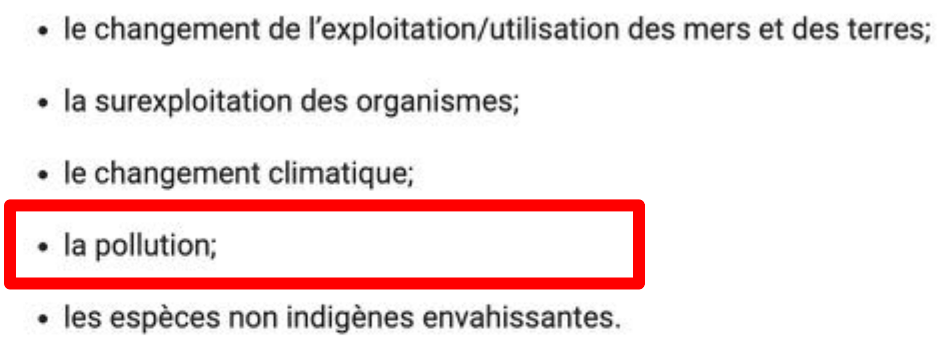
S’adapter ou disparaître



Nations Unies

COP 15 biodiversité (fin 2022)

Les 5 grands facteurs directement responsables du déclin de la biodiversité :



- le changement de l'exploitation/utilisation des mers et des terres;
- la surexploitation des organismes;
- le changement climatique;
- la pollution;
- les espèces non indigènes envahissantes.

Site hautement contaminé (Gard):
la réponse de la nature

Zn²⁺
Pb
Pb²⁺
Cd²⁺
Zn²⁺
Fe³⁺

Une pauvre biodiversité, mais:

- Des plantes tolérantes
- Deux plantes hyperaccumulatrices de Zn

Réhabilitation par phytoextraction

Une preuve de concept à grande échelle sur un site hautement contaminé

Gard

- Sol phytotoxique

- 5 000 m^2 de cultures mixtes
- 36,000 plants de *N.caerulescens*
- 11,000 plants de *A.vulneraria*

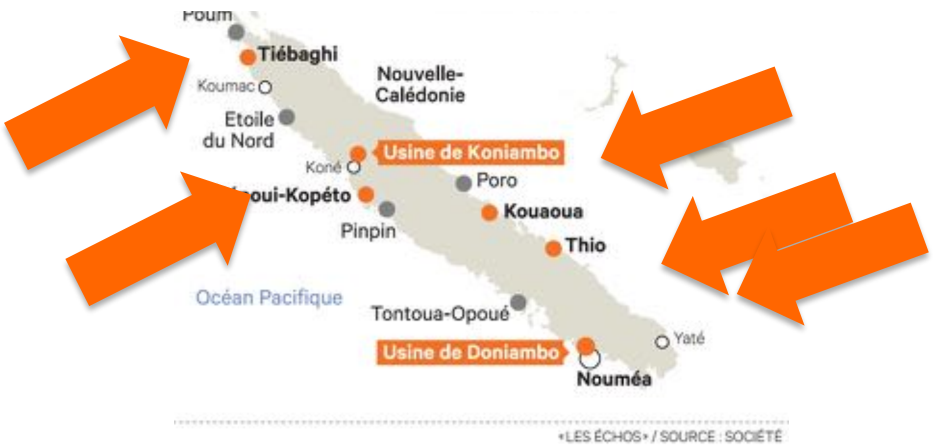
Nouvelle Calédonie :
une biodiversité exceptionelle

- Point chaud de la biodiversité
- (88% d'espèces endémiques)
- Lagon calédonien classé au patrimoine mondial de l'Unesco

Nouvelle-Calédonie : Situations de contrastes

Impacts environnementaux : perte de biodiversité, erosion etc. > 23 000 ha de surfaces dégradées

6 ha de réhabilitation par phytoextraction


Poum
Tiébaghi
Nouvelle-Calédonie
Koumac
Etoile du Nord
Usine de Koniambo
Koné
oui-Kopéto
Poro
Kouaoua
Pinpin
Thio
Océan Pacifique
Tontoua-Opoué
Yaté
Usine de Doniambo
Nouméa

«LES ÉCHOS» / SOURCE : SOCIÉTÉ

LE NICKEL-SLN
GROUPE ERAMET

KONIAMBO
NICKEL SAS

Environ. Sci. Pollut. Res. 2015, 22, 5592-5607.
Environ. Sci. Pollut. Res. 2015, 22, 5608-5619.
Environ. Sci. Pollut. Res. 2015, 22, 5620-5632
G. Losfeld, B. Fogliani, L. L'Huillier, T. Jaffre, C. Grison

Vers un programme de restauration écologique

altitude

Phyto-extraction

Composition du sol :
Ni, Mn, Fe, Cr, Co,
Peu de P, Ca, K, Na

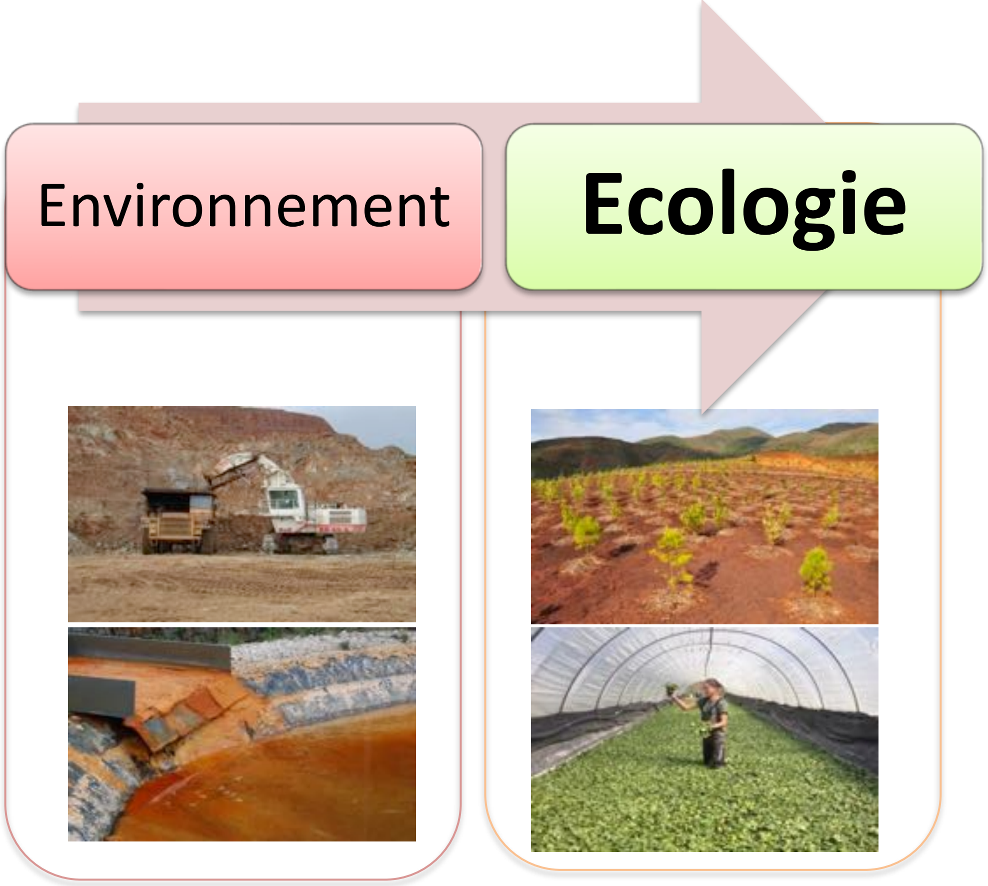
climat

1. *Développement d'espèces pionnières*
2. *Installation de légumineuses adaptées*
3. *Augmentation de la biodiversité*

AGIR AUJOURD'HUI POUR DEMAIN
UNESCO
2 mai 2018
17 OBJECTIFS de DEVELOPPEMENT DURABLE

La préservation de la qualité de l’eau est un enjeu majeur et prioritaire

Les plantes aquatiques comme solutions



Environnement

Ecologie

Traitement écologique des effluents industriels par des plantes aquatiques et écocatalyse

Effluents miniers
Effluents de carrière
Effluents de l’industrie chimique

Filtre végétal

Un exemple démonstratif

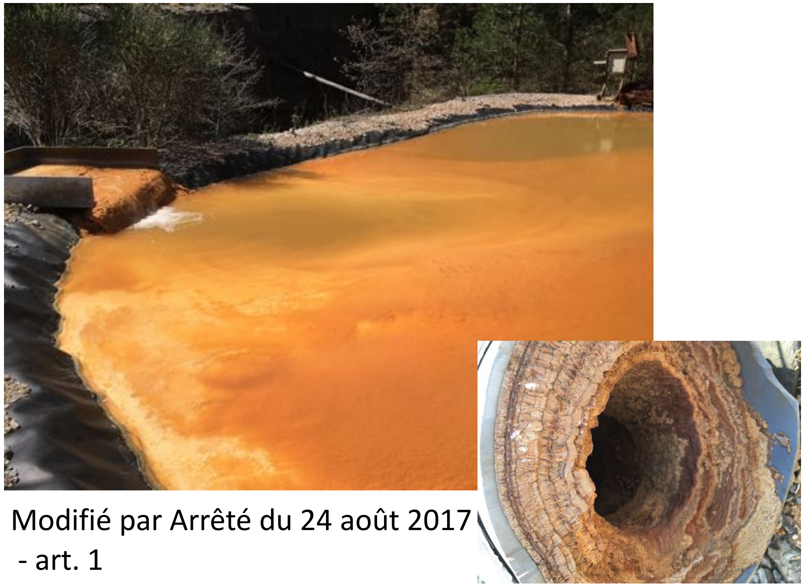
La grande mine
des Malines

Des eaux polluées et exposées aux aléas climatiques

Comment répondre à la réglementation ?

Addition de lait de chaux pour précipiter les éléments métalliques

Formation de boues : de nouveaux déchets indésirables

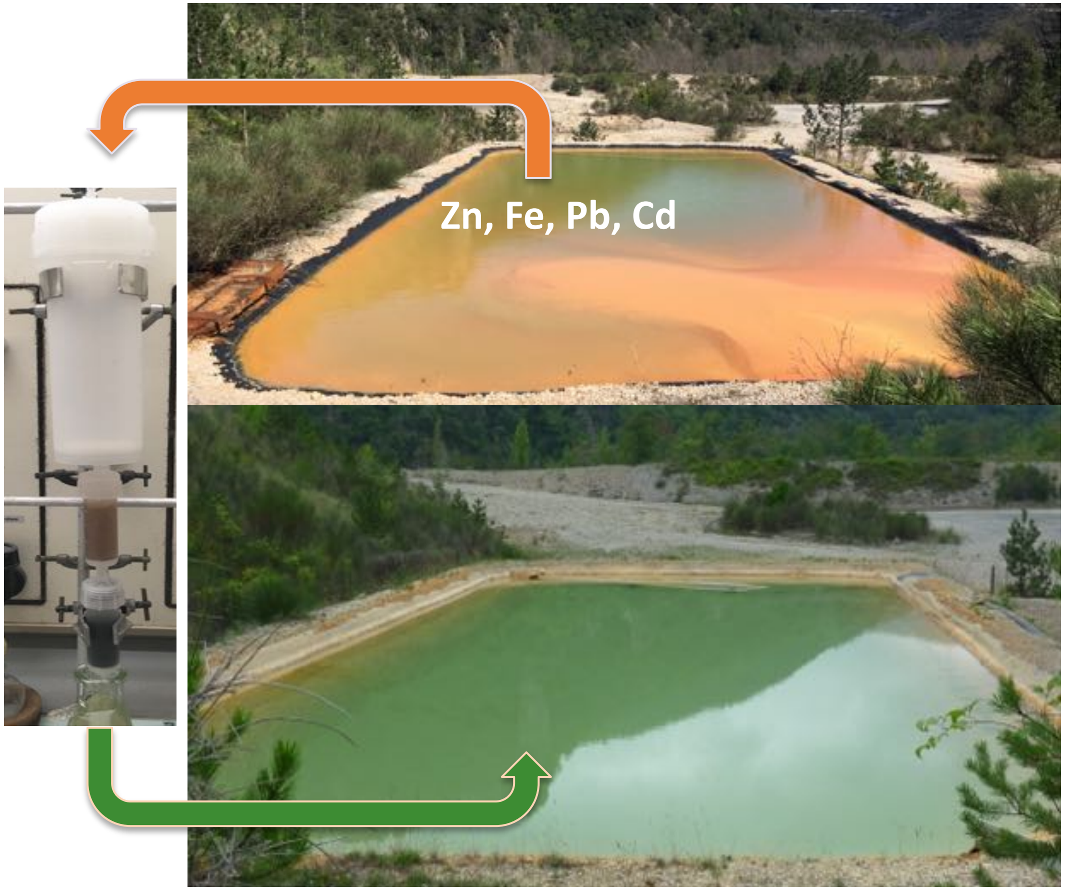


Modifié par Arrêté du 24 août 2017
- art. 1

Le pH des effluents rejetés doit être compris entre 5,5 et 8,5, 9,5 s'il y a neutralisation alcaline.

Une solution dangereuse, coûteuse et non satisfaisante

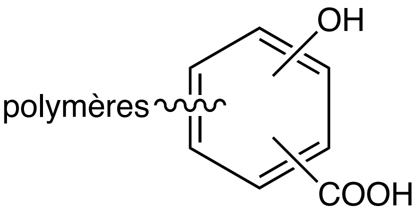
Traitement écologique des effluents industriels par voie végétale



l'Europe s'engage en Occitanie
UNION EUROPÉENNE
La Région Occitanie Pyrénées · Méditerranée

2019-2020

Vers la famille des acides phénoliques :



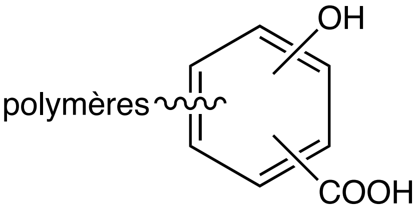
Un phénomène passif répondant à des principes de chimie du végétal

- 1- racines de plantes aquatiques autotochtones :

La menthe aquatique comme chef de file

Un procédé simple et industrialisable

Vers la famille des acides phénoliques :



Un phénomène passif répondant à des principes de chimie du végétal

- 2- racines de plantes aquatiques envahissantes :

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

Un encouragement fort pour les programmes de contrôle des EEE

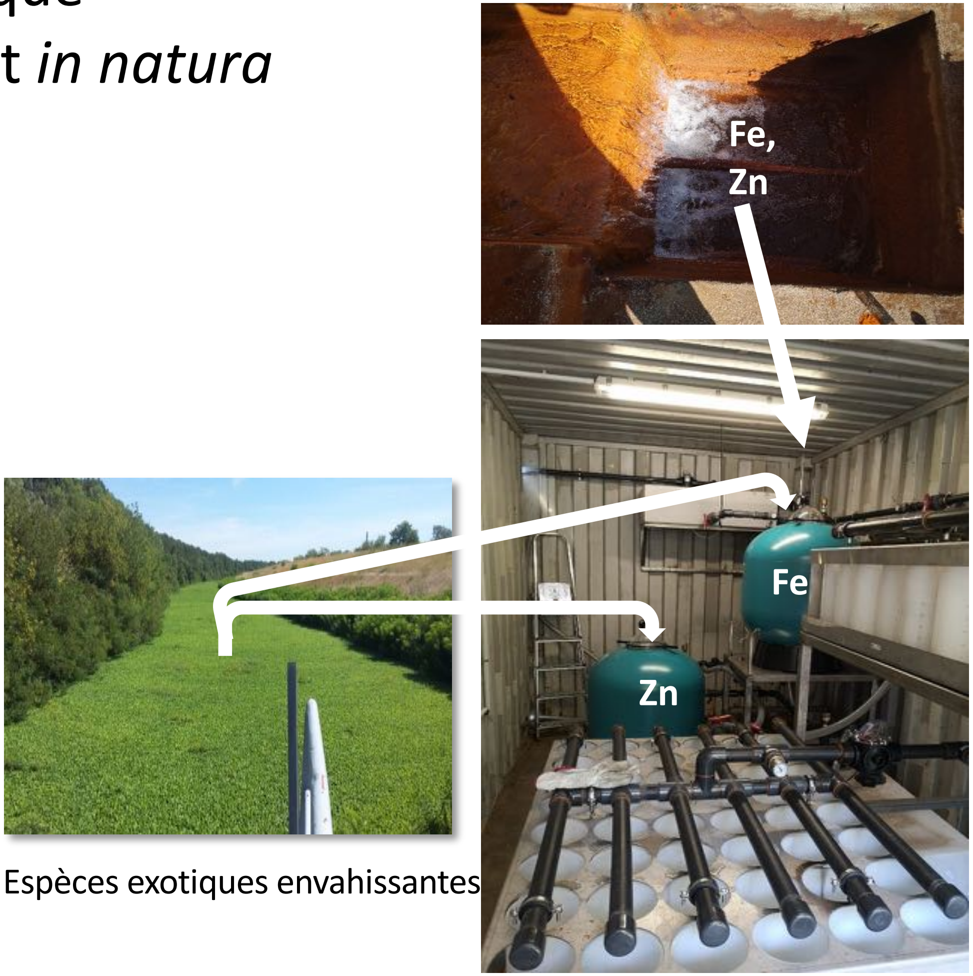
Une matière première végétale abondante à contrôler

Contre-canal du Rhône

Une gestion utile et durable des espèces exotiques envahissantes

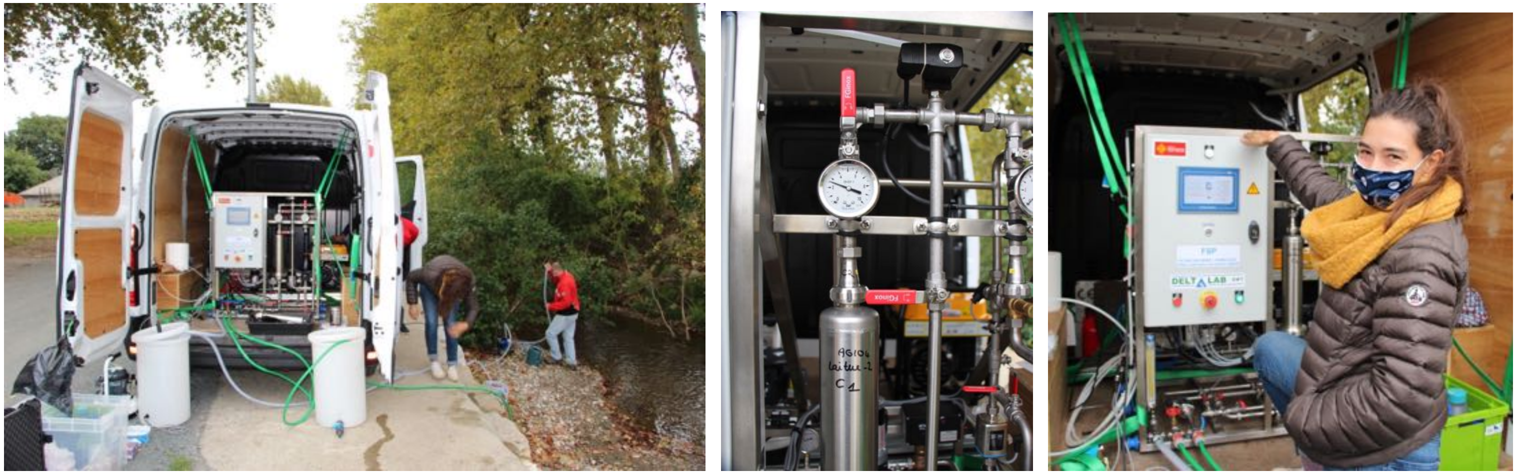
Une solution écologique
éprouvée à grande échelle et *in natura*

l'Europe s'engage en Occitanie
UNION EUROPÉENNE
La Région Occitanie Pyrénées · Méditerranée
PROJET COFINANCÉ PAR LE FONDS EUROPÉEN DE DÉVELOPPEMENT RÉGIONAL



Espèces exotiques envahissantes

Un pilote mobile adaptable à différents contextes



Une réponse à différents contextes

- Métaux stratégiques :

  Pd, Pt, Ce, Eu, Yb, Sc, …

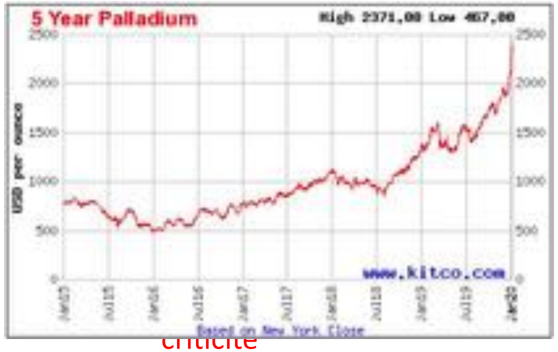
- Métaux primaires :

  Mn, Ni, Cu, Zn, Fe, …

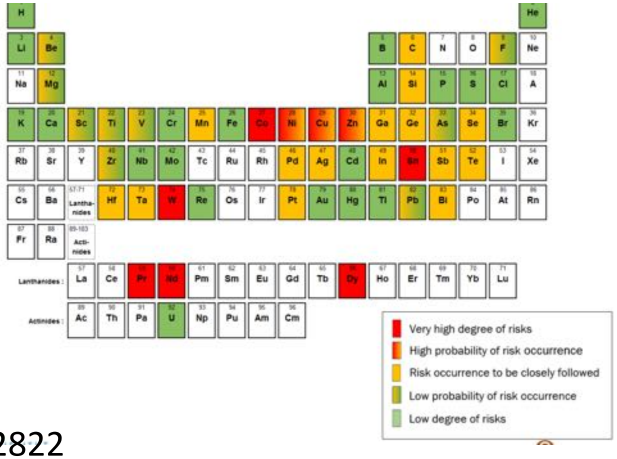
- Métaux toxiques :

  As, Co, Pb, Cd, …

➢ Pd : risque **géopolitique** (Russie & Afrique du Sud)
& **criticité ressource** (0% en 2035)
+ 200% en 3 ans (1t Pd > 1t Au)
0.16 ppm Pd dans minerai

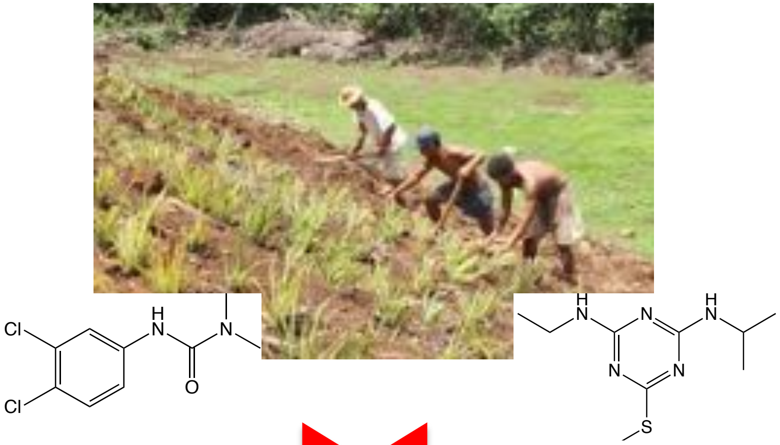


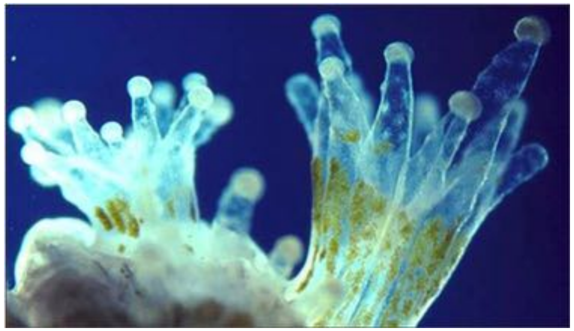
criticité

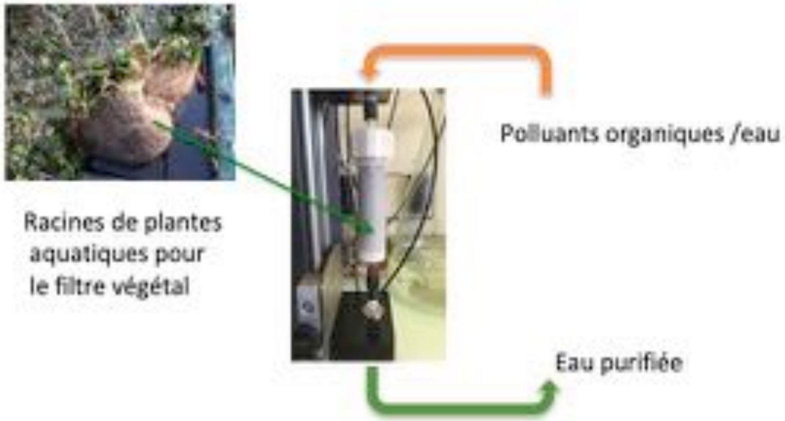

H
He
Li
Be
B
C
N
O
F
Ne
Na
Mg
Al
Si
P
S
Cl
A
K
Ca
Sc
Ti
V
Cr
Mn
Fe
Co
Ni
Cu
Zn
Ga
Ge
As
Se
Br
Kr
Rb
Sr
Y
Zr
Nb
Mo
Tc
Ru
Rh
Pd
Ag
Cd
In
Sn
Sb
Te
I
Xe
Cs
Ba
Lantha-nides
Hf
Ta
W
Re
Os
Ir
Pt
Au
Hg
Tl
Pb
Bi
Po
At
Rn
Fr
Ra
Acti-nides
Lanthanides :
La
Ce
Pr
Nd
Pm
Sm
Eu
Gd
Tb
Dy
Ho
Er
Tm
Yb
Lu
Actinides :
Ac
Th
Pa
U
Np
Pu
Am
Cm
Very high degree of risks
High probability of risk occurrence
Risk occurrence to be closely followed
Low probability of risk occurrence
Low degree of risks

Brevet PCT/FR2017/1752822
Brevet PCT/ FR18/00053
Brevet PCT/EP2018/058362

Une solution étendue
aux polluants organiques émergents





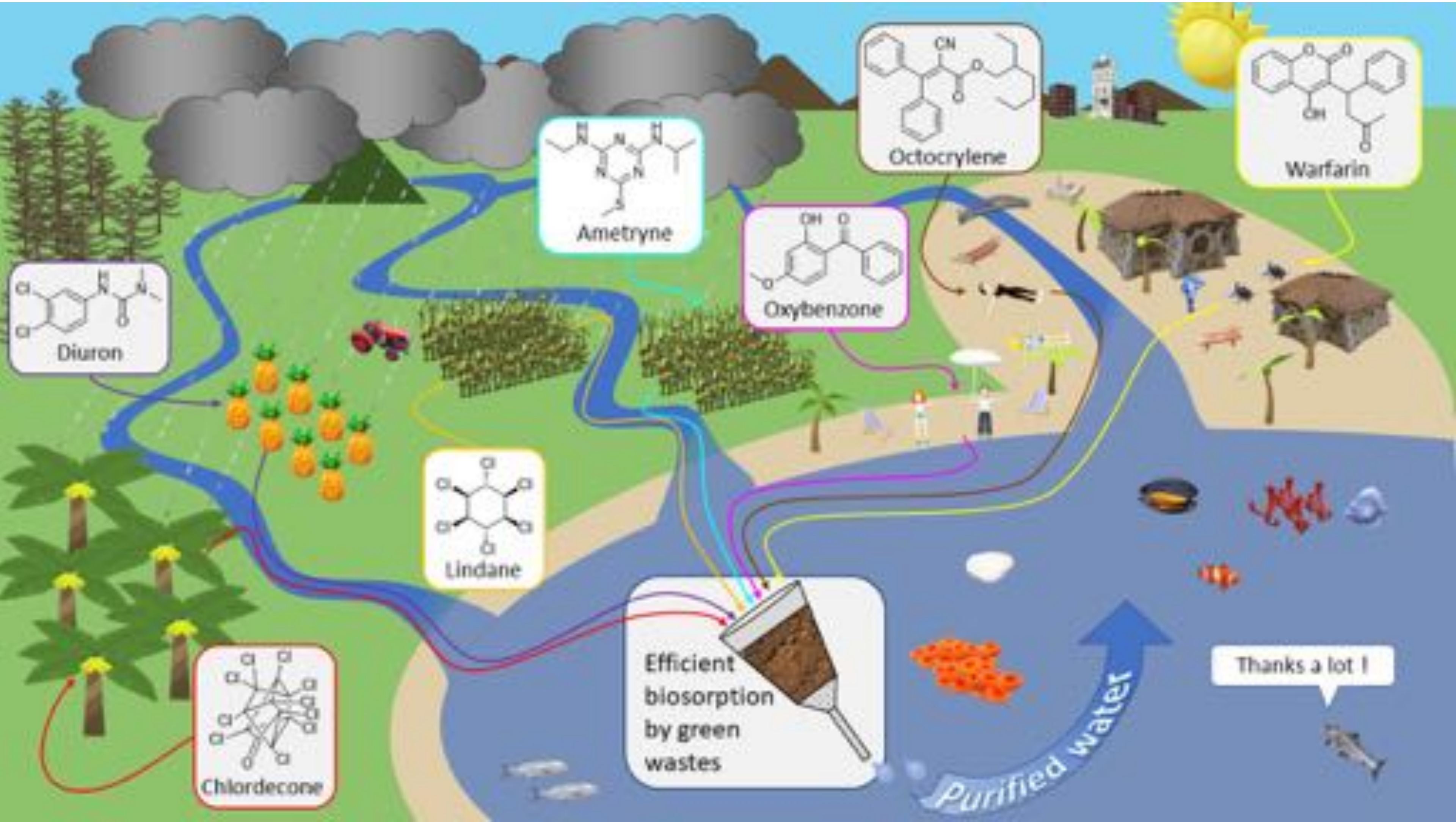


Polluants organiques /eau

Racines de plantes
aquatiques pour
le filtre végétal

Eau purifiée

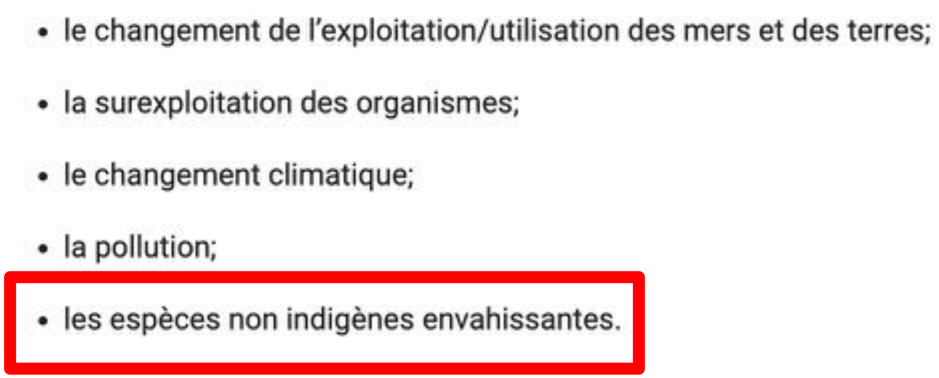
Une solution étendue aux polluants organiques émergents


Octocrylene
Warfarin
Ametryne
Oxybenzone
Diuron
Lindane
Chlordecone
Efficient biosorption by green wastes
Purified water
Thanks a lot !

Nations Unies

COP 15 biodiversité (fin 2022)

Les 5 grands facteurs directement responsables du déclin de la biodiversité :



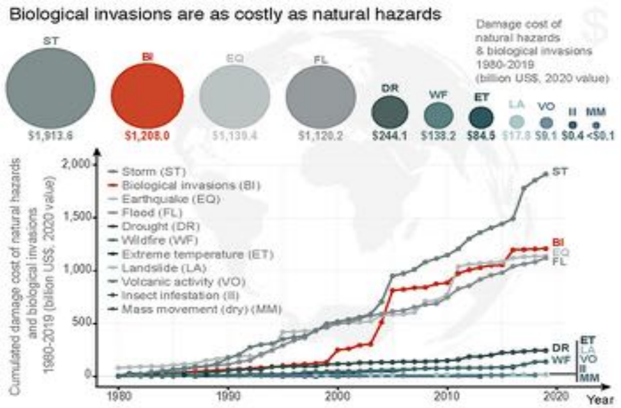
- le changement de l’exploitation/utilisation des mers et des terres;
- la surexploitation des organismes;
- le changement climatique;
- la pollution;
- les espèces non indigènes envahissantes.

Les espèces exotiques envahissantes sont aussi coûteuses que les catastrophes naturelles

- En 40 ans, les pertes financières induites par les invasions biologiques ont été équivalentes à celles provoquées par les tempêtes ou par les inondations.

- Les coûts des invasions biologiques augmentent plus rapidement que ceux induits par les catastrophes naturelles sur cette période.

- Les investissements dédiés à la prévention et à la gestion des invasions biologiques sont dix fois moins élevés que les pertes financières engendrées par ce phénomène.



1 208 milliards de dollars de pertes financières entre 1980 et 2019 : Franck Courchamp.

De la préservation des zones humides à une gestion raisonnée des Espèces exotiques envahissantes

2 des **100 espèces envahissantes les plus nuisibles au monde (IUCN)**

Fallopia japonica (Renouée du Japon)

Arundo donax (Canne de Provence)

D'une stratégie de lutte
à une gestion durable et raisonnée

Stratégie conventionnelle

Des coûts importants
Une reprise inévitable

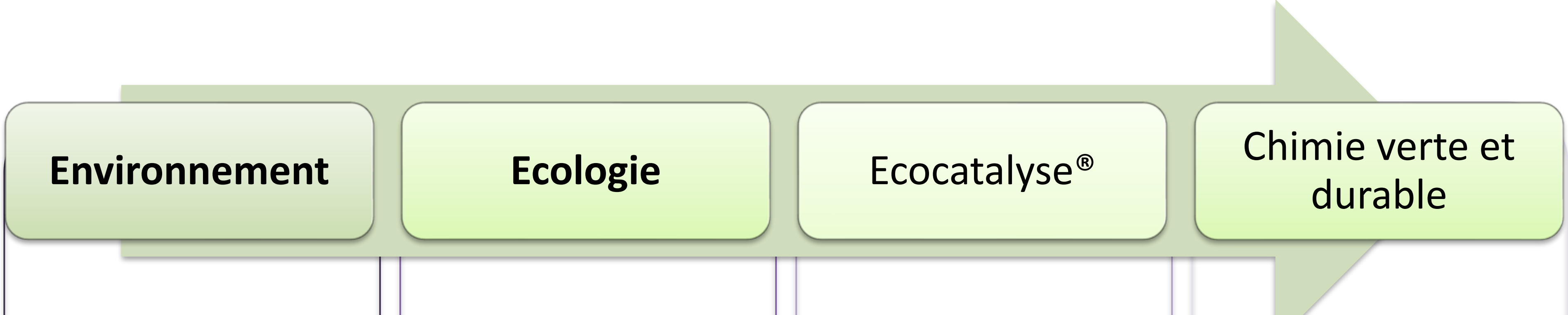
Résilience

Une valorisation en chimie verte

Que peut-on faire de ces biomasses chargées en métaux ?

Comment ?

Une chimie bio-inspirée de la capacité adaptative des plantes au stress abiotique

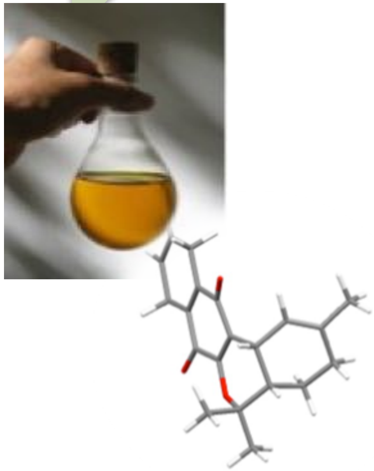


Environnement

Ecologie

Ecocatalyse®

Chimie verte et durable



The chemistry for future (ANR 2014)

Qu’est-ce que l’écocatalyse ?

Préparation des écocatalyseurs : procédé sobre et flexible

poudre de
racine, de feuilles

1. **Traitement thermique** sous air

Ecocatalyst
Eco-M^1

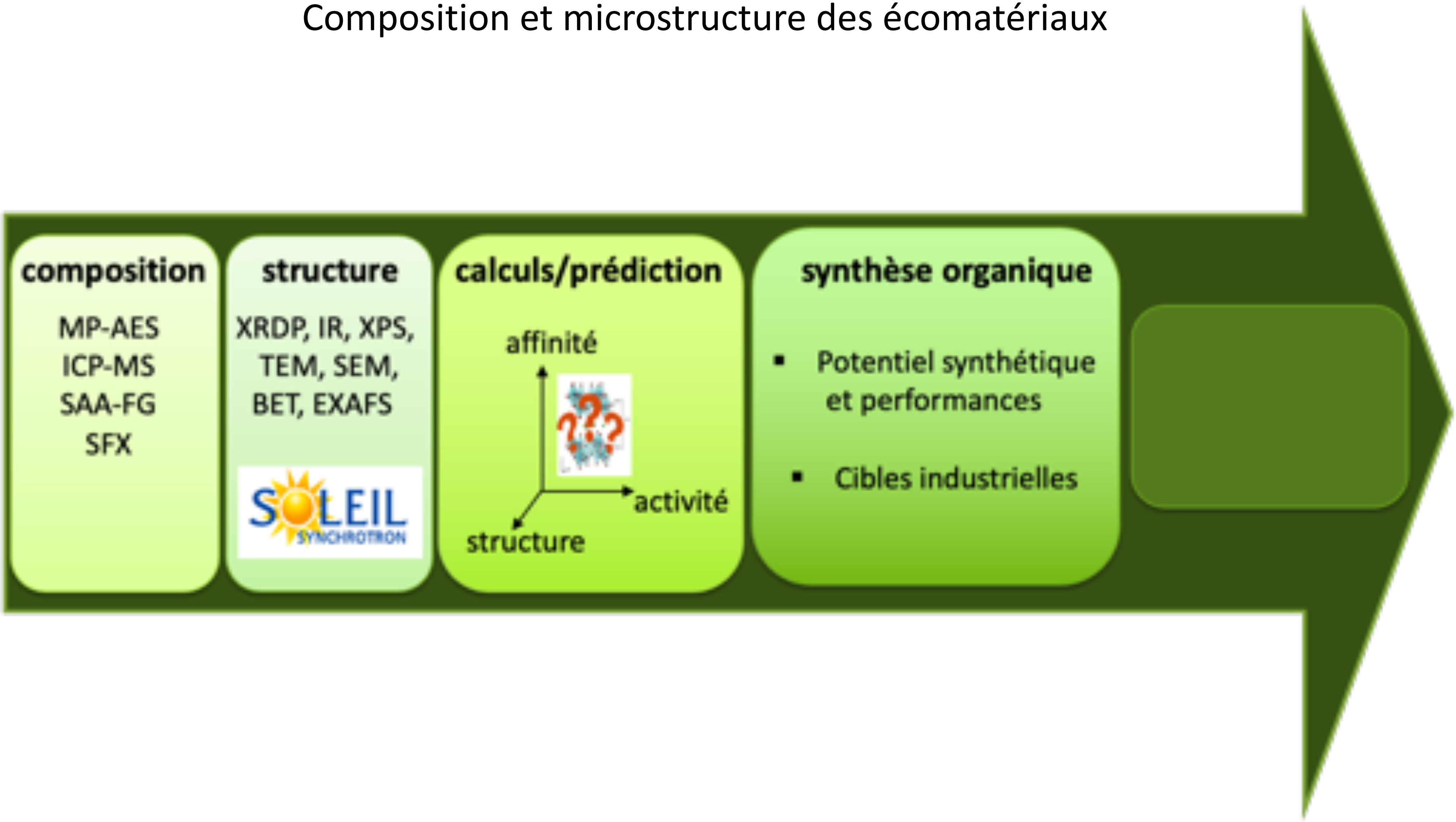
2. **Activation** (acide, basique, support)

AV05
P.Douar
HCl

Ecocatalyst
Eco-M^2

Environ. Sci. Pol. Res.. 2015, 22, 5589-5698

Composition et microstructure des écomatériaux



composition

MP-AES
ICP-MS
SAA-FG
SFX

structure

XRDP, IR, XPS,
TEM, SEM,
BET, EXAFS

SOLEIL
SYNCHROTRON

calculs/prédiction

affinité
???
activité
structure

synthèse organique

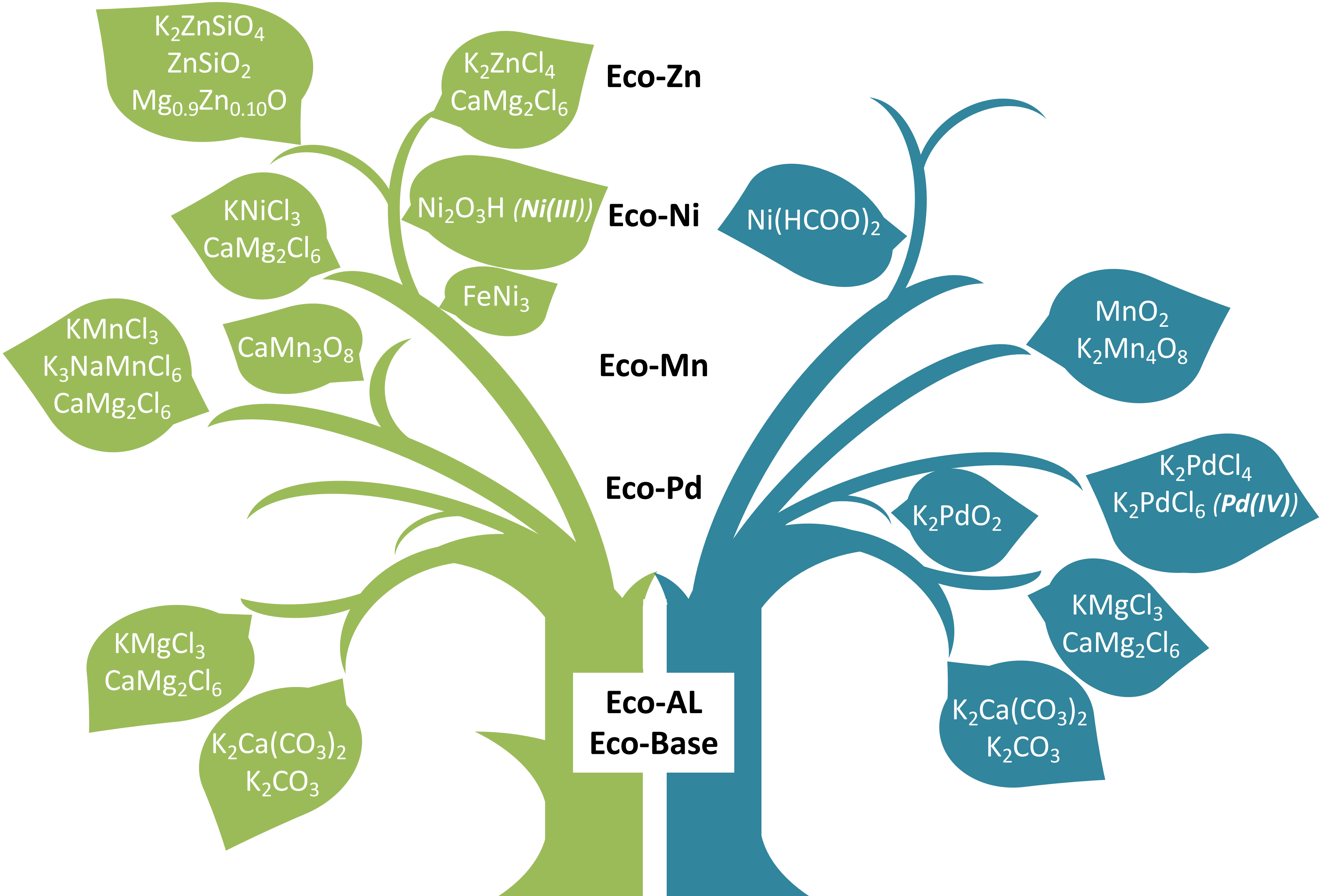
- Potentiel synthétique et performances
- Cibles industrielles

Curr. Opin. Green Sustain. Chem. 2018, 10, 6-10
Curr. Opin. Green Sustain. Chem. 2021, 29, 100461

Ecocatalyse : Structure des écocatalyseurs

terrestrial plants
phytoextraction

aquatic & wetland plants
rhizofiltration / biosorption



K_2ZnSiO_4
$ZnSiO_2$
$Mg_{0.9}Zn_{0.10}O$

K_2ZnCl_4
$CaMg_2Cl_6$

Eco-Zn

$KNiCl_3$
$CaMg_2Cl_6$

Ni_2O_3H ***(Ni(III))***

Eco-Ni

$Ni(HCOO)_2$

$FeNi_3$

$KMnCl_3$
$K_3NaMnCl_6$
$CaMg_2Cl_6$

$CaMn_3O_8$

Eco-Mn

MnO_2
$K_2Mn_4O_8$

Eco-Pd

K_2PdO_2

K_2PdCl_4
K_2PdCl_6 ***(Pd(IV))***

$KMgCl_3$
$CaMg_2Cl_6$

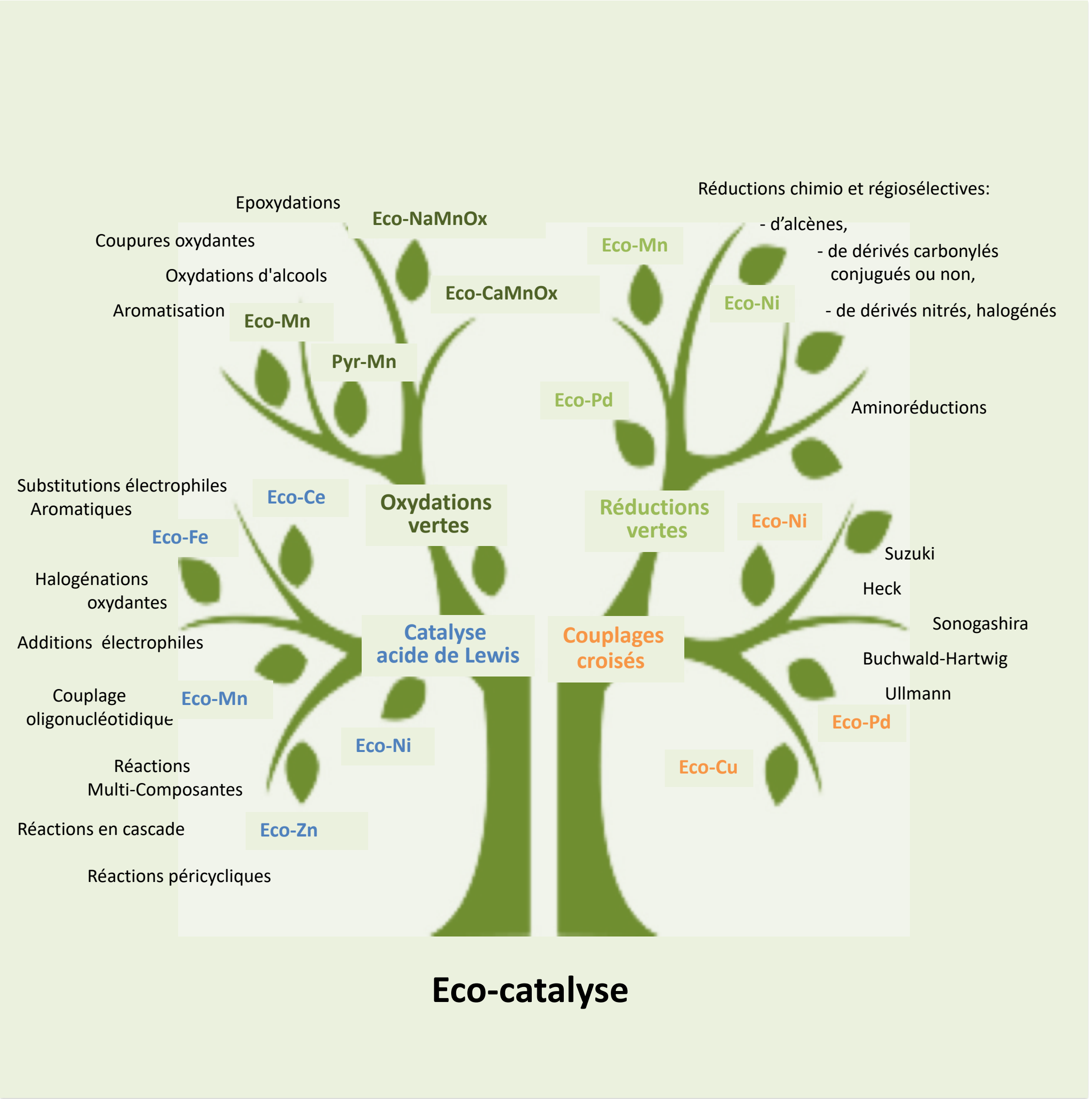
$K_2Ca(CO_3)_2$
K_2CO_3

Eco-AL
Eco-Base

$KMgCl_3$
$CaMg_2Cl_6$

$K_2Ca(CO_3)_2$
K_2CO_3

Ecocatalyse : la chimie organique revisitée



Epoxydations
Coupures oxydantes
Oxydations d'alcools
Aromatisation
Eco-NaMnOx
Eco-CaMnOx
Eco-Mn
Pyr-Mn
Oxydations vertes

Réductions chimio et régiosélectives:
- d'alcènes,
- de dérivés carbonylés conjugués ou non,
- de dérivés nitrés, halogénés

Aminoréductions
Eco-Mn
Eco-Ni
Eco-Pd
Réductions vertes

Substitutions électrophiles Aromatiques
Halogénations oxydantes
Additions électrophiles
Couplage oligonucléotidique
Réactions Multi-Composantes
Réactions en cascade
Réactions péricycliques
Eco-Ce
Eco-Fe
Eco-Mn
Eco-Ni
Eco-Zn
Catalyse acide de Lewis

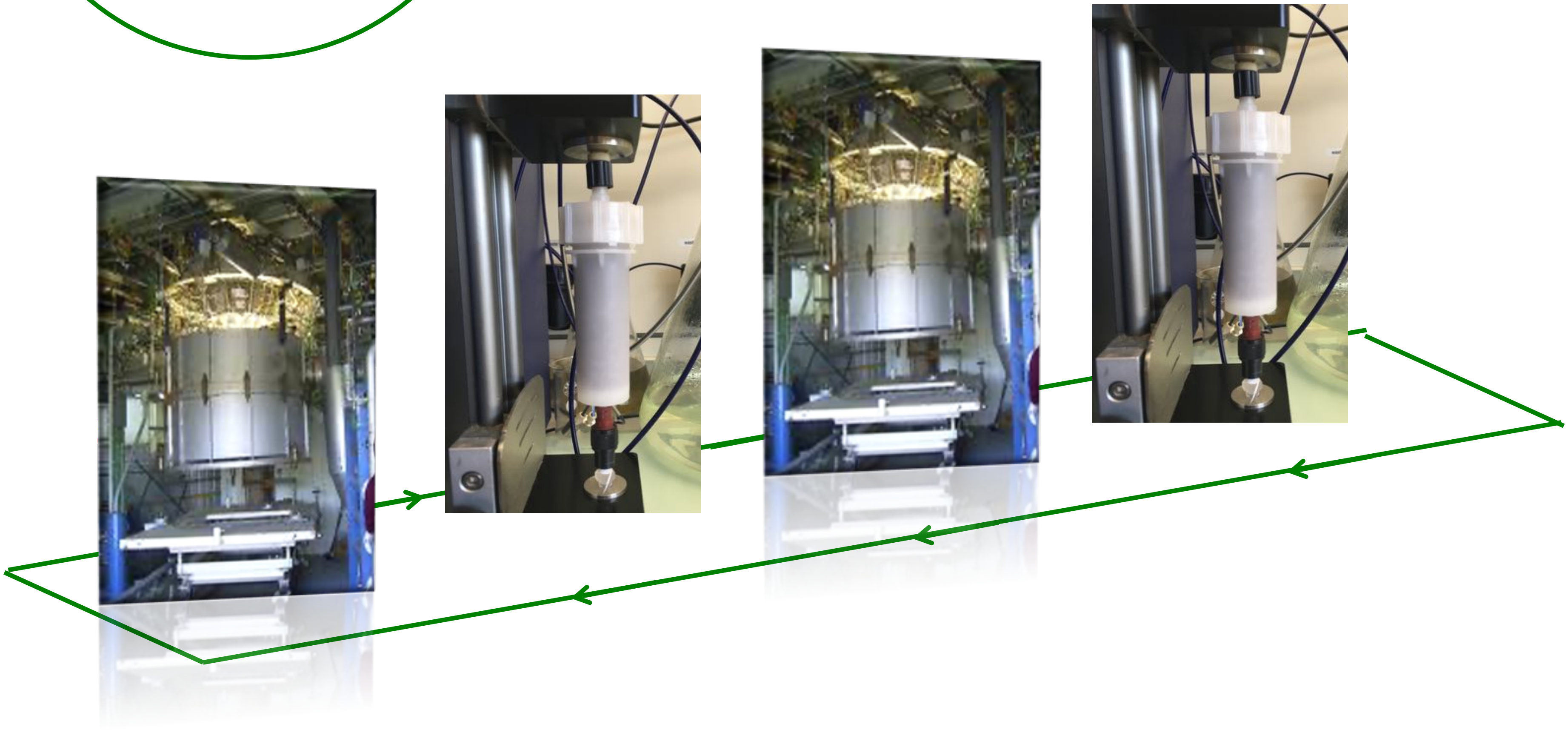
Suzuki
Heck
Sonogashira
Buchwald-Hartwig
Ullmann
Eco-Ni
Eco-Pd
Eco-Cu
Couplages croisés

Eco-catalyse

>3,500 biomolécules synthétisées
>35 brevets, > 75 publications

BRASSICA
JUNCEA
(03/12/2013)

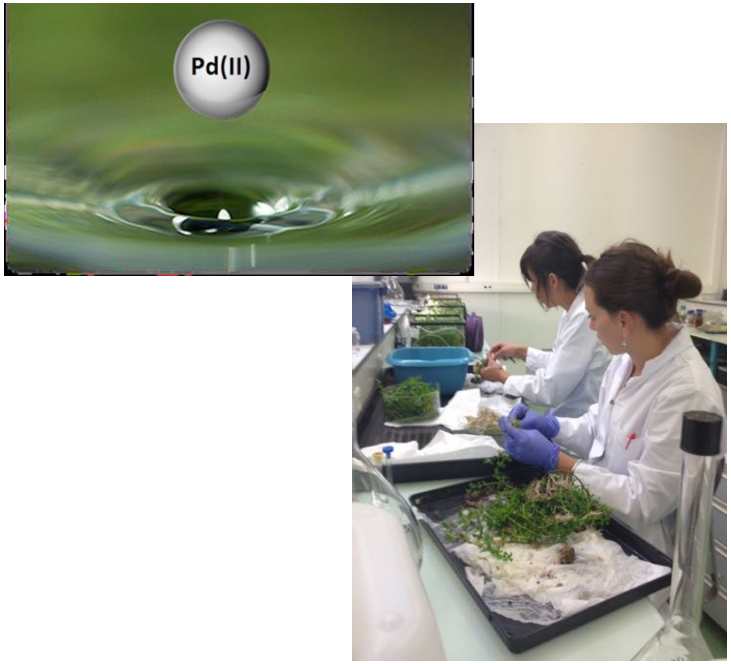
Le recyclage écologique du Pd



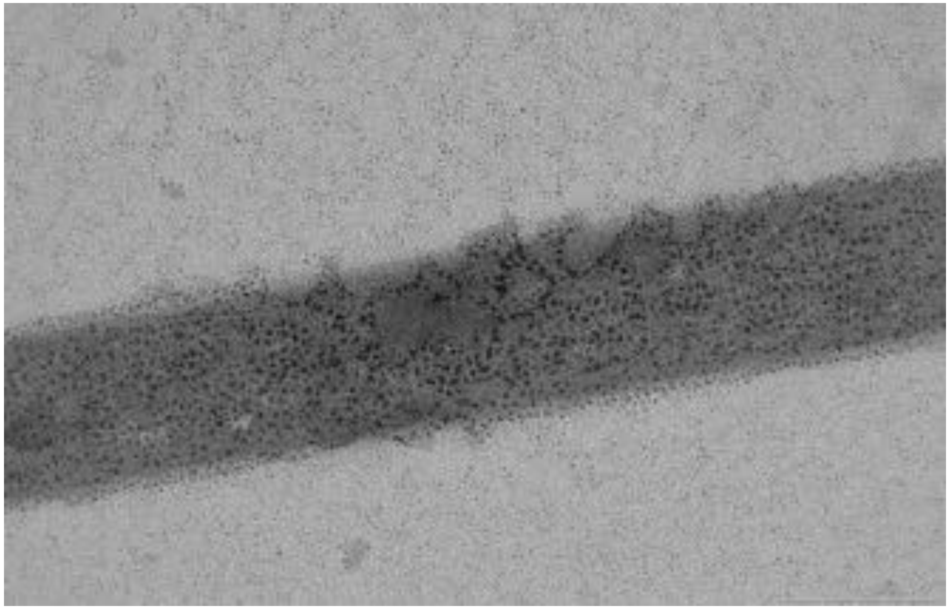
Eco-Pd : l'union fait la force

Eco-Pd

K_2PdCl_4
PdO
$CaCO_3$
SiO_2

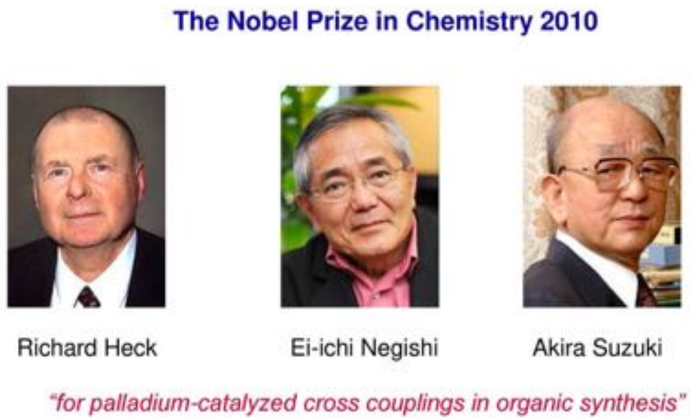


Eco-Pd : composition minérale (wt% ± SD)					
Na	Mg	K	Ca	Fe	Pd
5.35	0.74	3.80	8.35	2.03	20.36



Nanoparticules Pd(II) : 2-4 nm

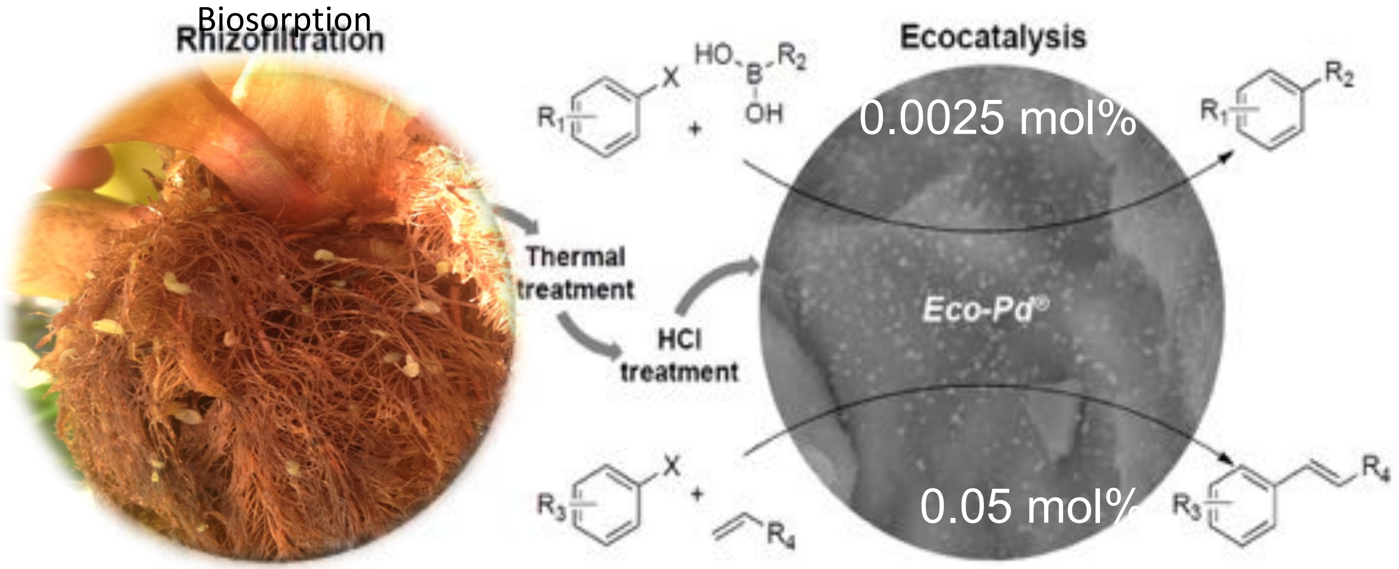
Applied. Cat. A. 2016


The Nobel Prize in Chemistry 2010
Richard Heck
Ei-ichi Negishi
Akira Suzuki
"for palladium-catalyzed cross couplings in organic synthesis"

Des réactions modernes

avec des quantités très faibles de Pd

Suzuki-Miyaura reaction


Biosorption
Rhizofiltration
Thermal treatment
HCl treatment
Ecocatalysis
Eco-Pd®
0.0025 mol%
0.05 mol%
R1
X
HO
B
R2
OH
+
R3
R4

Heck-Mizoroki reaction

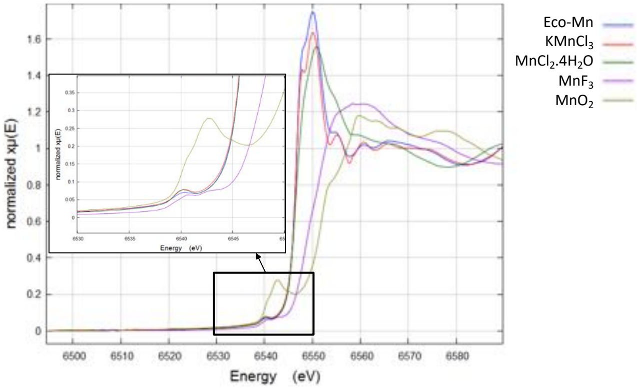
Pas de ligand, pas d'additif, recyclable

J. Clean. Prod., 2021
Applied. Cat. A. 2016

Structures inédites et empreinte végétale

Eco-Mn[1]

Spectres XANES de Eco-Mn (*Grevillea exul* ssp. *rubiginosa*) et de 4 composés de référence



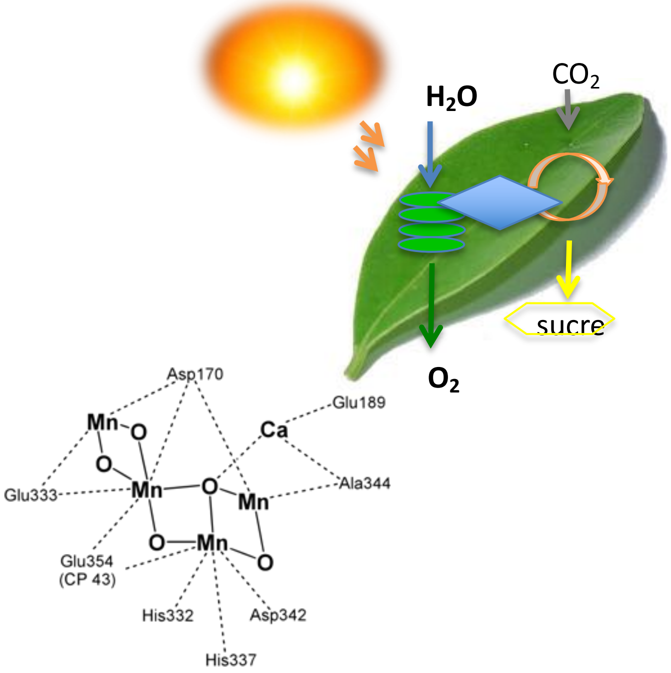
Grevillea exul rubiginosa
Ca$_2$Mn$_3$O$_8$

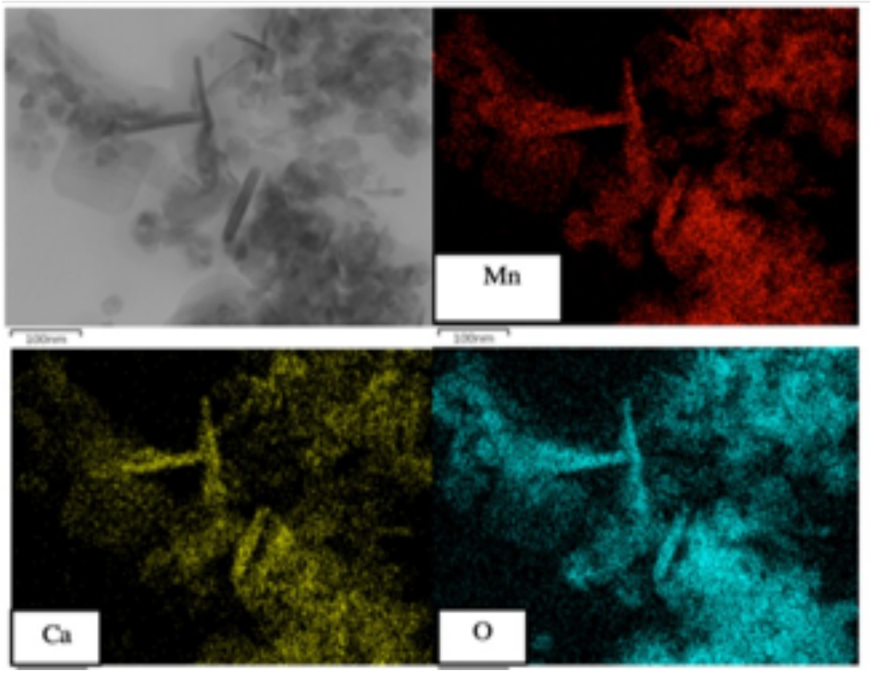
Mat. Tod. Sust. 2019, **5** ,100020, C. Garel, E. Fonda, A. Michalowicz, S. Diliberto, C. Boulanger, E. Petit, Y.M. Legrand, C. Poullain, C. Grison

Des clusters de la photosynthèse

Eco-CaMnOx

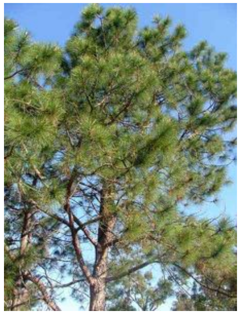
$Ca_2Mn_3O_8$ ($CaMnO_3$)


H_2O
CO_2
sucre
O_2
Asp170
Glu189
Mn
O
Ca
Glu333
Mn
O
Mn
Ala344
O
Mn
O
Glu354
(CP 43)
His332
Asp342
His337

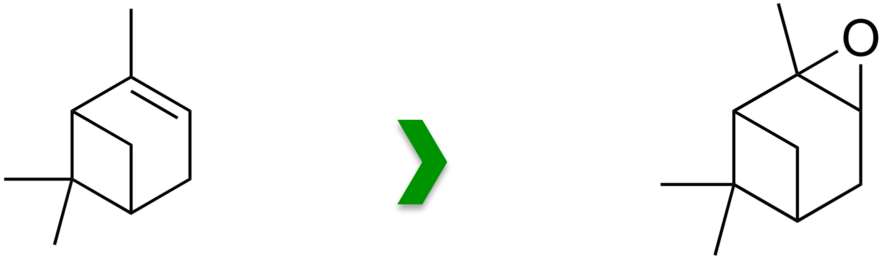


ACS Sustainable Chem. Eng., 2019, accepté le 21 octobre 2019, C. Bihanic, S. Diliberto, F. Pelissier, E. Petit, C. Boulanger, C. Grison

Des ressources végétales pour de nouveaux plastiques biodégradables

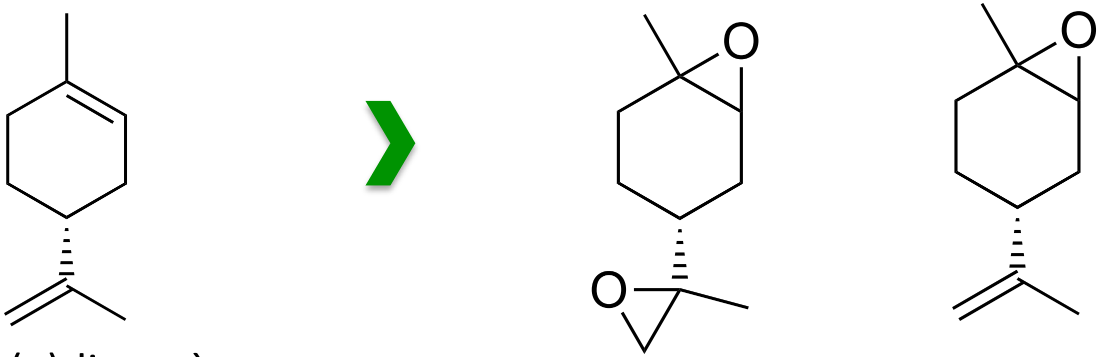


Pinus



α-pinène

Citrons



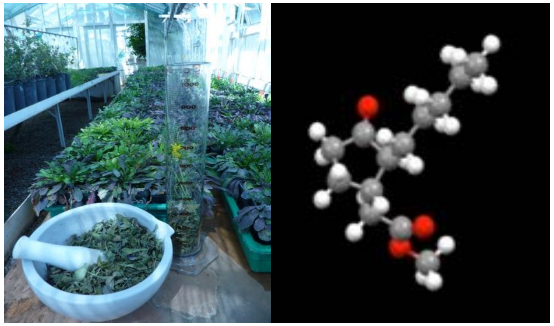
(*R*)-(+)-limonène

Briques élémentaires pour de nouveaux plastiques biodégradables

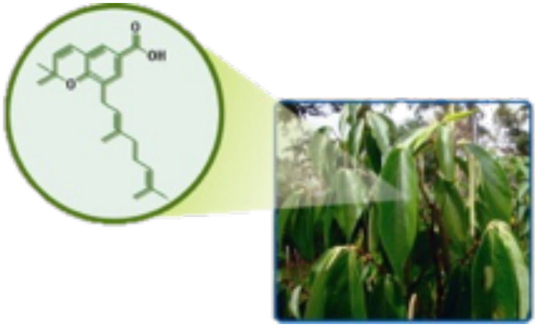
L'écocatalyse > 3 500 biomolécules

Biocosmétiques

Médicaments
à bas coût



Molécules clés pour
l'industrie chimique



Répulsifs anti-moustiques bio

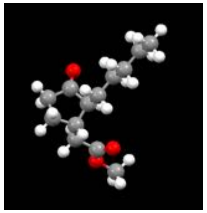
crusoé
SPRAY RÉPULSIF PEAU
ANTI-MOUSTIQUES
Actif végétal BIO
ZONES TROPICALES
7h

Une analyse de cycle de vie au service de la décarbonation

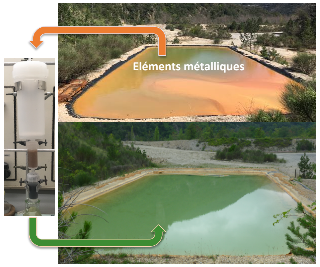
Catalyse classique

- Impacts paysagers
- Perte de biodiversité
- Déstockage de carbone
- Production massive de déchets miniers
- Erosion des sols
- Pollution des systèmes aquatiques

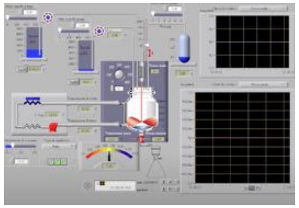
- Des traitements métallurgiques, puis chimiques lourds
- Production de déchets
- Empreinte environnementale élevée



Ecocatalyse



- Dépollution des effluents
- Gestion durable et utile des Espèces Exotiques Envahissantes
- Préservation de la ressource en eau et de la vie aquatique



- Des procédés sobres
- Des synthèses vertes et automatisées
- Des catalyseurs recyclables

3 BONNE SANTÉ ET BIEN-ÊTRE
6 EAU PROPRE ET ASSAINISSEMENT
9 INDUSTRIE, INNOVATION ET INFRASTRUCTURE
12 CONSOMMATION ET PRODUCTION RESPONSABLES
13 MESURES RELATIVES À LA LUTTE CONTRE LES CHANGEMENTS CLIMATIQUES
14 VIE AQUATIQUE
15 VIE TERRESTRE
17 PARTENARIATS POUR LA RÉALISATION DES OBJECTIFS
OBJECTIFS DE DÉVELOPPEMENT DURABLE

BIOINSPIR

Laboratoire de chimie bio-inspirée et innovations écologiques

TEAM : Together **E**veryone **A**chieves **M**ore

Cyril

Préservation/restauration des écosystèmes terrestres et aquatiques

Camille Be.

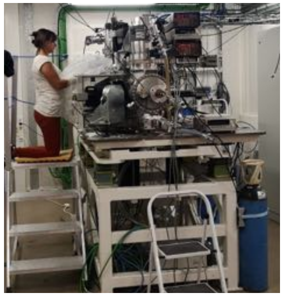
Franck

Etudes analytiques (GC MS/GC FID/SAA FG /MP AES/HPLC/IR-ATR)

Kenza

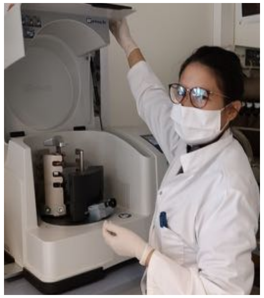
Etudes structurales

Camille Bi.



Relation phytotechnologie - structure

Yvette

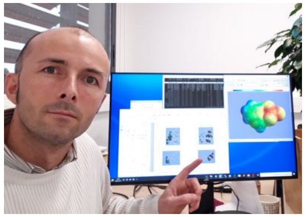


Mécanosynthèse

Pierre-A.

Chimie en flux

Yves-Marie

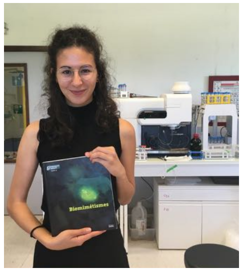


Rationnalisation théorique de l'écocatalyse

Martine

Le langage de la nature

Lauren



Anthropologie et biomimétismes

Armelle

Dépollution à grande échelle

Andrii

Ecocatalyse à grande échelle

Claude

Directrice de l'unité

Chim Eco

@chim_eco

http://www.chimeco-lab.com