

ADS DE CHIMIE

THÈME : LA BIOREMÉDIATION

- Temps de préparation : 2 h
- Temps de présentation devant le jury : 15 min
- Entretien avec le jury : 25 min

DOCUMENTS FOURNIS

Article n°1 : « Phytotechnologies remédiatrices et chimie verte : une symbiose d'avenir », p II à XII, l'Actualité Chimique n°414, janvier 2017.

Article n°2 : « Les microalgues : des alliées précieuses pour la dépollution des effluents contaminés par les métaux et les radioéléments », p 46 à 55, l'Actualité Chimique n°500, janvier 2025.

ANNEXE

Une classification périodique des éléments est fournie.

TRAVAIL À EFFECTUER

Présenter un exposé d'une quinzaine de minutes sur « la bioremédiation » en utilisant les textes fournis et en faisant appel à votre culture personnelle.

Phytotechnologies remédiatrices et chimie verte

Une symbiose d'avenir

Andrii Stanovych, Pierre-Alexandre Deyris et Claude Grison

Résumé Nature, écologie et chimie : ce rapprochement inhabituel est aujourd'hui le point de départ d'une nouvelle filière verte, qui s'appuie sur une innovation de rupture en chimie durable. Son originalité repose sur la combinaison inhabituelle des domaines de l'environnement, de l'écologie scientifique et de la chimie de synthèse. Cette filière associe restauration écologique de milieux dégradés par des éléments traces métalliques (ETM) et procédé innovant de valorisation chimique des phytotechnologies associées. S'il est innovant, ce concept repose sur des acquis solides développés dans des programmes de recherche avancés, qui prouvent sa validité. Il s'attache à démontrer et à mettre en place les outils scientifiques qui contribueront à favoriser la transition d'un passé minier et industriel vers une économie verte et durable, et à proposer aux pouvoirs publics des pistes de réflexion et d'action, afin de faciliter le développement de nouvelles technologies durables, responsables et capables de soutenir restauration écologique, chimie verte et (re)construction sociale.

Mots-clés **Écologie de la restauration, valorisation de la biomasse, écocatalyse, chimie verte, développement durable.**

Abstract **Phytotechnology recovery and green chemistry: a symbiosis for the future**

Nature, ecology and chemistry: this unusual rapprochement deals with the development of a new green field which breaks up with sustainable chemistry. The originality is supported by an unusual combination of environmental fields, from scientific ecology to catalytic chemical synthesis. It combines ecological restoration of degraded or polluted sites and innovative chemical method of phytotechnology recovery. The innovative research project is based on solid achievements and developed advanced programs that show the validity of the concept. Thus, the presented program strives to demonstrate and develop the scientific tools that facilitate the transition from industrial past to a green and sustainable economy. It proposes some options to the government in order to amplify the development of new sustainable and responsible technologies, which are able to support ecological restoration and social (re)construction.

Keywords **Ecological restoration, biomass valorisation, ecocatalysis, green chemistry, sustainable development.**

Certaines activités industrielles sont à l'origine d'une pollution des sols et des systèmes aquatiques par des éléments traces métalliques (ETM). 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 qu'ils pénètrent.

De fortes teneurs en ETM 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.

Préserver la qualité de l'eau, des sols et de l'air est devenue une priorité. Il y a donc une réelle nécessité à développer des technologies inventives et efficaces de restauration des sites, zones et écosystèmes pollués et dégradés.

La phytoremédiation est une technologie 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 métalrophytes [1]. Ces métalrophytes sont définis comme étant capables de tolérer des concentrations en ETM, de survivre et de se reproduire sur de tels sites [2].

Les procédés de phytoremédiation les plus connus sont :
- 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 *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 [3-4].

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.

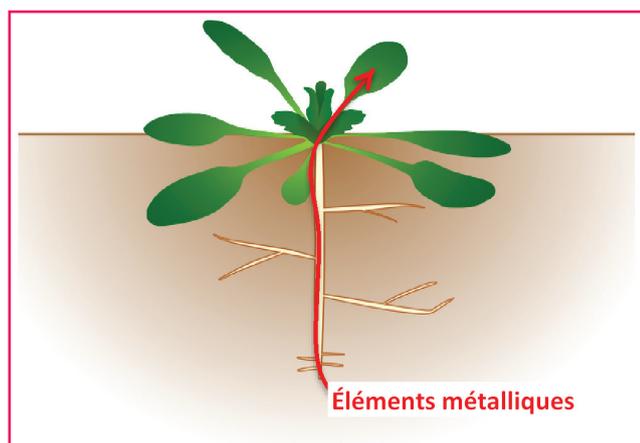


Figure 1 - Représentation de la phytoextraction.

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 *G. pruinosa*). 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 [5-6].

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. L'essor de la phytoextraction est entièrement lié à la valorisation de la biomasse générée.

Le Laboratoire de chimie bio-inspirée et d'innovations écologiques (ChimEco) a récemment proposé l'écocatalyse comme une valorisation inédite de la phytoextraction et de la rhizofiltration. Les déchets végétaux générés sont valorisés à travers un concept innovant de recyclage écologique. L'écocatalyse consiste à transformer les espèces métalliques d'origine végétale en réactifs et catalyseurs de réactions chimiques (figure 2) [7-12].

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. 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 [13-21]. Cette approche globale de l'écologie scientifique débouche aujourd'hui sur l'élaboration d'une nouvelle filière verte à économie circulaire (figure 3).

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.

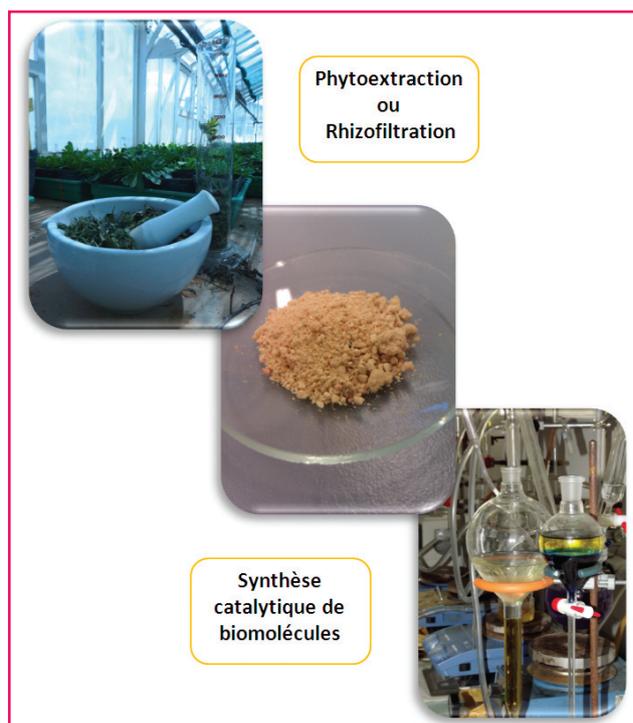


Figure 2 - Écologie et chimie bio-inspirées : un gage de durabilité.

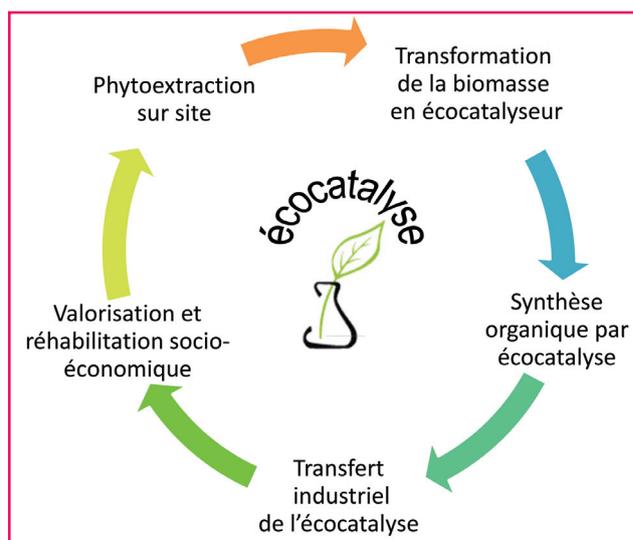


Figure 3 - Une filière verte à économie circulaire.

Les recherches développées par le laboratoire consistent à démontrer comment une innovation de rupture en chimie écologique, l'écocatalyse, a réussi à stimuler et faire progresser le domaine de la phytoextraction (et de la rhizofiltration) des sites dégradés par les activités industrielles et à mieux cerner les conditions sociales, environnementales et économiques du développement durable.

Une nouvelle approche de réhabilitation multi-site et multi-échelle par phytoextraction

L'innovation écologique étudiée est une approche intégrée et interdisciplinaire de la phytoremédiation qui s'appuie sur des connaissances fondamentales en écologie végétale et microbienne, mais aussi en chimie écologique et environnementale. Les fils conducteurs sont l'amélioration de la

qualité environnementale et écologique des sites et une gestion réfléchie des risques associés en apportant les moyens de les maîtriser dans la durée.

Les recherches développées sont le fruit de la collaboration de laboratoires de recherche publique (Laboratoire de chimie bio-inspirée et innovations écologiques, FRE CNRS/ Université de Montpellier 3673), semi-publique (Institut agronomique néo-calédonien) et de sociétés privées (Société Le Nickel, KNS, Belgarena) qui ont choisi de conjuguer leurs compétences propres, afin de développer un programme inédit de valorisation chimique des déchets contaminés adaptable à la variabilité et à la multiplicité des conditions édaphiques (propriétés physico-chimiques du sol) et climatiques des sites industriels dégradés (métropole, Nouvelle-Calédonie...).

Les travaux réalisés se décomposent en différents sites d'étude où l'origine des déchets métalliques et les attentes des populations concernées en matière environnementale et économique sont très différentes, mais où les phénomènes d'adaptation naturelle de certains végétaux et micro-organismes associés sont communs.

Les résultats de ces recherches ont permis d'atteindre deux grands objectifs :

- Lever les verrous de la phytoextraction à grande échelle, à l'aide de plantes hyperaccumulatrices de zinc, manganèse et nickel endémiques, dans un esprit de restauration écologique durable, sur sites miniers et avec la collaboration des opérateurs miniers (exemple : Société Le Nickel du groupe ERAMET) ;
- Prouver la très bonne convergence entre réhabilitation des sites miniers et valorisation chimique [22-24] ; l'exemple de la réhabilitation des sites miniers néo-calédoniens est typique. Pour la première fois, il a été possible de développer conjointement la phytoextraction du nickel et du manganèse sur un même site. Les suivis réguliers des différents sites réhabilités montrent une très bonne dynamique de croissance des différents plants installés (figure 4). La phytoextraction du manganèse est une démarche nouvelle et prometteuse ; elle permet de conjuguer deux paramètres importants : l'introduction

d'espèces pionnières et durables compatibles avec les objectifs de l'écocatalyse. Les récoltes destinées à l'écocatalyse ne sont pas destructives et ne concernent que les vieilles feuilles (*Grevillea meisneri*), voire même les litières (*Grevillea exul* et *Geissois pruinosa*). Il s'agit d'une opportunité unique de valorisation des efforts de phytoextraction par l'introduction d'espèces pionnières largement utilisées en première étape de réhabilitation, quelle que soit la technique retenue.

Les objectifs de remédiation des sites dégradés ou contaminés par les activités minières sont à déployer sur le long terme. L'état des sites, la planification raisonnée et durable des opérations, la croissance des plants sur des sols meurtris, le respect de la biodiversité locale, le suivi des transplantations, la vitesse d'accumulation en témoignent. Dans un tel contexte, il est évident qu'une valorisation économique de la remédiation est indispensable pour soutenir de tels efforts dans la durée. Il s'agit d'un « **gage de durabilité** » et donc de réussite.

De la phytoextraction à la chimie verte et vice versa via l'écocatalyse

Les objectifs de valorisation de la phytoextraction par écocatalyse se démarquent clairement des rares essais de valorisation précédemment décrits dans la littérature. Le procédé de chimie verte proposé repose sur des bases chimiques particulièrement adaptées aux nouvelles orientations de l'industrie chimique, celles de la catalyse métallique (figure 5). Cette démarche est inédite.

La catalyse en chimie organique est un exemple démonstratif de chimie durable en ce sens où elle peut devenir le moteur d'une industrie chimique nouvelle. Peu consommatrice en matière première métallique, elle est adaptée au procédé proposé, car elle ne nécessite pas de gros rendements de phytoextraction ; 1 à 5 % en espèces métalliques MX_n sont généralement suffisants pour catalyser une réaction de synthèse. Si le catalyseur est supporté sur un solide, les espèces métalliques deviennent recyclables et utilisables en continu.



Figure 4 - Des résultats encourageants à étendre sur le territoire calédonien.

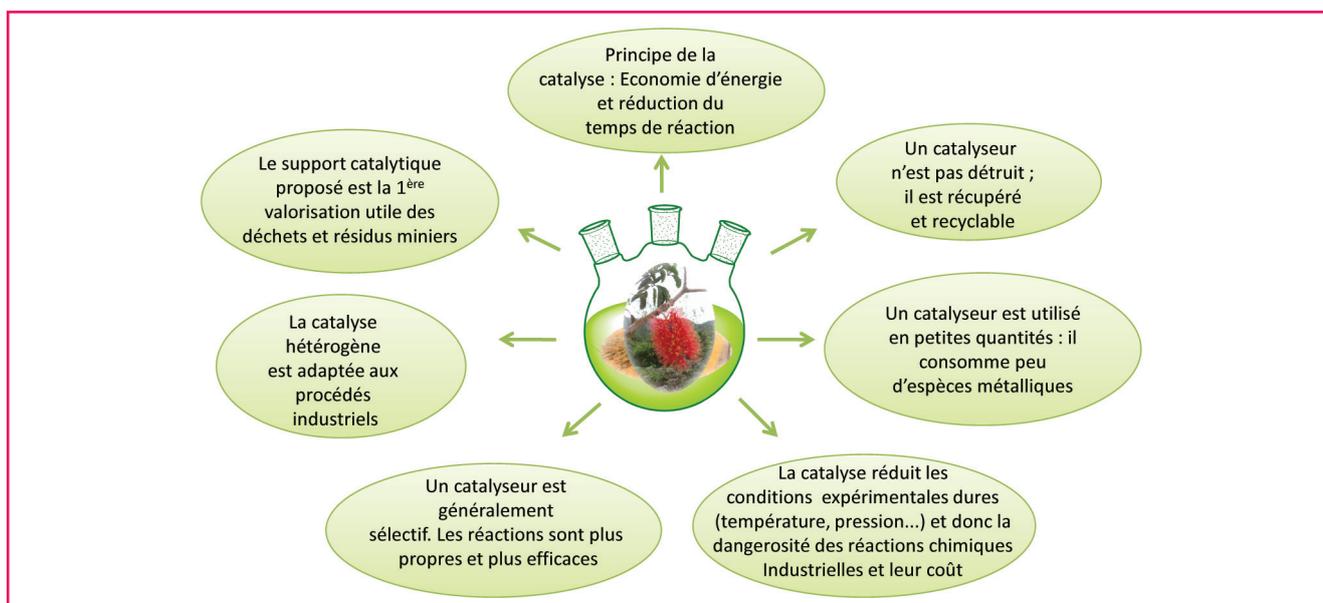


Figure 5 - Les avantages de la catalyse.

Les espèces métallophytes possèdent nécessairement une composition polymétallique. En effet, la phytoextraction concentre un type d'ETM qui se trouve en mélange avec d'autres cations métalliques présents, d'origine physiologique. L'étude de la catalyse polymétallique à partir des métallophytes a montré que la présence de plusieurs cations métalliques ne remettait pas en cause l'activité du catalyseur. Au contraire, ils conduisent à un gain de stabilité et d'activité catalytique ; ces résultats sont en accord avec des essais décrits dans la littérature où des mélanges reconstitués en espèces métalliques classiques conduisent aux mêmes observations. Dans notre cas, le mélange est naturel et unique. La purification des systèmes catalytiques proposés est ainsi inutile pour un grand nombre d'applications.

Enfin, de légères variations de composition ne nuisent pas au bon déroulement des réactions de chimie. Il s'agit d'un système souple et relativement peu exigeant.

Les conditions d'utilisation des ETM extraits des plantes métallophytes dans un procédé de type écocatalyse respectent donc les contraintes de la compétitivité économique.

Enfin, la stratégie de valorisation proposée s'inscrit dans les ambitions stratégiques définies par la Commission Innovation 2030 et pouvant constituer des piliers du développement futur de la France :

- le recyclage des métaux : projets permettant de rendre viable et efficace le recyclage des métaux ;
- la chimie du végétal : projets de chimie du végétal visant à développer de nouveaux matériaux.

Un projet qui s'inscrit dans une chimie durable et nouvelle

Le concept de chimie verte (exprimé à travers le réseau international GSCN), une vision plus globale et élargie à la chimie durable, la réglementation chimique européenne REACH, le rapport du MEDDEM paru le 23 mars 2010 et plaçant la chimie verte comme une des filières vertes d'avenir, l'élaboration d'un grand scénario de chimie écologique et durable par le ministère de l'Industrie nipponne (le METI), sont les témoins d'une discipline en pleine mutation. Au cours de l'année 2011, déclarée « Année internationale de la chimie », la communauté scientifique a démontré qu'elle possédait les

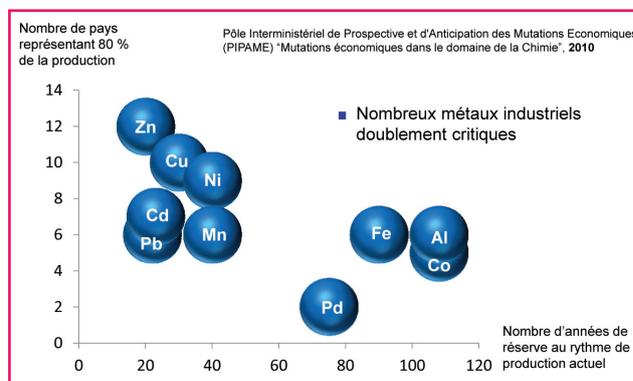


Figure 6 - Quelques données illustratives de l'épuisement mondial des ressources minérales.

outils et la volonté de contribuer efficacement aux grands problèmes axés sur l'environnement, l'énergie, l'épuisement des ressources et la qualité de vie. Elle se propose notamment de contribuer efficacement à la réduction des déchets en développant des technologies vertes innovantes de réutilisation durable, réduction des quantités, remplacement et diversification des matières premières de la discipline. Un des piliers du concept de chimie verte est l'utilisation de systèmes catalytiques en remplacement de réactifs stœchiométriques. Un catalyseur de type non enzymatique est souvent un métal de transition noble ou primaire, une terre rare, un oxyde (simple ou mixte comme les zéolites). En février 2010, le Pôle interministériel de prospective et d'anticipation des mutations économiques a publié un rapport inquiétant sur la criticité de nombreuses ressources minérales (figure 6) ; de nombreux métaux de transition et terres rares en font partie.

Ces écrits ont été confirmés par le COMES (Comité pour les minéraux stratégiques), la FEDERATION Minerals, les conférences « Matières premières critiques pour l'Union européenne », « Recyclage des matières premières et matériaux » qui se sont tenues successivement à Berlin en 2010 et 2012. À l'automne 2011, la revue *Géoéconomie* a fait paraître un ouvrage encore plus alarmant concernant la « ruée sur les minerais stratégiques » qui pose une réalité périlleuse pour les nations occidentales, celle de l'approvisionnement des

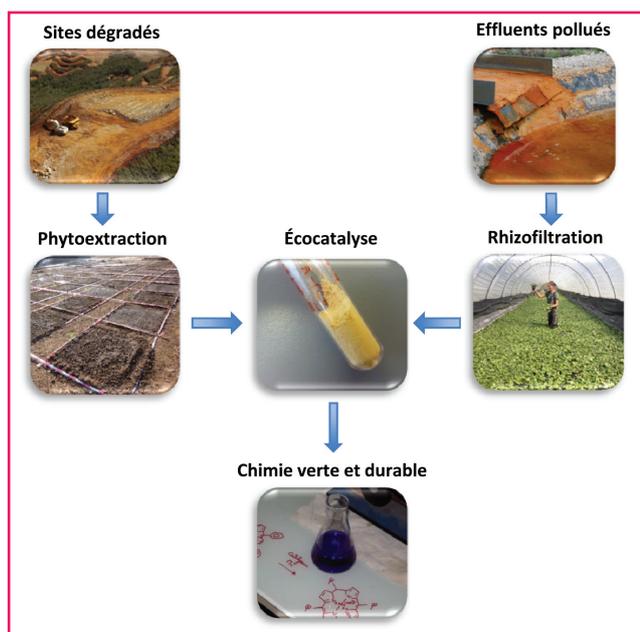


Figure 7 - Principe de l'écocatalyse.

minéraux. L'accès aux minéraux stratégiques et primaires est devenu crucial au point de vue de l'épuisement des ressources, mais aussi parce qu'ils sont détenus par un faible nombre de pays, par ailleurs politiquement instables. Situés en amont des valeurs industrielles, les éléments métalliques tels que Rh, Pd, Pt, Ni, Zn, Cu, Cr, Mn, Co, etc., sont essentiels à de nombreuses transformations chimiques. Les domaines de la chimie organique industrielle, de la pétrochimie, de l'agrochimie, des polymères, des plastiques, des textiles, des colorants, des peintures, des cosmétiques et parfums et des médicaments sont concernés.

Face à l'encerclement par certains pays et leurs politiques de contrôle et de manipulation des prix des matières premières industrielles, la France doit relever un défi majeur basé sur le développement de la compétence et de l'innovation.

Qu'est-ce que l'écocatalyse ?

L'écocatalyse est le point de départ d'une nouvelle technologie de recyclage de ressources minérales, où les déchets végétaux générés sont considérés comme des réservoirs naturels de métaux de transition. Tirant parti de la capacité adaptative remarquable de certaines espèces végétales à hyperaccumuler les cations tels que Zn^{2+} , Ni^{2+} ,

Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} ..., le concept de l'écocatalyse repose sur l'utilisation inédite des espèces métalliques d'origine végétale comme réactifs et catalyseurs de réactions chimiques organiques (figure 7), qui permet la préparation de biomolécules selon une approche bio-inspirée.

La réactivité inhabituelle des écocatalyseurs est créée par des interactions métal-anion générées lors de l'attaque acide directe (acide minéral ou organique) des espèces métalliques brutes (oxydes/phosphates/sulfates) obtenues après un traitement thermique des plantes métalphytes sous atmosphère contrôlée (figure 8).

L'écocatalyse s'inscrit dans une démarche écoresponsable [13-21] :

- chaque expérience de phytoextraction utilise exclusivement des plantes indigènes et respecte scrupuleusement la biodiversité locale ;
- le procédé de valorisation s'inscrit dans une démarche réfléchie et écoresponsable ;
- 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. Le procédé de valorisation est ainsi peu coûteux et bénéfique d'un point environnemental ;
- la méthodologie ne requiert pas de grandes quantités de « métalphytes », 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. L'écocatalyse est basée sur un nouveau marché important de la « chimie verte », qui utilise les catalyseurs « acides de Lewis de nouvelle génération », « oxydants verts », « réducteurs verts », « agents de couplage » en synthèse organique. Les objectifs sont ceux de la résolution de problèmes de synthèse délicats, de la recherche de substituts aux oxydants interdits par REACH et des synthèses bio-inspirées innovantes capables de réduire l'impact environnemental des procédés mis en œuvre.

La première génération de catalyseurs chimiques dérive des parties aériennes des plantes terrestres et hyperaccumulatrices de zinc, nickel, manganèse et cuivre. Ils sont appelés écocatalyseurs, afin de rappeler leur origine écologique. Une particularité cruciale de ces catalyseurs écologiques est leur composition plurimétallique résultant de la combinaison d'éléments de transition à des concentrations élevées (e.g. Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} ou Cu^{2+}) avec des éléments classiques généralement nécessaires au développement des plantes (e.g. Na^{1+} , K^{1+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+}) (figure 9).



Figure 8 - Principe général de préparation d'un écocatalyseur Eco-M.

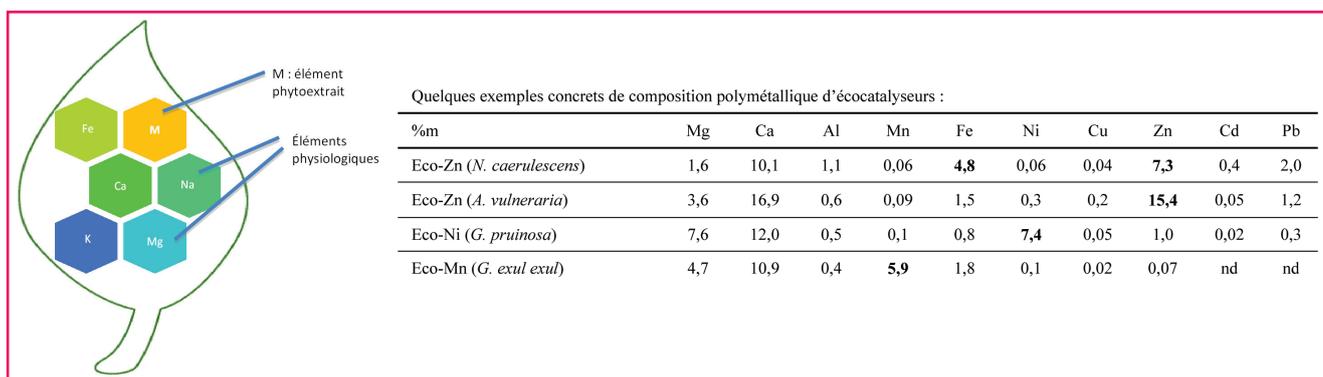


Figure 9 - Caractère polymétallique d'un écocatalyseur.

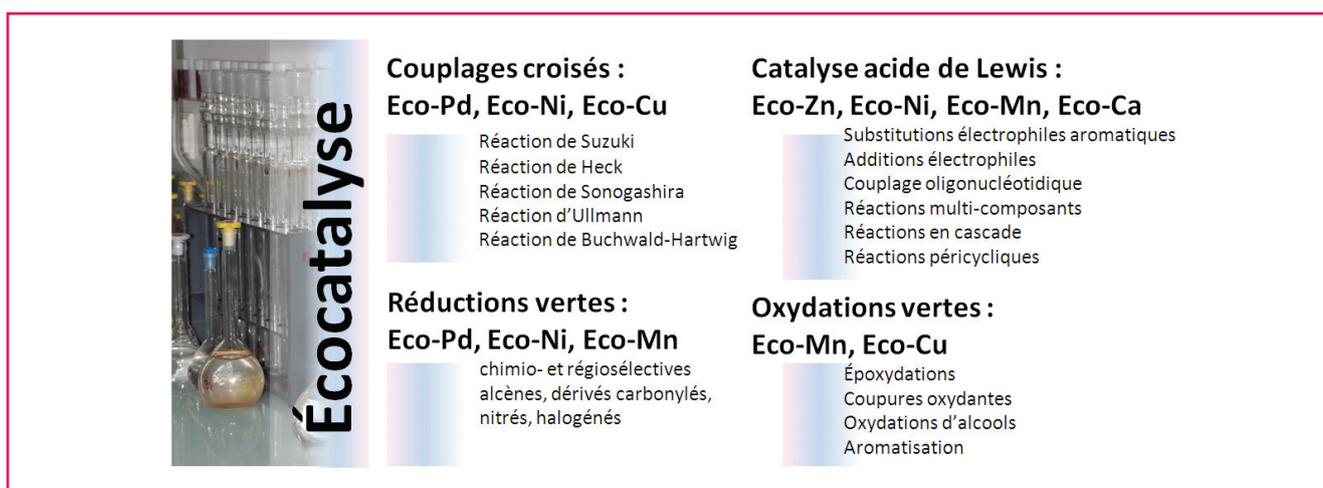


Figure 10 - Réactions revisitées avec les écocatalyseurs.

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/substrats inhabituelles en solution, grâce à la présence de différents sites métalliques aux propriétés complémentaires. Dans ce contexte, les réactions multicomposants et en cascade conduisent à d'excellents résultats.

D'une façon plus générale, les résultats ont montré que les écocatalyseurs pouvaient présenter des performances très supérieures aux catalyseurs homogènes et hétérogènes classiques en termes d'activité et de sélectivité. Les systèmes polymétalliques obtenus à partir de la biomasse produite par phytoextraction sont originaux : degrés d'oxydation originaux tels que Ni(III) [19], nouvelles espèces chimiques associées (CaMgCl_6 , $\text{MgP}_4\text{O}_{11}$), effets de synergie, architecture et morphologie intéressantes (nanoparticules stables de 10-20 nm, stabilisées sur la matrice minérale d'origine végétale) et performants (activité, chimio- et stéréosélectivité supérieures aux catalyseurs classiques dans un certain nombre de réactions présentées dans la *figure 10* et à travers les exemples qui suivent.

Aujourd'hui, ce programme de chimie écologique n'est plus une simple valorisation des technologies de remédiation.

Les extraits multimétalliques obtenus offrent une opportunité unique d'exploitation de la catalyse coopérative dans laquelle la synergie et la sélectivité sont prometteuses.

Ce travail original a été validé par une série de brevets et articles scientifiques pertinents des domaines précités [13-21]. Les possibilités synthétiques des écocatalyseurs dépassent largement le cadre de ce qui avait été prévu initialement. De nombreux mécanismes de la synthèse organique ont été revisités selon le principe de l'écocatalyse. Plus de 3 500 biomolécules ont pu être préparées avec succès.

Les écocatalyseurs peuvent servir de catalyseurs hétérogènes dans des transformations synthétiques permettant l'accès à des molécules ayant une haute valeur ajoutée pour la chimie fine et industrielle. Elles peuvent être mises à profit dans la synthèse de molécules complexes à l'impact industriel et sociétal important : médicaments à bas coût (agents antimétaboliques, antiviraux, antipaludiques) et oligomères d'intérêt biologique (ADN et ARN coiffés), hétérocycles aromatiques hautement fonctionnalisés (2H-chromènes, benzodiazépines, cannabinoïdes, pyrazoles, thiopyrimidones, oligothiophènes), structures chirales (mimes glucidiques, acides aminés glucidiques, furanes et pyrroles multifonctionnels), valorisation des déchets végétaux (cellulose, lignine, plate-forme phénolique), intermédiaires-clés de procédés chimiques industriels variés dans le domaine agroalimentaire et phytosanitaire, matériaux optoélectroniques, arômes, cosmétiques et ingrédients ayant le label « naturel » (*figure 11*).

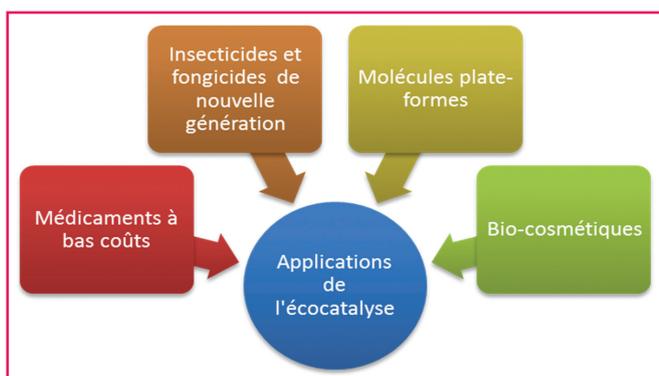


Figure 11 - Des cibles et applications motivantes pour l'écocatalyse.

Quelques exemples concrets des performances de l'écocatalyse

Une nouvelle approche de la chimie pharmaceutique : de Psychotria douarrei au monastrol

La supériorité de l'écocatalyse pour la synthèse organique semble découler de la possibilité de sélectionner précisément l'interaction métal-substrat grâce à la présence de

différents sites métalliques aux propriétés complémentaires. Dans ce contexte, les réactions domino ou multicomposants, telles que la réaction de Biginelli, sont d'excellents modèles d'études.

L'exemple choisi est la synthèse du monastrol, un hétérocycle intéressant pour ses propriétés antimitotiques. Il est en effet capable de bloquer la migration des chromosomes vers les pôles cellulaires lors de la mitose.

La préparation du monastrol nécessite l'activation successive de sites basiques durs et mous pour construire l'hétérocycle final. Une modélisation de la réactivité globale des différents écocatalyseurs préparés a été réalisée en fonction du degré moyen de dureté selon la théorie HSAB de Pearson, de la composition minérale globale et de l'acidité de Lewis par IR-ATR, à l'aide de réactions modèles et d'études théoriques. Les résultats montrent que les Eco-Ni(II) ont une structure particulièrement bien adaptée au mécanisme de construction du monastrol, alliée à une réactivité exceptionnelle et supérieure à NiCl₂ (figure 12).

Cette combinaison d'acidité de Lewis dure et molle a été mise à profit dans diverses réactions multi-centres telles que le couplage oligonucléotidique d'ADN et ARN coiffés. En collaboration avec une équipe de l'IBMM de Montpellier (J.-J. Vasseur et F. Debart), il a été montré l'intérêt des Eco-Ni et Eco-Zn dans ce type de réactions complexes. Quelques exemples sont illustrés dans le tableau I.

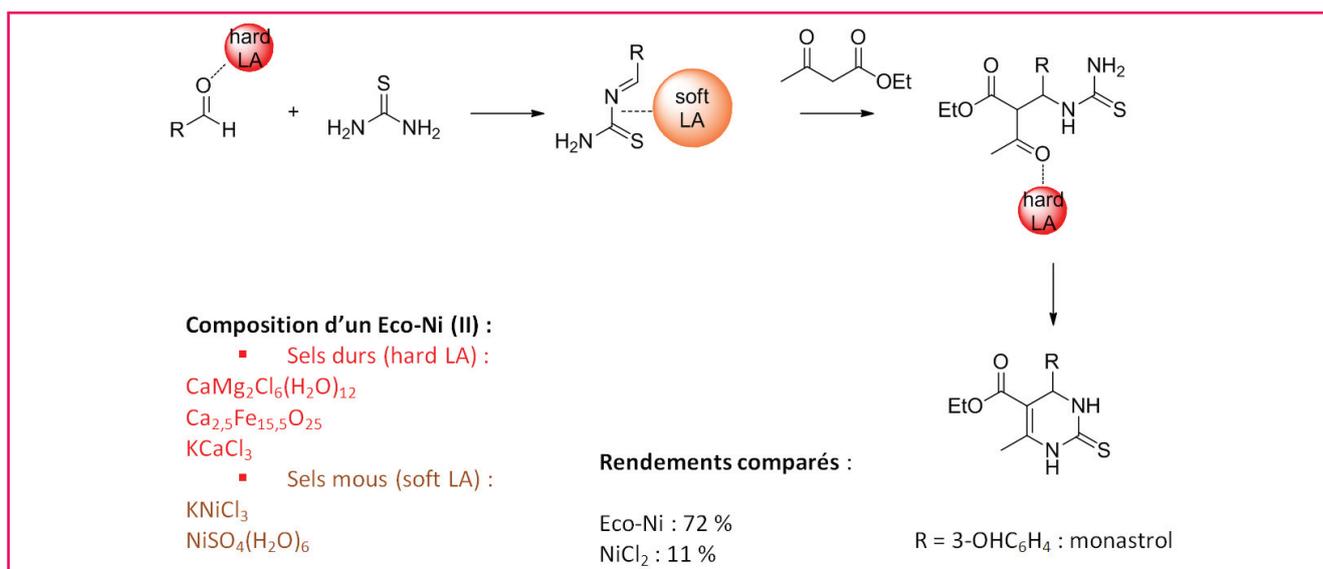


Figure 12 - L'ambivalence d'un Eco-Ni selon la théorie HSAB est utile dans une réaction multicomposants.

Hypothèse mécanistique multi-centres favorable à l'écocatalyse	5'-séquence-3' synthétisée	Rendements comparés du couplage (%)	
	GpppT ₆	ZnCl ₂ : 55	Eco-Zn : 66
	GpppA _{OMe} GUUGUUAGUCUACUGGA	NiCl ₂ : 26	Eco-Ni : 56
		ZnCl ₂ : 43	Eco-Zn : 46
	NiCl ₂ : 0	Eco-Ni : 34	

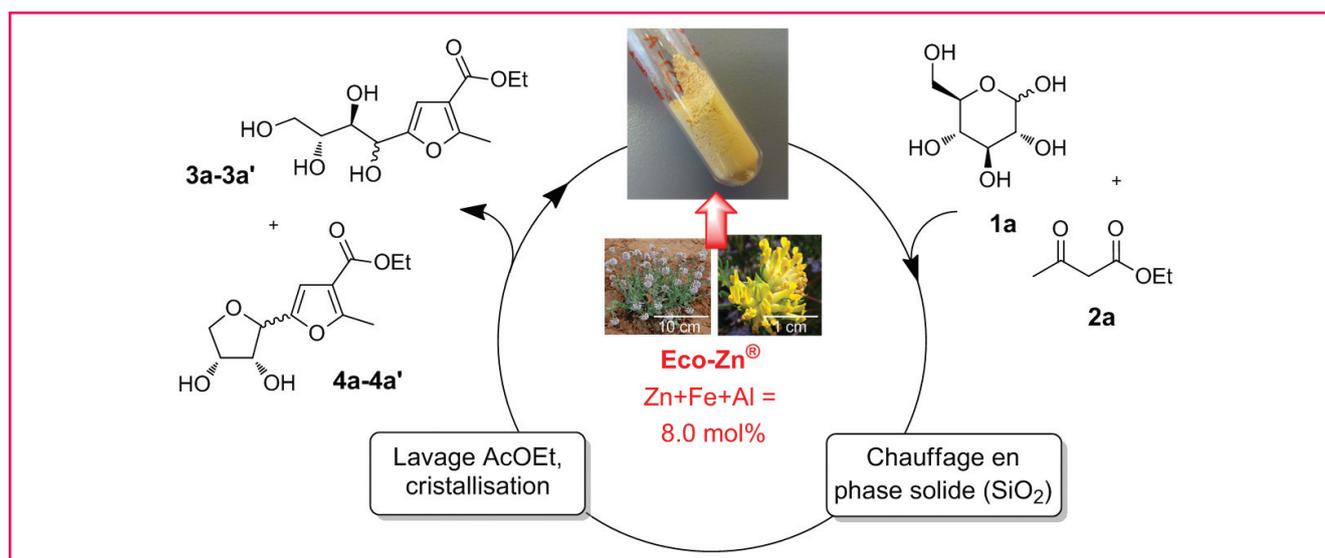


Figure 13 - La réaction de Garcia Gonzalez revisitée par les Eco-Zn.

Une valorisation inédite des déchets celluloses

L'industrie agroalimentaire produit des centaines de millions de tonnes de déchets celluloses dans le monde chaque année. En tant que polymères de glucides simples, la cellulose et les hémicelluloses sont déjà valorisées par des procédés de transformation en furfural ou 5-hydroxyméthylfurfural, utilisés comme molécules plates-formes par l'industrie chimique. Une littérature très abondante existe sur ce sujet et des procédés industriels sont déjà effectifs.

À l'inverse, une autre réaction de valorisation du glucose pouvant dériver de la cellulose semble avoir fait l'objet de peu d'études depuis sa découverte par Garcia Gonzalez dans les années 1950. Celle-ci consiste en une réaction domino impliquant un aldose et un composé β -dicarboxylé, pour aboutir à la formation d'un furane hautement fonctionnalisé (figure 13).

Il s'agit d'une réaction particulièrement verte, puisque le produit est formé avec une économie d'atomes quasi totale, avec pour seuls sous-produits la formation de molécules d'eau. Par ailleurs, selon les conditions originales, la réaction a lieu dans un solvant particulièrement écoresponsable, un mélange éthanol/eau ou sans solvant [16].

Des solutions de substitution pour les réductions vertes

Le domaine des réductions fait partie des secteurs de la chimie qui exige une innovation rapide et concrète pour répondre aux principes de la chimie verte et aux exigences de REACH. L'industrie chimique doit développer de nouvelles méthodologies dans les réactions de réductions, afin de :

- supprimer les risques industriels (inflammabilité, toxicité, pression élevée, explosion, sous-produits polluants) des réducteurs classiques tels que $\text{LiAlH}_4/\text{THF}$, $\text{NaBH}_4/\text{H}_2\text{O}-\text{ROH}$, Na/ROH , $\text{H}_2/\text{Pd} - \text{H}_2/\text{Ru}...$, boranes/THF, $\text{Bu}_3\text{SnH}/\text{ROH}...$;
- remplacer les méthodes stœchiométriques par des processus catalytiques ;
- minimiser les déchets ;
- contourner le problème des métaux stratégiques (Pd, Ru, Rh, Pt, Ir...).

Dans ce contexte, des recherches sont nécessaires pour développer des systèmes réducteurs performants, sans

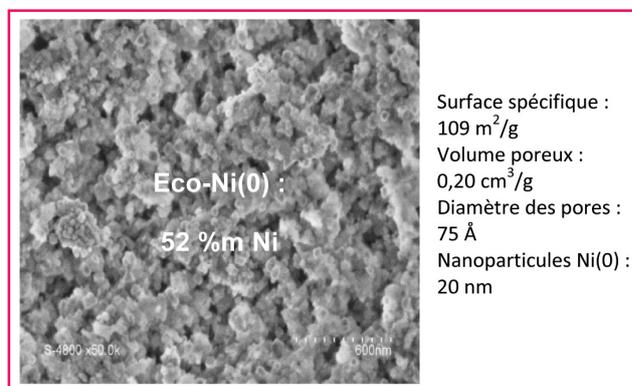


Figure 14 - Morphologie d'un Eco-Ni(0).

danger et disponibles. Divers écocatalyseurs à base de manganèse et nickel se sont montrés performants dans ces réactions.

Les Eco-Ni(0) constituent des réducteurs efficaces, totalement biosourcés et dont la morphologie est avantageuse (figure 14). Utilisés dans l'isopropanol comme donneur d'hydrogène, ils sont parfaitement sélectifs de la fonction carbonyle. La réduction contrôlée du citral en géranol illustre l'intérêt de ce réducteur, qui peut avantageusement être comparée aux hydrogénations catalysées par les métaux nobles (figure 15).

Une approche biomimétique basée sur l'utilisation d'esters de Hantsch (HEH), comme analogues du NADPH, permet l'aminoréduction de dérivés carbonyles catalysée par les Eco-Mn (figure 16). Il est à remarquer que la réaction est efficace avec des cétones. Elle constitue une bonne méthode d'accès à des dérivés antifongiques.

L'action successive de deux écocatalyseurs illustre le potentiel synthétique des écocatalyseurs. Ainsi par exemple, il est possible d'allonger le squelette carboné d'un aldéhyde naturel par la séquence aldolisation/crotonisation, puis d'induire la formation de la β -ionone par un Eco-Zn avec de très bons rendements. Cette stratégie est le point de départ de nombreuses synthèses de la vitamine A (figure 17).

Le caractère polymétallique des écocatalyseurs est également un atout pour les réactions en cascade. Ainsi par exemple, la construction d'insecticides de type 2H-chromènes est

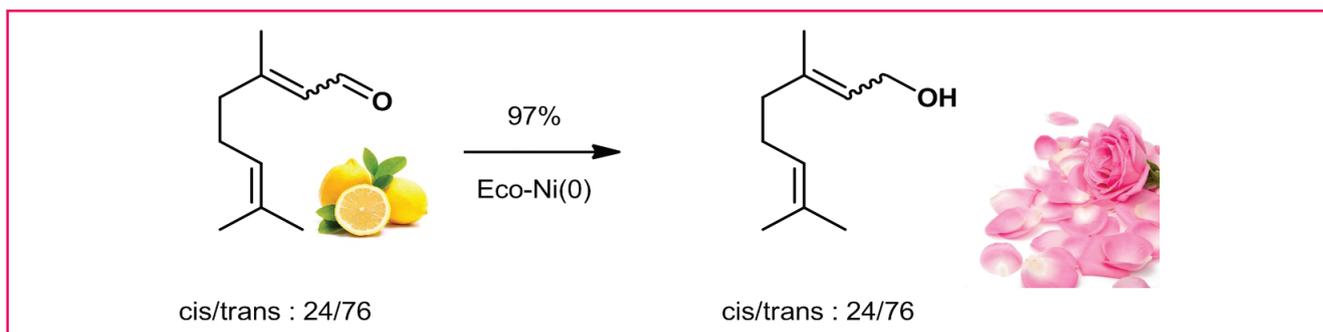


Figure 15 - Réduction contrôlée du citral en géranol.

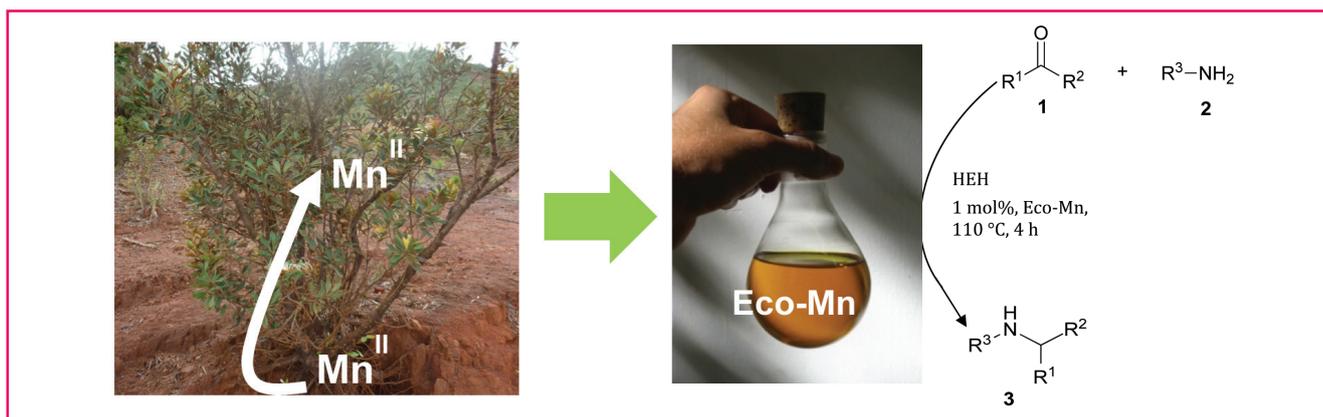
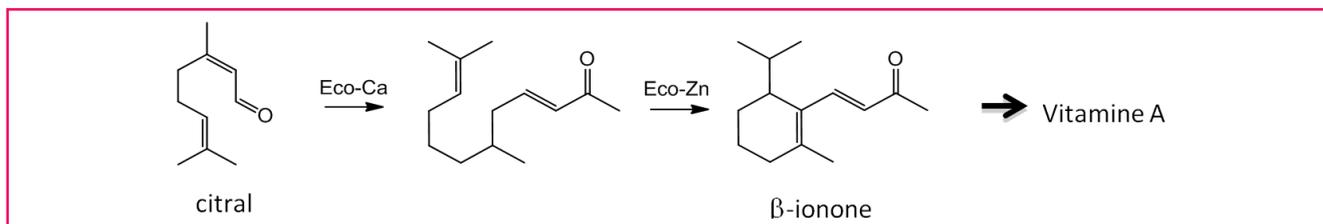


Figure 16 - Aminoréduction de dérivés carbonyles bio-inspirés.

Figure 17 - Synthèse écocatalysée de la β -ionone.

possible par écocatalyse. L'enchaînement addition/déshydratation/oxo 6π électrocyclisation est efficacement catalysé par les Eco-Zn. Il s'agit d'une synthèse verte d'insecticides bio-inspirés qui possèdent la structure des molécules de défense émises par les végétaux pour se protéger des insectes (figure 18).

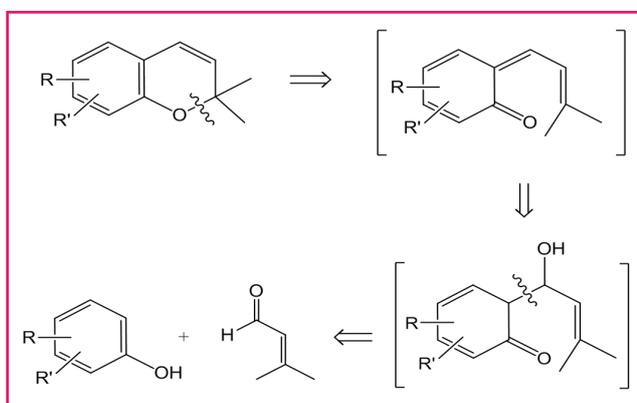


Figure 18 - Rétrosynthèse d'insecticides bio-inspirés construits selon une cascade réactionnelle écocatalysée.

Ces résultats pionniers ont révélé le potentiel extraordinaire des catalyseurs dérivés des plantes hyperaccumulatrices d'ETM développées en phytoextraction. Les matériaux catalytiques dérivés de ressources minérales primaires (Zn, Ni, Mn, Cu) ont fait la preuve de leur intérêt. Aujourd'hui, le laboratoire ChimEco étend le concept aux éléments métalliques stratégiques (Pd, Ru, Rh, Pt). Les premiers résultats obtenus avec le palladium illustrent l'intérêt de la démarche.

Le palladium biosourcé, une solution stratégique au carrefour de l'innovation et de la performance

Dans le domaine de la chimie catalytique, le palladium présente un intérêt croissant et majeur. Capable de catalyser de multiples transformations réactionnelles (réductions, oxydations, isomérisations, formations de liaisons C-C et C-hétéroatomes, etc.), le palladium est devenu un outil de synthèse extrêmement puissant [25]. Les applications industrielles augmentent rapidement. Cependant, la concentration géologique de la ressource minérale sur deux seuls pays ainsi qu'un contexte géopolitique fragile et complexe confèrent au palladium (et plus généralement aux platinoïdes) un intérêt stratégique pour l'industrie chimique occidentale.

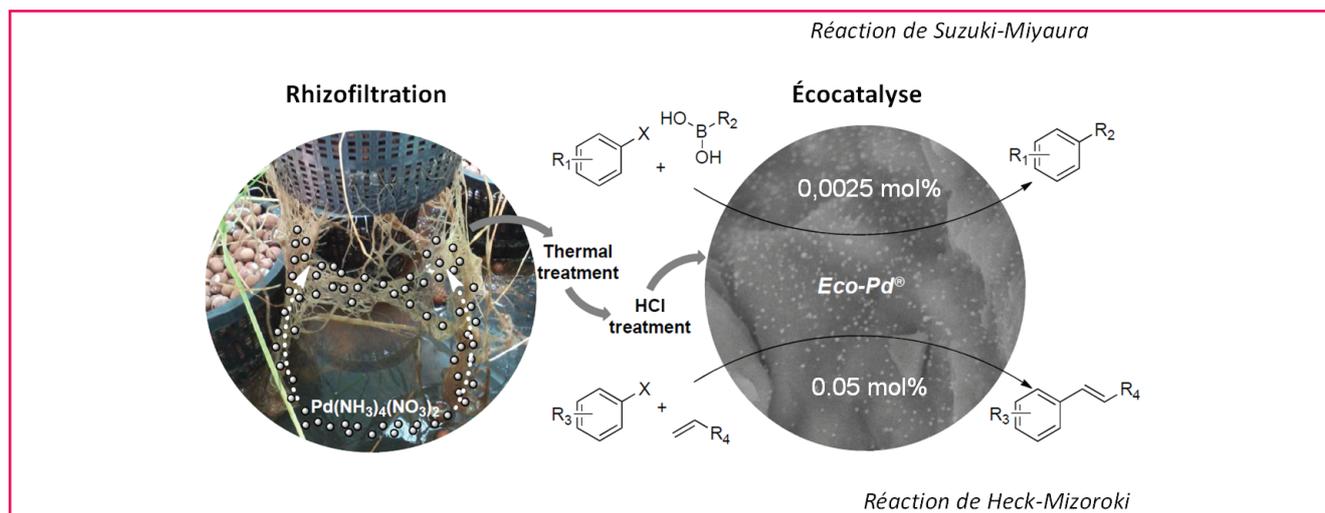


Figure 19 - Les Eco-Pd : des catalyseurs biosourcés et performants en réaction de couplage.

Ce problème explique la nécessité de mettre en place des stratégies innovantes de recyclage, attractives d'un point de vue économique et environnemental.

Dans un tel contexte, le laboratoire ChimEco a récemment développé l'accès à de nouveaux matériaux palladiés issus de la rhizofiltration d'effluents aqueux contaminés par des sels de palladium. Le principe général repose sur le recyclage écologique du palladium : les racines des plantes aquatiques se gorgent du palladium solubilisé sous une forme biodisponible en quelques heures [26] (figure 19). Les racines sont traitées selon un procédé breveté et transformées en Eco-Pd.

Utilisés dans des réactions de couplage de type Heck, Suzuki et Buchwald-Hartwig, les écocatalyseurs montrent une réactivité exceptionnelle avec des quantités très faibles de palladium. Leur caractérisation minérale et morphologique (surface spécifique, texture, taille des particules, distribution de taille de particules, homogénéité ou ségrégation de phases) révèle la formation de petites nanoparticules de palladium (2-4 nm), stables, non agrégées et parfaitement dispersées sur la matrice minérale d'origine végétale [27]. Aucun ligand ni additif ne sont requis.

L'éco-efficacité de ces écocatalyseurs est remarquable et constitue une solution efficace à l'épuisement des platinoïdes, avec un bénéfice environnemental motivant. Les Eco-Pd sont facilement recyclables. Les N- et O-arylations sont également très efficaces.

Conclusion

Aucune approche de cette nature n'avait été développée jusqu'en 2009, très probablement à cause de l'absence de rapprochement des disciplines concernées : la chimie organique et la phytoremédiation.

L'écocatalyse a créé un changement de paradigme : la biomasse issue de la phytoextraction ou de la rhizofiltration 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 : les écocatalyseurs. Ces derniers ne sont donc pas de simples substituts à des catalyseurs issus de la métallurgie, mais de nouveaux outils qui intègrent une triple vision : chimie, écologie, environnement.

Cette combinaison inhabituelle et indissociable des trois domaines précités a fait émerger un nouvel axe de recherche à l'interface de la chimie verte et de l'ingénierie écologique ; elle repose sur des résultats expérimentaux nombreux et rationalisés par des analyses théoriques solides, qui conduisent à l'émergence d'un nouveau type de catalyse. 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 minières et chimiques).

Références

- [1] Baker A.J., Ernst W.H., Van der Ent A. *et al.*, Metallophytes: the unique biological resource, its ecology and conservational status in Europe, central Africa and Latin America, in *Ecology of Industrial Pollution*, Cambridge University Press, **2010**, p. 7-40.
- [2] Van der Ent A., Baker A.J.M., Reeves R.D. *et al.*, Hyperaccumulators of metal and metalloid trace elements: facts and fiction, *Plant Soil*, **2013**, *362*, p. 319.
- [3] Mench M., Lepp N., Bert V. *et al.*, Successes and limitations of phytotechnologies at field scale: outcomes, assessment and outlook from COST Action 859, *J. Soil. Sediment.*, **2010**, *10*, p. 1039.
- [4] Bert V., Tack K., Vialletelle F. *et al.*, Prospects in biomass valorization from phytoextraction of Cd, Pb and Zn with hyperaccumulators, *Recents Progrès en Génie des Procédés*, **2009**, *98*, p. 297.
- [5] Vidal C., Chantreuil C., Berge O. *et al.*, *Mesorhizobium metallidurans* sp nov., a metal-resistant symbiont of *Anthyllis vulneraria* growing on metalliferous soil in Languedoc, France, *Int. J. Syst. Evol. Micr.*, **2009**, *59*, p. 850.
- [6] Grison C., Mazel M., Sellini A. *et al.*, The leguminous species *Anthyllis vulneraria* as a Zn-hyperaccumulator and eco-Zn catalyst resources, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2015**, *22*, p. 5667.
- [7] Grison C., Biton J., Escande V., *Ecocatalysis: A new integrated approach to scientific ecology*, ISTE Elsevier Editions Ltd, London, **2015**.
- [8] Losfeld G., Escande V., Mathieu T. *et al.*, Phytoextraction et biodégradation dynamisée : une approche interdisciplinaire inventive au service de l'environnement, *Techniques de l'ingénieur*, **2011**, IN135.
- [9] Grison C., Escande V., Olszewski K., *Ecocatalysis: A New Approach Towards Bioeconomy*, Elsevier Editions, **2015**.
- [10] Grison C., Chimie éco-inspirée : la nature, des hommes, des solutions vertes, Actes du colloque MNHN, Commissariat général du développement durable, Direction de la recherche et de l'Innovation, **2013**.
- [11] Grison C., Rebuffat S., Al-Mourabit A., *Chimie du vivant éco-inspirée, les cahiers de prospective en écologie chimique*, CNRS Éditions, **2012**.
- [12] Grison C., Rebuffat S., *Comprendre pour agir et gérer durablement*, Éditions du Cherche-Midi, **2012**.
- [13] Clavé G., Gareil C., Poullain C., Renard B.L., Lange B., Shutcha M., Faucon M.P., Grison C., Ulmann reaction through ecocatalysis: insights from bioresource and synthetic potential, *RCS Advances*, **2016**, *6*, p. 59550.
- [14] Escande V., Petit E., Garoux L., Boulanger C., Grison C., Switchable alkene epoxidation/oxidative cleavage with H₂O₂-NaHCO₃: efficient heterogeneous catalysis derived from biosourced Eco-Mn, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2015**, *3*, p. 2704.

- [15] Escande V., Garoux L., Grison C.M., Thillier Y., Debart F., Vasseur J.J., Boulanger C., Grison C.M., Ecological catalysis and phytoextraction: symbiosis for future, *Appl. Catal. B*, **2014**, *146*, p. 279.
- [16] Escande V., Olszewski T.K., Petit E., Grison C., Biosourced polymetallic catalysts: an efficient means to synthesize underexploited platform molecules from carbohydrates, *ChemSusChem*, **2014**, *7*, p. 1915.
- [17] Escande V., Velati A., Garel C., Renard B.L., Petit E., Grison C., Phytoextracted mining wastes for ecocatalysis: Eco-Mn@, an efficient and eco-friendly plant-based catalyst for reductive amination of ketones, *Green Chemistry*, **2015**, *17*, p. 2188.
- [18] Grison C., Special issue in environmental science and pollution research (ed. invite C. Grison): combining phytoextraction and ecocatalysis: an environmental, ecological, ethic and economic opportunity, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2015**, *22*, p. 5589.
- [19] Grison C.M., Escande V., Petit E., Garoux L., Boulanger C., Grison C., *Psychotria douarrei* and *Geissois pruinosa*, novel resources for the plant-based catalytic chemistry, *RCS Advances*, **2013**, *3*, p. 22340.
- [20] Losfeld G., Vidal de la Blache P., Escande V., L'huillier L., Jaffre T., Grison C., The chemical exploitation of nickel phytoextraction: an environmental, ecologic and economic opportunity for New-Caledonia, *Chemosphere*, **2012**, *89*, p. 907.
- [21] Thillier Y., Losfeld G., Escande V., Dupouy C., Vasseur J.-J., Debart F., Grison C., Solid-phase synthesis of 5'-capped RNA with polymetallic catalysts prepared from metallophytes species, *RCS Advances*, **2013**, *3*, p. 5204.
- [22] Losfeld G., Fogliani B., L'Huillier L., Jaffre T., Grison C., Mining in New Caledonia: environmental stakes and restoration opportunities, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2015**, *22*, p. 5592.
- [23] Losfeld G., Fogliani B., L'Huillier L., Jaffre T., Grison C., Phytoextraction from mine-spoils: insights from New Caledonia, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2015**, *22*, p. 5608.
- [24] Losfeld G., Fogliani B., L'Huillier L., Grison C., Leaf-age effect: a key factor to report trace-elements hyperaccumulation by plants and design applications, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2015**, *22*, p. 5620.
- [25] Campagne J.-M., Prim D., *Les complexes de palladium en synthèse organique initiation et guide pratique - Préface de Jean-Pierre Genêt*, CNRS Éditions, **2001**.
- [26] Euzen A., Eymard L., Gaill F., *Le développement durable à découvert*, CNRS Éditions, **2013**.
- [27] Garel C., Renard B.-L., Escande V. *et al.*, C-C bond formation strategy through ecocatalysis: insights from structural studies and synthetic potential, *Appl. Catal. A*, **2016**, *504*, p. 272.



C. Grison



A. Stanovych



P.-A. Deyris

Claude Grison (*auteur correspondant*) est professeur à l'Université de Montpellier et directrice du laboratoire de Chimie Bio-inspirée et Innovations écologiques (ChimEco)*. Elle est à l'origine du concept et du développement de l'écocatalyse et a notamment reçu la **Médaille de l'innovation du CNRS en 2014** pour ses travaux.

Andrii Stanovych et **Pierre-Alexandre Deyris** sont chercheurs post-doctoraux à ChimEco* et spécialistes de chimie verte.

* ChimEco, FRE 3673 CNRS/Université de Montpellier, Cap Delta, 1682 rue de la Valsière, F-34790 Grabels.
Courriel : claud.grison@cnrs.fr



L'Actualité Chimique

SCF, 28 rue Saint-Dominique, F-75007 Paris

Tél. : 01 40 46 71 64

redaction@lactualitechimique.org

www.lactualitechimique.org

Les microalgues : des alliées précieuses pour la dépollution des effluents contaminés par les métaux et les radioéléments

Résumé La contamination de l'environnement par les métaux constitue un enjeu de santé public majeur à travers le monde en raison de leur persistance dans les écosystèmes et de leur toxicité vis-à-vis des organismes vivants, même à de faibles concentrations. Les technologies de biorestauration offrent généralement un large champ d'applications, une faible consommation d'énergie et de produits chimiques, un coût et un impact environnemental réduits. Les microalgues, des organismes unicellulaires photosynthétiques, sont capables de biosorber et d'accumuler des quantités significatives de métaux présents dans les eaux usées et les sols contaminés. Leur utilisation apparaît comme une alternative prometteuse, écologique et économique pour la bioremédiation des métaux et des radioéléments. Cet article explore les mécanismes biologiques impliqués dans leur dépollution par les microalgues, répertorie les espèces les plus utilisées et leurs performances, présente les avancées récentes et discute des applications industrielles.

Mots-clés Microalgue, métal, radionucléide, bioremédiation, effluent industriel.

Abstract **Microalgae: valuable allies in the clean-up of effluent contaminated by metals and radioelements** Environmental contamination by metals is a major public health issue worldwide because of their persistence in ecosystems and their toxicity to living organisms, even at low concentrations. Bioremediation technologies generally offer a wide range of applications, low energy and chemical consumption, and low cost and environmental impact. Microalgae, unicellular photosynthetic organisms, are capable of biosorbing and accumulating significant quantities of metals present in wastewater and contaminated soils. Their use appears to be a promising ecological and economic alternative for the bioremediation of metals and radioelements. This article explores the biological mechanisms involved in their depollution by microalgae, lists the species most commonly used and their performance, presents recent advances and discusses industrial applications.

Keywords Microalgae, metal, radionuclide, bioremediation, industrial effluent.

Dans cet article, par commodité, on désignera par le terme « métaux » ou « métaux potentiellement toxiques » les éléments métalliques, quelques métalloïdes comme l'arsenic, et certains non-métaux comme le sélénium. On n'utilisera pas le terme courant « métaux lourds », dont il n'existe pas de définition précise et qui recouvre des éléments chimiques métalliques, métalloïdes et non-métalliques dont la caractéristique commune est d'être réputés toxiques.

Métaux, radioéléments et pollution : un défi écologique majeur

Origine des métaux et radioéléments dans l'environnement

La présence des contaminants métalliques dans l'environnement résulte d'apports naturels comme le volcanisme ou l'érosion de sites où ils sont naturellement présents, mais surtout d'apports anthropiques liés aux principales activités (tableau 1) que sont l'exploitation minière et les activités métallurgiques, les rejets des industries chimiques et manufacturières, et l'agriculture intensive avec les traitements et l'épandage massif d'engrais phosphatés, qui contiennent du cadmium, de l'uranium et, pour certains, de l'arsenic [1]. D'autres pollutions émergent avec les déchets d'équipements technologiques électriques et électroniques, les émissions liées aux transports ou encore l'usage de produits de consommation courants, comme les textiles et produits antibactériens qui incorporent de l'argent, etc. Quant aux polluants métalliques radioactifs, leur présence dans l'environnement résulte de l'exploitation minière de l'uranium et d'autres minerais,

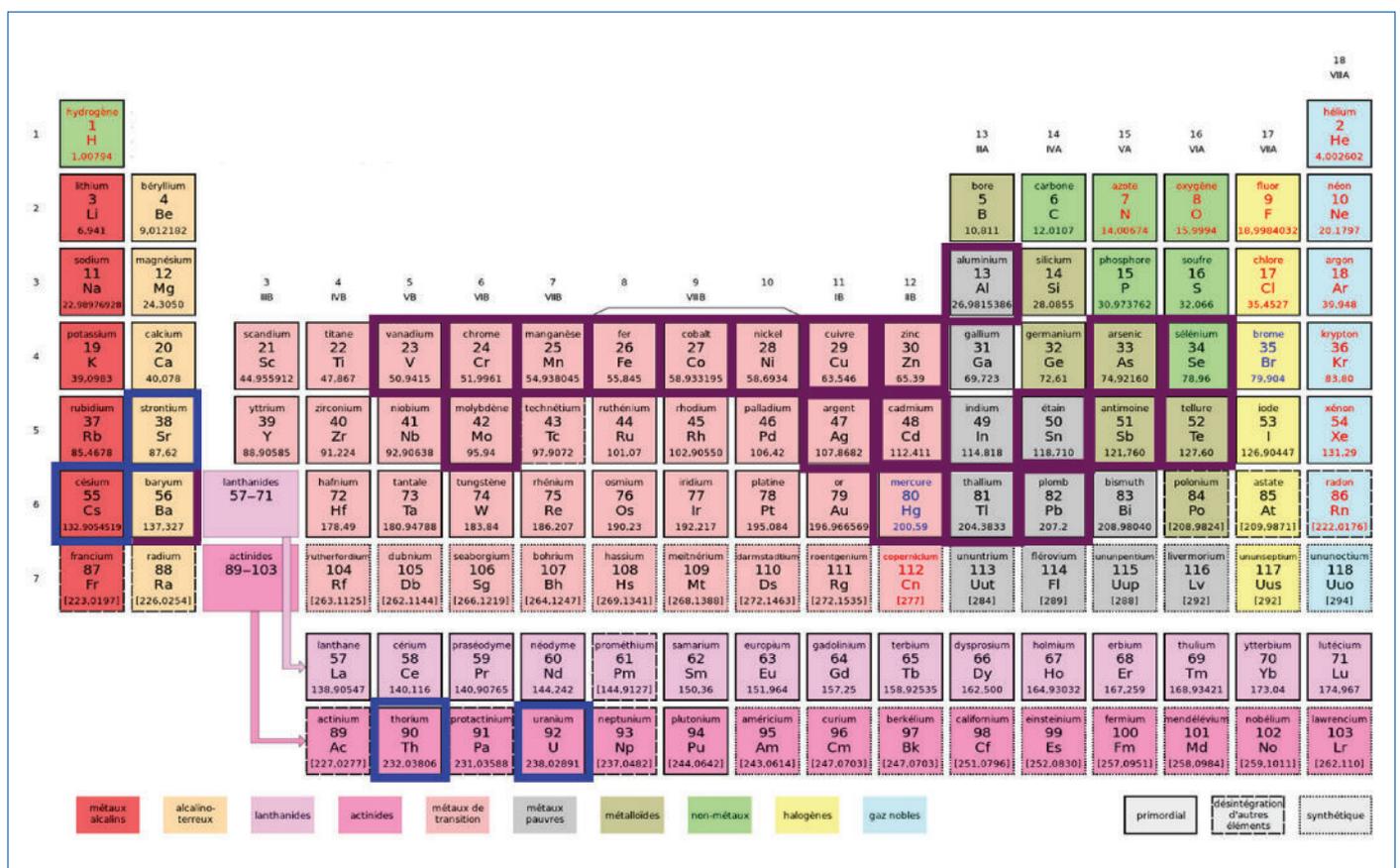
comme les terres rares dont l'extraction s'accompagne de rejet de thorium. Elle provient aussi d'anciens sites d'entreposage de déchets radioactifs liés à l'activité nucléaire civile et militaire, ainsi que du processus de fabrication et de retraitement du combustible nucléaire. Une source majeure provient de la contamination des sols et des eaux en situation accidentelle. Lors des catastrophes de Fukushima et Tchernobyl, ce sont respectivement 15 et 85 pétabéquers (10^{15} Bq) de césium 137, et 140 et 8 TBq (10^{12} Bq) de strontium 90 qui ont été dispersés dans l'environnement.

Les métaux potentiellement toxiques, une menace persistante pour les écosystèmes et les populations

Sur le tableau périodique (figure 1) sont encadrés les métaux et radioéléments qui contaminent les sols et les eaux et présentent une toxicité vis-à-vis des écosystèmes et des êtres vivants. La toxicité dépend de la nature de l'élément métallique considéré, de sa spéciation, en particulier son degré d'oxydation et son état de complexation, de sa dose et de l'organisme exposé. Ce sont généralement les ions libres qui constituent les formes métalliques les plus toxiques [5]. Les métaux sont tolérés ou régulés par les systèmes biologiques en-deçà d'un certain seuil de biodisponibilité et deviennent toxiques au-delà. À faible dose, certains métaux sont essentiels aux organismes vivants, comme le manganèse (Mn^{2+}), le fer (Fe^{2+}), le cuivre (Cu^{2+}), le cobalt (Co^{2+}), le zinc (Zn^{2+}) ou encore le nickel (Ni^{2+}). Mais d'autres sont hautement toxiques, comme le mercure (notamment la forme Hg^{2+}), le cadmium (Cd^{2+}), le plomb (Pb^{2+}) et l'arsenic ($As(III)$, $As(V)$), ainsi que le chrome (Cr^{3+} , $Cr_2O_7^{2-}$), l'argent (Ag^+) ou l'étain (Sn^{2+}).

Tableau I - Principales utilisations industrielles des métaux les plus courants et pollutions associées. Adapté de [1].

Industrie	Métaux	Pollution générée
Mines métallifères	Cd, Cu, Ni, Cr, Co, Zn	Drainage minier acide, résidus miniers
Engrais	Cd, Cr, Mo, Pb, U, V, Zn	Ruissellement, contamination des eaux de surface et souterraines, bioaccumulation dans les plantes
Boues d'épuration, lisier	Zn, Cu, Ni, Pb, Cd, Cr, As	Contamination des eaux de surface et souterraines
Alliages et aciers spéciaux	Pb, Mo, Ni, Cu, Cd, As, Te, Zn	Fabrication, élimination et recyclage des métaux, résidus, terrils
Élimination des déchets	Zn, Cu, Cd, Pb, Ni, Cr, Hg	Lixiviats de décharges, contamination des eaux de surface et souterraines
Électronique	Pb, Cd, Hg, Pt, Au, Cr, As, Ni, terres rares	Déchets métalliques liquides et solides issus des processus de fabrication et de recyclage
Électrodéposition	Cr, Ni, Zn, Cu, Cd	Effluents liquides provenant des procédés
Piles et batteries	Pb, Sb, Zn, Cd, Ni, Hg	Fluides de batteries usagées, contamination des sols et des eaux souterraines
Peintures et pigments	Pb, Cr, As, Ti, Ba, Zn, Cd	Déchets aqueux de fabrication, détérioration de vieilles peintures, pollution des sols
Transports	Zn, Cu, Cd, Pb	Ruissellement, contamination des bassins autoroutiers



Les éléments métalliques radioactifs qui contaminent l'environnement sont essentiellement l'uranium (^{235}U , ^{238}U), le thorium (^{232}Th), le césium (^{137}Cs) et le strontium (^{90}Sr). À leur toxicité chimique s'ajoute leur toxicité radiologique, en particulier pour le césium et le strontium dont la période de demi-vie est de l'ordre de 30 ans. Ces métaux non-essentiels n'ont pas de fonction biologique connue mais peuvent tout de même être captés et/ou transformés par les organismes vivants en empruntant les voies métaboliques des éléments essentiels. Ils interagissent avec des macromolécules comme les protéines, l'ADN, les lipides membranaires ou d'autres

molécules dont ils perturbent le comportement, et créent un stress oxydant soit directement pour les éléments ayant des propriétés d'oxydoréduction, soit en perturbant les défenses antioxydantes des cellules. Contrairement aux polluants organiques, les polluants métalliques ne sont pas biodégradables. Ils contaminent durablement les écosystèmes et la chaîne trophique, où leur accumulation entraîne des conséquences graves sur la santé des écosystèmes et des populations, provoquant des dommages biologiques irréversibles, tels que perturbations du système nerveux, maladies rénales, hépatiques, respiratoires ou encore cancers.

Tableau II - Principaux avantages et inconvénients des technologies physico-chimiques conventionnelles pour l'élimination des métaux des effluents liquides. Adapté de [1].

Méthodes	Avantages	Inconvénients
Précipitation chimique	Simple, pas de sélectivité des métaux	Séparation difficile et peu efficace à fortes concentrations, production d'une grande quantité de boues contenant des métaux, coûts d'entretien et d'élimination des boues élevés
Coagulation/ Floculation	Capacité d'inactivation bactérienne, bonnes caractéristiques de décantation et de déshydratation des boues	Consommation de solvants, nécessité d'éliminer les boues
Flottation	Sélectivité des métaux, faibles temps de rétention, élimination des petites particules	Coût d'investissement, d'entretien et d'exploitation élevés
Adsorption	Applicable à une grande variété de polluants, capacité élevée, cinétique rapide, sélectivité possible	Performance dépendante de l'adsorbant, nécessité d'une dérivation chimique pour améliorer la capacité de sorption
Échange d'ions	Efficacité élevée, possibilité de récupérer les métaux, forte capacité de régénération	Sensibilité à la présence de particules, coûts d'investissement et d'entretien élevés
Filtration membranaire	Faible consommation de produits chimiques, faible production de déchets solides, faible encombrement	Coût d'investissement, de maintenance et d'exploitation élevés, encrassement de la membrane, débit limité
Osmose inverse	Production d'effluents purs (en vue d'une réutilisation)	Pression élevée requise, coûteux
Oxydation/Réduction chimique	Minéralisation	Besoin de produits chimiques
Traitement électrochimique	Sélectivité modérée pour les métaux, capacité à traiter des effluents > 2g/L, pas de besoins chimiques, tolérance aux solides en suspension	Coûteux pour traiter des concentrations élevées, libération possible de H ₂ (inflammable), nécessité de filtrer les floccs
Évaporation	Production d'effluents purs (en vue d'une réutilisation)	Coûteux en énergie, nécessité d'éliminer les boues

Des algues microscopiques pour des solutions écologiques

Traitements conventionnels des effluents contenant des métaux

Le traitement des effluents liquides, qu'ils soient domestiques, urbains ou industriels, comporte en général un prétraitement afin d'éliminer les éléments grossiers, les particules en suspension et les liquides non miscibles par des méthodes mécaniques, physiques ou encore chimiques. S'ensuit un traitement secondaire plus diversifié selon l'origine et la composition de l'effluent, mettant en œuvre des traitements physico-chimiques, mais également biologiques, pour réduire la concentration en polluants et, enfin, un traitement de finition qui garantit une qualité d'eau autorisant son rejet dans le milieu extérieur ou sa réutilisation. Parallèlement, une filière de traitement des boues, sous-produits de l'épuration des eaux, basée essentiellement sur des étapes d'épaississement, d'hygiénisation, de déshydratation avant mise en décharge, valorisation ou incinération, est mise en place. Le traitement des effluents et des eaux environnementales contaminées par des métaux et des radioéléments est actuellement principalement réalisée à l'aide de méthodes physico-chimiques conventionnelles (tableau II). Elles incluent notamment la précipitation chimique, l'adsorption, l'échange d'ions, la coagulation/floculation, la filtration membranaire, l'osmose inverse ou encore des traitements électrochimiques. Ces technologies, bien qu'efficaces, présentent certains inconvénients, notamment des coûts de fonctionnement et de maintenance élevés, une consommation énergétique importante, l'intolérance aux espèces organiques, leur coût et/ou une faible

efficacité pour l'élimination de contaminants très dilués et la génération d'importantes quantités de déchets secondaires qu'il faut gérer.

Les microalgues comme alternative biologique pour la dépollution des métaux

Les technologies d'assainissement basées sur des organismes biologiques tels que les bactéries, les champignons, les plantes et les algues offrent une alternative compétitive, efficace et respectueuse de l'environnement. Les bioprocédés sont développés depuis de nombreuses années pour l'industrie du traitement de l'eau et des sols et la valorisation des déchets. Ils peuvent être implantés *in-situ* ou *ex-situ* par rapport au site pollué et être de type intensif, comme les boues activées, ou extensif, comme le lagunage. De telles méthodes sont par exemple mises en œuvre afin de traiter des effluents miniers contaminés par des éléments métalliques. Les entreprises BioPlanta et WIZUTEC ont ainsi utilisé des roseaux et des carex pour traiter des eaux minières contaminées par de l'arsenic, de l'uranium et d'autres métaux sur le site de Schlema-Alberoda en Allemagne. Dans le cadre du projet KCCL, en Ouganda, le Bureau de recherches géologiques et minières (BRGM) a retraité et extrait par biolixiviation au moyen de bactéries le cobalt contenu dans des résidus miniers.

Les microalgues sont des organismes photosynthétiques, c'est-à-dire qu'elles sont capables de synthétiser de la matière organique à partir de l'énergie lumineuse, de l'eau et du dioxyde de carbone. Elles se développent ou survivent dans une grande diversité de milieux, y compris les eaux polluées par des métaux toxiques. Leur croissance rapide, supérieure

à celle des plantes, leur adaptabilité aux conditions environnementales, leur faible coût de production, leur capacité à fixer une large gamme de métaux et à résister à leur toxicité chimique, leur affinité et leur spécificité pour ces contaminants, en font des organismes adaptés à des applications de bioremédiation, ou phycoremédiation, dans des contextes industriels variés. Leur grand rapport surface/volume, qui permet un contact important avec le milieu à épurer, leur paroi cellulaire, qui porte de nombreux groupes fonctionnels capables de lier et d'immobiliser les contaminants, et divers mécanismes qui permettent d'incorporer des métaux, de les séquestrer au niveau subcellulaire, de les détoxifier en modifiant leur spéciation, les rendent très efficaces pour biodépolluer les métaux et radioéléments [1-3]. Selon les applications, les microalgues peuvent être mises en œuvre sous forme de biomasse vivante ou morte – dite désactivée –, libres ou fixées sur un support, cultivées *in situ* dans les milieux à épurer ou utilisées *ex situ*, seules ou en consortium d'espèces. En plus d'éliminer les polluants, elles produisent une biomasse riche en lipides, le stress métallique pouvant augmenter leur contenu lipidique [4] et en protéines, qui est valorisable en biocarburants ou engrais biosourcés. Enfin, elles peuvent être utilisées pour récupérer des métaux précieux.

Les secrets biochimiques des microalgues pour capturer les métaux

Les plantes et les microorganismes sont capables d'adsorber, absorber, utiliser ou transformer les métaux essentiels et non-essentiels, ainsi que de les accumuler à des concentrations beaucoup plus importantes que nécessaire à leur métabolisme [6]. Afin de maintenir une concentration intracellulaire optimale des métaux essentiels et de minimiser les effets toxiques des éléments non essentiels, les organismes vivants ont recours à différents mécanismes homéostatiques de transport, de distribution dans la cellule et de détoxification. Certaines souches, tolérantes aux métaux ou hyperaccumulatrices, sont même capables de se développer dans des environnements particulièrement riches en métaux et d'en accumuler de grandes quantités. Des souches de *Chlorella* et *Scenedesmus*, isolées de lacs riches en métaux, accumulent par exemple davantage de cuivre que des souches des mêmes genres cultivées en laboratoire [7]. Les mécanismes de captage des métaux par les microalgues sont schématisés (figure 2). Ils se distinguent par la localisation finale du polluant, le métal pouvant rester à l'extérieur de la cellule, se fixer à la surface cellulaire ou bien être incorporé et éventuellement stocké

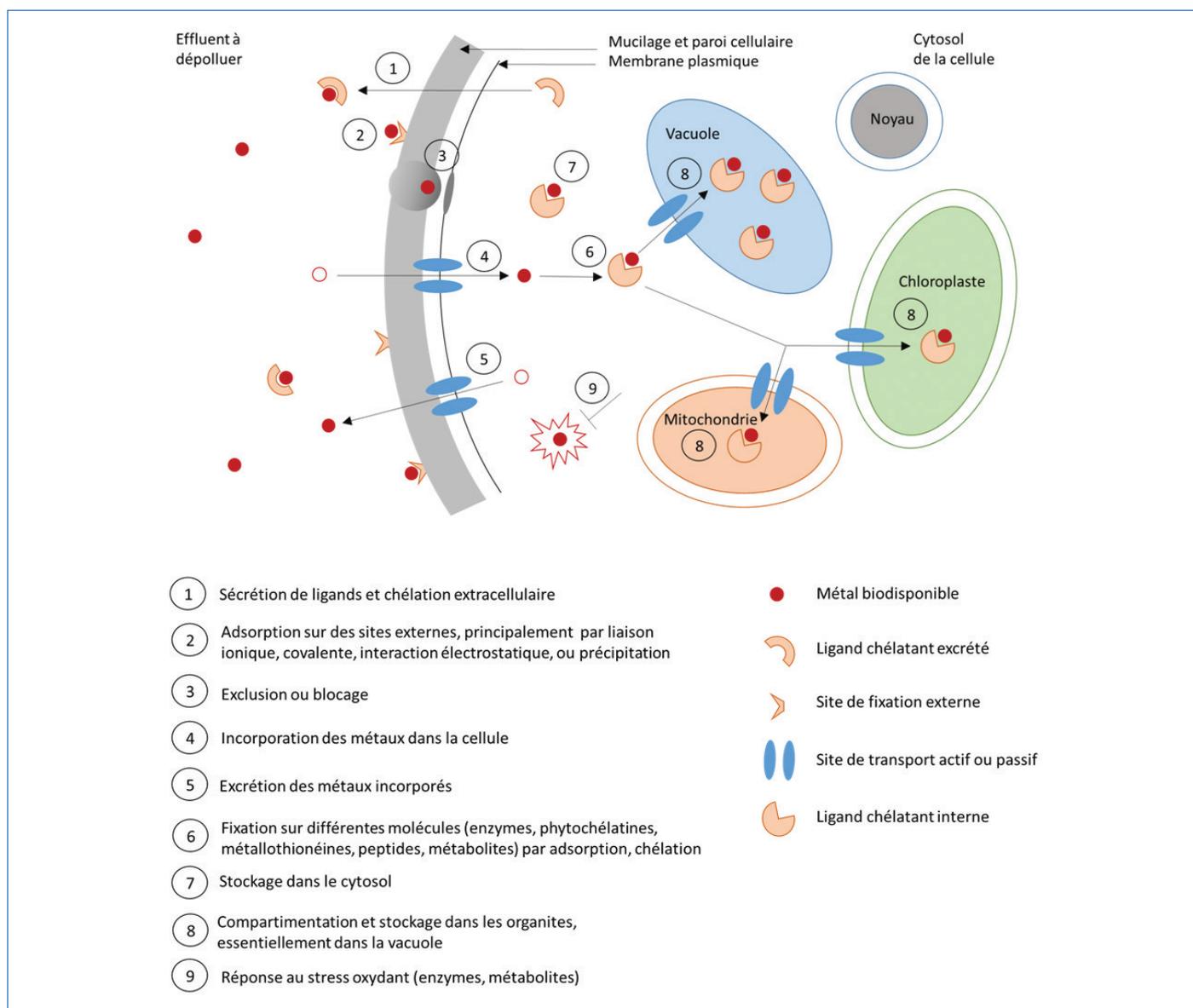


Figure 2 - Mécanismes de captage et d'accumulation des métaux par les microalgues.

dans un compartiment subcellulaire, par la nécessité ou non d'un métabolisme cellulaire actif, et par la modification ou non de la spéciation du métal par des réactions chimiques et biochimiques. On différencie les mécanismes d'adsorption passive d'une part, et les mécanismes d'incorporation, transformation et stockage d'autre part.

Quand les métaux s'accrochent aux algues : adsorption extracellulaire passive

Les microalgues fixent d'abord les métaux présents dans le milieu par adsorption extracellulaire sur le mucilage et la paroi externe des cellules. Le mucilage est une substance visqueuse enrobant les cellules, principalement composé de polysaccharides, sécrétée par de nombreuses microalgues et cyanobactéries et capable de fixer des quantités importantes d'ions métalliques. La paroi cellulaire des microalgues présente ensuite des groupements fonctionnels, notamment carboxyles, amines, hydroxyles, sulfonates ou encore phosphates qui, du fait de leur charge négative, peuvent lier des métaux sous forme cationique. Les ions métalliques se fixent à la surface des microalgues principalement par liaisons électrostatiques, interactions ioniques ou liaisons covalentes. Les algues tolérant des concentrations métalliques extracellulaires importantes peuvent aussi bénéficier de mécanismes d'exclusion des métaux au niveau de la paroi cellulaire ou de la membrane plasmique [8]. Enfin, la cellule peut sécréter des ligands possédant des groupements fonctionnels, tels que des phosphates, carbonates ou sulfures, qui vont interagir avec les métaux en solution et les précipiter dans le milieu extérieur ou à la surface des cellules. Cette étape d'adsorption extracellulaire, nommée « biosorption » (littéralement adsorption sur un biosorbant) est rapide et ne nécessite pas de conditions métaboliques actives. Elle est observée avec des microalgues vivantes ou mortes. Elle est limitée par le nombre de sites fonctionnels disponibles et dépend fortement des conditions physico-chimiques du milieu, telles que le pH, la concentration initiale des métaux, la concentration de la biomasse et la présence de substances compétitives.

Incorporation et stockage dans les cellules : bioaccumulation intracellulaire

Une fois adsorbés, les métaux peuvent pénétrer dans les cellules par diffusion ou être incorporés par transport passif ou actif. Les mécanismes de transport membranaire sont variés et font intervenir des canaux ioniques qui assurent le passage des ions selon le gradient électrochimique, des transporteurs qui transportent une variété de cations et de métaux monovalents ou divalents de l'extérieur de la cellule vers le cytoplasme, d'autres encore qui favorisent l'efflux des cations métalliques divalents du cytoplasme vers l'extérieur de la cellule ou vers des compartiments intracellulaires, etc. [6]. Les formes chimiques neutres diffusent à travers les membranes. Les métaux non essentiels pénètrent dans la cellule en empruntant les systèmes de transport des ions essentiels. Par exemple, le césium Cs^+ utilise ceux du potassium K^+ , le strontium Sr^{2+} ceux du calcium Ca^{2+} .

Dans le cytosol, les métaux sont pris en charge par adsorption ou chélation. Les métaux non essentiels ou en excès par rapport aux besoins métaboliques cellulaires interagissent avec des métabolites ou des protéines spécifiques, qui les neutralisent. Ils sont stockés dans différents compartiments cellulaires où leur spéciation est modifiée par des processus d'oxydoréduction et de chélation afin de les rendre moins

toxiques ou de faciliter leur transport. De nombreux ligands sont impliqués dans la chélation des métaux, notamment le glutathion, les phytochélatines et les métallothionéines, des composés peptidiques riches en cystéine qui chélatent les métaux *via* des liaisons soufrées. Les phytochélatines en particulier sont impliquées dans la détoxification de nombreux ions métalliques qui induisent leur synthèse chez les microalgues (Cd^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , etc.) [8]. Les métaux peuvent aussi être chélatés par des acides aminés libres, comme la proline qui contribue à la tolérance au cuivre chez la microalgue verte *Trebouxia erici* [9] ou encore par des acides organiques di- et tricarboxyliques, comme les acides oxalique, fumarique, malique et citrique. Ces complexes métalliques sont stockés dans le cytosol ou dans différents compartiments cellulaires, essentiellement dans la vacuole.

Selon les métaux et les espèces, d'autres compartiments peuvent être impliqués, tels que les chloroplastes, les mitochondries, le noyau, et des corps constitués de polyphosphates, qui ont la capacité de complexer en particulier les cations métalliques (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , etc.) [8]. Les métaux en excès induisent un stress oxydant avec production d'espèces réactives de l'oxygène (ROS). Afin de limiter les dommages, les cellules mettent en place une réponse antioxydante qui repose sur l'action conjointe d'enzymes catalysant la réduction des ROS, telles que les superoxyde dismutases, la catalase et les peroxydases, et de molécules antioxydantes telles que l'acide ascorbique et le glutathion. Le processus d'incorporation, de fixation, de biotransformation et de stockage, également nommé dans la littérature « bioaccumulation », fait intervenir des conditions métaboliques actives. Plus lent que l'adsorption, il est observé chez les microalgues vivantes.

Un éventail de microalgues et de stratégies pour optimiser l'efficacité de dépollution

La diversité des microalgues au service de la dépollution

Le choix des microalgues pour des biotechnologies de remédiation est large grâce à la diversité exceptionnelle qu'offrent ces organismes, tant au niveau des espèces que de leurs performances. Elles sont sélectionnées en fonction de leur capacité à traiter la pollution ciblée et à résister à la toxicité du polluant et de l'environnement. L'utilisation d'organismes vivants implique leur viabilité dans des environnements parfois très toxiques et très chargés en métaux. Des espèces isolées d'effluents ou de sites contaminés à long terme par des métaux sont intéressantes car déjà acclimatées aux conditions locales [10]. Les principales espèces de microalgues utilisées pour l'élimination des métaux, avec leurs capacités de fixation, en fonction du mode de mise en œuvre, sont présentées dans le *tableau III*. Des microalgues vertes appartenant aux genres *Chlorella*, *Scenedesmus*, *Desmodesmus* et des cyanobactéries comme *Spirulina* ont montré une grande capacité à accumuler des métaux lourds variés, tant par biosorption que par accumulation intracellulaire [2,3]. La microalgue *Chlorella vulgaris*, efficace pour éliminer un large panel de métaux, notamment le cadmium, le plomb, le cuivre et le zinc, se distingue par sa robustesse. D'autres espèces comme *Chlorella salina* et *Chlorella sorokiniana* éliminent efficacement le cobalt, le zinc, le manganèse et le chrome [11,12]. Le genre *Scenedesmus*, notamment *Scenedesmus obliquus*, et le genre *Desmodesmus*, appartenant à la même famille et adapté aux environnements acides, sont efficaces pour épurer le cadmium, le plomb, le chrome et le zinc, en particulier dans les effluents industriels et miniers.

Tableau III - Efficacité de captage des métaux, sous forme ionique, par différentes microalgues, selon leur mise en œuvre (libres ou immobilisées) et leur état physiologique (vivantes ou mortes).

Métal	Microalgue	Capacité d'accumulation (mg/g _{MS})	Mise en œuvre	Référence
Ag(I)	<i>Coccomyxa actinabiotis</i>	200	Libres, vivantes / mortes	[13]
Al(III)	<i>Scenedesmus subspicatus</i>	7	Vivantes, libres	[14]
As(V)	<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	4,6	Vivantes, libres	[15]
	<i>Chlorella vulgaris</i>	3,9	Vivantes, libres	[15]
	<i>Scenedesmus almeriensis</i>	5	Vivantes, libres	[15]
Cd(II)	<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	2,3 - 6	Libres	[2]
		29-80	Immobilisées	[2]
		43	Mortes	[2]
	<i>Chlorella sorokiniana</i>	192	Immobilisées	[2]
		33	Mortes	[2]
	<i>Chlorella homosphaera</i>	8,4	Libres	[2]
	<i>Chlorella vulgaris</i>	2,6 - 58	Vivantes	[1]
		8 - 87	Mortes	[2]
	<i>Desmodesmus pleiomorphus</i>	61-85	Vivantes	[1]
		59	Mortes	[2]
	<i>Scenedesmus obliquus</i>	11	Vivantes	[1]
		24 - 108	Mortes	[2]
	<i>Spirulina platensis</i>	45	Vivantes	[2]
		37-71	Immobilisées	[2]
98		Mortes	[2]	
Co(II)	<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	1	Vivantes	[2]
	<i>Coccomyxa actinabiotis</i>	15	Vivantes	[16]
	<i>Chlorella salina</i>	0,5 nmol/10 ⁶ cell	Libres	[11]
		1,6 nmol/10 ⁶ cell	Immobilisées	[11]
Cr(III)	<i>Chlorella miniata</i>	14 - 41	Mortes	[2]
	<i>Chlorella sorokiniana</i>	59	Libres	[12]
		69	Immobilisées	[12]
Cr(VI)	<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	18 - 26	Mortes	[2]
	<i>Chlorella vulgaris</i>	23	Mortes	[2]
	<i>Scenedesmus obliquus</i>	16	Mortes	[2]
	<i>Spirulina sp.</i>	333	Vivantes	[2]
		143	Mortes	[2]
Cu(II)	<i>Chlorella vulgaris</i>	3,6	Vivantes	[2]
		4-48	Mortes	[2]
		78	Libres	[2]
		63	Immobilisées	[2]
	<i>Scenedesmus obliquus</i>	1,8	Vivantes	[2]
		20	Mortes	[2]
	<i>Scenedesmus subspicatus</i>	13	Mortes	[2]
	<i>Spirulina platensis</i>	10	Mortes	[2]
Fe(III)	<i>Chlorella vulgaris</i>	25	Mortes	[2]
Hg(II)	<i>Chlorella vulgaris</i>	16	Mortes	[2]
	<i>Scenedesmus subspicatus</i>	9	Mortes	[2]
Mn(II)	<i>Chlorella salina</i>	0,2 nmol/10 ⁶ cell	Libres	[11]
		3 nmol/10 ⁶ cell	Immobilisées	[11]

Ni(II)	<i>Chlorella miniata</i>	1,4	Vivantes	[2]
		20	Mortes	[2]
	<i>Chlorella vulgaris</i>	15	Vivantes	[1]
		28	Immobilisées	[1]
	<i>Scenedesmus obliquus</i>	12 - 42	Mortes	[2]
		19	Mortes	[2]
	<i>Spirulina platensis</i>	21	Mortes	[2]
	<i>Spirulina sp.</i>	1378	Vivantes	[2]
Pb (II)	<i>Chlorella vulgaris</i>	515	Mortes	[2]
	<i>Scenedesmus subspicatus</i>	17 - 131	Mortes	[2]
Zn (II)	<i>Chlorella salina</i>	39	Mortes	[2]
		1,3 nmol/10 ⁶ cell	Libres	[11]
	<i>Chlorella vulgaris</i>	3 nmol/10 ⁶ cell	Immobilisées	[11]
		6 - 43	Mortes	[2]
	<i>Cyclotella cryptica</i>	243	Vivantes, libres	[14]
	<i>Scenedesmus obliquus</i>	7 - 82	Mortes	[2]
	<i>Scenedesmus subspicatus</i>	72	Vivantes, libres	[14]
	<i>Desmodesmus pleiomorphus</i>	360	Vivantes	[1]

La microalgue *Coccomyxa actinabiotis*, isolée d'un environnement contaminé en argent, accumule des quantités très importantes de ce métal. La cyanobactérie *Spirulina platensis*, utilisée pour l'élimination du nickel et du chrome, résiste à de fortes concentrations de métaux et se prête bien à une culture à grande échelle.

Facteurs influençant l'efficacité de la dépollution

Les capacités de dépollution et la spécificité vis-à-vis des métaux sont très variables d'une espèce de microalgue à l'autre, du fait de leur morphologie, de leur taille, de leur métabolisme ou encore de la nature de leurs groupements fonctionnels surfaciques et de leurs charges. Les capacités diffèrent aussi selon l'état physiologique des microalgues, la densité de cellules en contact avec l'effluent, les conditions de mise en œuvre, la nature et la concentration initiale en ions métalliques, la présence d'éléments chimiques compétiteurs, le temps de contact ou encore le recyclage de la biomasse. Parmi les facteurs physico-chimiques, la salinité et le pH du milieu influent sur l'interaction entre l'ion métallique et l'algue en agissant sur la spéciation du métal et la protonation des groupes fonctionnels des parois des cellules.

Stratégies pour booster les performances des microalgues

Pour maximiser l'efficacité de dépollution, plusieurs stratégies sont mises en place, parmi lesquelles la sélection de la biomasse, vivante ou désactivée en fonction du contexte, l'optimisation des conditions de culture, l'immobilisation des microalgues sur des supports solides, l'emploi de consortiums et la manipulation génétique. Les cellules vivantes offrent une flexibilité métabolique accrue, mais elles peuvent être sensibles à la toxicité des polluants, contrairement à la biomasse désactivée. La biomasse désactivée est souvent aussi, voire plus, efficace que la biomasse vivante (tableau III), ce qui s'explique par l'augmentation du nombre de sites de fixation disponibles, les sites internes de la cellule étant

directement accessibles. Néanmoins, les mécanismes actifs, qui libèrent les sites de fixation externes en internalisant les métaux adsorbés, sont absents, ce qui peut limiter la capacité de dépollution. Lors de l'emploi de biomasse vivante, les conditions de culture influencent fortement la capacité des algues à absorber les métaux. Les mécanismes d'internalisation, de modification de spéciation et de séquestration intracellulaire sont plus efficaces dans des conditions spécifiques de pH, de lumière, de température et de disponibilité en nutriments.

L'immobilisation de cellules vivantes améliore généralement l'efficacité de la décontamination par rapport à l'emploi de cellules libres (tableau III). Sujettes à moins d'auto-ombrage, leur photosynthèse est plus active [11]. De plus, la matrice d'immobilisation participe à la sorption des métaux et à la protection des cellules contre leur toxicité. Cette technique prolonge la durée de vie des cellules, facilite leur récupération ou leur régénération après traitement et améliore la cinétique d'adsorption des métaux. Des billes d'alginate sont généralement employées, mais des supports plus originaux peuvent aussi être utilisés. Ainsi, l'association de cellules de *Chlorella sorokiniana* immobilisées sur une éponge, utilisée à 1 g/L, permet d'éliminer 90 % du chrome (Cr³⁺) initialement présent à 25 mg/L [12]. L'association de plusieurs espèces dans des consortiums algaux ou algues-bactéries augmente la polyvalence et la stabilité des systèmes de traitement. Ces associations permettent d'éliminer simultanément des métaux divers et de rendre la biomasse moins sensible à la présence de composés toxiques et d'autres microorganismes. Enfin, les approches pour augmenter l'efficacité, la spécificité et la tolérance aux métaux toxiques des microalgues via l'ingénierie génétique sont en plein développement. Les modifications génétiques visent à accroître l'affinité des métaux pour la surface des cellules, augmenter l'incorporation cellulaire en jouant sur les mécanismes de transport, de chélation, de résistance au stress oxydant, de séquestration, de biotransformation et de régulation de l'expression des gènes [17].

Tableau IV - Efficacité d'élimination des métaux dans des effluents miniers acides (exprimée en % de la concentration initiale) par des microalgues (*Desmodesmus asymetricus*) désactivées ou vivantes en suspension dans l'effluent à 2 g/L et 0,65 g/L, respectivement [19].

Mise en œuvre	Temps de contact	Al	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Se	Zn
Biomasse désactivée	15 min	99,6	83	83	85	79	60	99,9	47	69	25	99,6
Microalgues vivantes, libres	24 h	17	8	25	15	44	10	77	16	50		16
	30 j	100	2	43	78	93	97	100	100	95		100

La dépollution des métaux et des radioéléments par les microalgues à l'échelle industrielle

Traitement des métaux dans les effluents miniers, industriels et urbains

Le traitement des métaux par des microalgues dans des effluents très variés provenant d'industries minières, textiles, métallurgique, agroalimentaire, de l'agriculture ou encore de stations d'épurations est largement documenté [4,18,19]. Le *tableau IV* propose un exemple d'épuration d'effluents miniers par des microalgues *Desmodesmus* vivantes ou désactivées. La biomasse désactivée élimine plus de 99,5 % de l'aluminium, du fer et du zinc dissous, et 69 à 85 % de l'arsenic, du cadmium, du cobalt du chrome et du nickel. La biomasse vivante élimine la totalité de l'aluminium, du fer, du manganèse et du zinc, 93 à 97 % du cuivre, du chrome et du nickel et 78 % du cobalt [19]. L'essentiel des applications est mis en œuvre à l'échelle laboratoire. Bien que le traitement des métaux à grande échelle par des microalgues soit actuellement limité, les applications à l'échelle pilote et semi-industrielle se multiplient. Les biosorbants à base de microalgues capables de fixer les métaux sont commercialisés et utilisés depuis plusieurs décennies déjà [1,2]. En matière de procédés basés sur la biomasse vivante, au cours des dix dernières années, plusieurs entreprises, principalement aux États-Unis, au Royaume-Uni, en Espagne, en Australie et en Nouvelle-Zélande, ont développé des procédés de traitement industriels de polluants inorganiques et organiques dans des effluents municipaux, industriels et agricoles, basés sur des microalgues vivantes telles que *Chlorella*, *Scenedesmus*, *Micractinium*, *Cryptomonas*, éventuellement associées à des bactéries [20, 21]. Certains systèmes traitent jusqu'à 180 m³/j. Les applications industrielles actuelles visent principalement à réduire le dioxyde de carbone, l'azote et le phosphore. Le traitement d'effluents riches en nutriments s'accompagne de production de biomasse algale qui est ensuite valorisée en biocarburants et en engrais. En utilisant des souches robustes, adaptées à la toxicité des métaux et capables de les accumuler, ces systèmes pourraient être utilisés pour l'épuration et la production de métaux à grande échelle.

Des entreprises australiennes ont testé un procédé basé sur la microalgue *Chlorella vulgaris* à l'échelle semi-industrielle de 250 litres pour séquestrer les gaz de combustion de biosolides issus d'une station d'épuration, les convertir en biomasse et réduire simultanément de façon significative la concentration des métaux cuivre, zinc et nickel dans les eaux usées [22]. En Espagne, les effluents d'une industrie sidérurgique ont été traités par la cyanobactérie *Arthrospira maxima* à l'échelle pilote de 100 litres. Cultivée dans les eaux usées, la microalgue a bio-assimilé les polluants métalliques présents, réduit la concentration de fer de 97,5 % et épuré les hydrocarbures [23]. Les microalgues présentent un grand intérêt pour la réhabilitation de sites miniers après leur exploitation, particulièrement

dans des régions à fort ensoleillement. Les systèmes de traitement pourraient intégrer la production de microalgues à partir d'effluents, la capture du CO₂, le traitement des eaux métallifères acides par biomasse désactivée ou vivante et la production d'amendements pour les sols [19].

Traitement des métaux radioactifs dans les effluents industriels

Tout au long du cycle du combustible nucléaire sont produits une variété de métaux radioactifs. Ces éléments sont éliminés des effluents par des procédés physico-chimiques robustes et efficaces, mais coûteux et qui génèrent d'importants volumes de déchets secondaires. La décontamination par des organismes vivants ou désactivés constitue une alternative aux procédés traditionnels, particulièrement intéressante pour le traitement de contaminants peu concentrés et de grands volumes. Diverses microalgues, appartenant aux genres *Chlorella*, *Scenedesmus*, *Parachlorella*, *Coccomyxa* et *Closterium* notamment, ont montré leur efficacité pour capter les métaux radioactifs [16,24,25] par des mécanismes biochimiques identiques à ceux déployés pour les isotopes non radioactifs. Le *tableau V* présente les performances d'épuration d'effluents radioactifs par quelques microalgues. La microalgue verte *Coccomyxa actinabiotis*, isolée d'un bassin de stockage de combustibles nucléaires usés, élimine complètement ^{110m}Ag, ⁶⁵Zn et ¹³⁷Cs des effluents nucléaires en 24 heures et fixe entre 48 et 90 % de ⁶⁰Co, ⁵⁸Co, ⁵⁴Mn et ²³⁸U [16].

Malgré les efforts de recherche importants, très peu d'applications industrielles ont vu le jour. Au Japon, le nettoyage post-Fukushima s'est concentré sur les traitements physico-chimiques, tels que l'adsorption sur des zéolithes. Des microalgues *Parachlorella sp. binos* ont été testées pour éliminer le césium et le strontium des effluents, mais à petite échelle (*tableau V*) [25]. En France, le Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (CEA) et l'Institut Laue-Langevin ont développé un pilote de procédé à base de microalgues capable de traiter, en photobioréacteur, plusieurs dizaines de litres d'effluents nucléaires (*figure 3*) [26]. Des microalgues ont également été mises en œuvre à l'échelle industrielle pour décontaminer *in situ* une piscine de stockage de composants radioactifs de 360 m³ [16]. Employées vivantes, en suspension dans l'eau, les microalgues *C. actinabiotis* ont épuré avec succès les radioéléments ^{110m}Ag, ⁶⁰Co et ⁵¹Cr et concentré une activité moyenne de 20 MBq/g_{masse sèche}. Après avoir été récoltées par filtration, leur volume a été réduit de 90 % par séchage, tout en retenant la totalité des radioéléments capturés. Les performances d'épuration de ce bioprocédé sont voisines de celle des résines échangeuses d'ions, la méthode couramment employée pour la dépollution de ce site, et le volume de déchets est drastiquement réduit. L'un des défis de l'industrie nucléaire est la réduction du volume des déchets radioactifs ultimes qui nécessitent une gestion sécurisée et durable. Les microalgues chargées en radioéléments

Tableau V - Efficacité de la décontamination de radionucléides dans des effluents nucléaires (en % de la concentration initiale) par des microalgues vivantes en suspension.

Microalgue	Radionucléides	Efficacité d'élimination (%)		Référence
<i>Chlorella vulgaris</i>	²⁴¹ Am	90 en 3 h		[24]
	²³⁹ Pu	70 en 3 h		
<i>Coccomyxa actinabiotis</i>	^{110m} Ag	100 en 1 h	100 en 24 h	[16]
	⁶⁰ Co	53 en 1 h	66-91 en 24 h	
	⁵¹ Cr	28 en 1 h	48-94 en 24 h	
	¹³⁷ Cs		100 en 24 h	
	⁵⁴ Mn	59 en 1 h	86-90 en 24 h	
	¹²⁴ Sb		30 en 24 h	
	²³⁸ U		95 en 24 h	
	⁶⁵ Zn	80 en 1 h	79-100 en 24 h	
<i>Parachlorella sp. Binos</i>	¹³⁷ Cs	50 en 8 h		[25]
	⁸⁵ Sr	76 en 8 h		



Figure 3 - Pilote de procédé de décontamination d'effluents radioactifs par microalgues. © ecliptique/Laurent Thion.

ont généré un volume de déchets au moins cent fois inférieur à celui des résines. Cet exemple grandeur nature montre que de nouvelles solutions de bio-décontamination sont réalisables pour l'industrie nucléaire et pour les opérations d'assainissement de l'environnement. Les biotechnologies pourraient être utilisées à l'intérieur des installations nucléaires, où elles suppléeraient aux méthodes physico-chimiques conventionnelles et réduiraient le volume des déchets radioactifs, au point de sortie des installations nucléaires pour réduire les émissions dans l'environnement, et pour la

décontamination d'eaux polluées accidentellement. La sélection des meilleurs microorganismes ou biosorbants à utiliser dépendra des radioéléments à capter et des conditions spécifiques d'environnement. En matière de mode opératoire, la décontamination en bassin sera plus simple à mettre en œuvre *in situ* et *ex situ* et demandera peu d'énergie, tandis que les procédés en photobioréacteurs seront mieux contrôlés et mieux optimisés.

Les microalgues, une solution d'avenir pour la dépollution des métaux et des radioéléments, avec des défis à relever

L'utilisation des microalgues pour la dépollution des métaux offre des avantages indéniables, alliant coûts réduits, respect de l'environnement, efficacité élevée, adaptabilité vis-à-vis des effluents. Les microalgues sont cultivables à partir de ressources peu onéreuses, comme les eaux usées ou les effluents industriels riches en nutriments. En réalisant la photosynthèse, elles utilisent l'énergie solaire et le dioxyde de carbone pour leur croissance et contribuent à la réduction des gaz à effet de serre. Grâce à leur diversité et à leur capacité d'adaptation à divers environnements, elles peuvent être cultivées dans des effluents industriels contaminés en métaux. Leurs propriétés intrinsèques les rendent aptes à éliminer une large gamme de métaux, radioactifs ou non, de manière efficace et sélective. Leur utilisation est particulièrement adaptée pour traiter des contaminants métalliques peu concentrés dans de grands volumes d'effluents, là où les procédés physico-chimiques peuvent être très consommateurs d'énergie et de réactifs. Elles produisent un faible volume de déchets, qui peut être réduit par séchage. Leur emploi pour la biodépollution d'effluents aqueux contaminés par des radioéléments est particulièrement prometteur. Le choix de l'espèce et le mode de mise en œuvre sont fonction des applications ciblées. La dépollution des métaux peut s'intégrer dans une démarche d'économie circulaire. Après utilisation, la matrice algale peut être régénérée, notamment s'il s'agit de biomasse désactivée, en conservant ses capacités de dépollution [12]. La biomasse ayant accumulé les métaux peut également être valorisée pour la production de biocarburants ou d'engrais biosourcés, ce qui minimise encore les

déchets et augmente la rentabilité des procédés. Enfin, les algues ayant concentré les métaux constituent une ressource à partir de laquelle les métaux rares ou précieux peuvent être récupérés.

Toutefois, des défis subsistent, en particulier au niveau de la récolte de la biomasse après traitement et de sa gestion en aval. La récolte et la séparation des microalgues des effluents traités représentent un défi technique et financier du fait de leur petite taille et de leur densité voisine de celle de l'eau. L'immobilisation des microalgues sur des supports solides facilite leur récupération après traitement et, souvent, améliore leur efficacité à capter les métaux. L'emploi de flocculants biologiques ou de microalgues autoflocculantes telles que *Scenedesmus* est également une piste explorée pour optimiser les techniques de récupération des biomasses [27]. Un point crucial à grande échelle est le contrôle des conditions environnementales de pH, température, lumière et disponibilité en nutriments. L'utilisation de photobioréacteurs plutôt que des systèmes ouverts permet de contrôler plus précisément les conditions de culture des microalgues et de maximiser l'efficacité du traitement. En outre, l'efficacité des microalgues peut être limitée dans des contextes industriels complexes, où les concentrations de métaux sont souvent très élevées. La sélection et l'ingénierie génétique de souches tolérantes aux métaux ou aux conditions extrêmes représentent des approches prometteuses. L'utilisation de consortium algaux ou d'associations algues-bactéries constitue également une stratégie intéressante, apportant plus de stabilité et de résilience à la biomasse face aux modifications de l'environnement (climat, nature et concentration des polluants toxiques). La synergie entre les microorganismes et la redondance possible des fonctions de dépollution renforcent l'efficacité globale du système de traitement. Enfin, la gestion de la biomasse ayant accumulé les métaux doit être réalisée de manière sécurisée afin d'éviter de nouvelles pollutions. Des solutions envisagées consistent à incinérer la biomasse, ou à intégrer la bioremédiation à la production de biocarburants [28], les technologies utilisables pour ces procédés avals permettant d'isoler les métaux tout en valorisant la biomasse. L'utilisation des microalgues se positionne comme une solution écologique, durable et polyvalente pour la dépollution des métaux et la restauration des environnements contaminés. Elle doit être associée à des méthodes physico-chimiques traditionnelles afin d'améliorer l'efficacité globale de l'élimination des métaux dans les contextes industriels. Dans une approche de bioéconomie circulaire, les perspectives intègrent le traitement des contaminants métalliques par microalgues et la production de ressources, la biomasse pouvant être recyclée ou exploitée pour des productions à valeur ajoutée telles que les biocarburants et comme source de métaux d'intérêt stratégique et économique.

[1] C.M. Monteiro, P.M.L. Castro, F.X. Malcata, Metal uptake by microalgae: Underlying mechanisms and practical applications, *Biotechnol. Prog.*, **2012**, *28*, p. 299-311.

[2] K. Suresh Kumar, H.U. Dahms, E.J. Won, J.S. Lee, K.H. Shin, Microalgae - A promising tool for heavy metal remediation, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **2015**, *113*, p. 329-52.

[3] A.K. Zeraatkar, H. Ahmadzadeh, A.F. Talebi, N.R. Moheimani, M.P. McHenry, Potential use of algae for heavy metal bioremediation, a critical review, *J. Environ. Manage.*, **2016**, *181*, p. 817-831.

[4] Y.K. Leong, J.-S. Chang, Bioremediation of heavy metals using microalgae: Recent advances and mechanisms, *Bioresour. Technol.*, **2020**, *303*, p. 122845.

[5] R.J. Reeder, M.A.A. Schoonen, A. Lanzirrotti, Metal speciation and its role in bioaccessibility and bioavailability, *Rev. Mineral. Geochem.*, **2006**, *64*, p. 59-113.

[6] S. Clemens, Molecular mechanisms of plant metal tolerance and homeostasis, *Planta*, **2001**, *212*, p. 475-86.

[7] P.M. Stokes, T.C. Hutchinson, K. Krauter, Heavy-metal tolerance in algae isolated from contaminated lakes near Sudbury, Ontario, *Can. J. Bot.*, **1973**, *51*, p. 2155-68.

[8] J.P. Gaur, L.C. Rai, Heavy metal tolerance in algae, in: *Algal Adaptation to Environmental Stresses* (Springer) **2001**, p. 363-388.

[9] M. Bačkor, D. Fahsel, C.T. Wu, Free proline content is positively correlated with copper tolerance of the lichen photobiont *Trebouxia erici* (Chlorophyta), *Plant Sci.*, **2004**, *167*, p. 151-157.

[10] D. Rojas-Villalta *et al.*, Exploring extremotolerant and extremophilic microalgae: new frontiers in sustainable biotechnological applications, *Biology*, **2024**, *13*, p. 712.

[11] G.W. Garnham, G.A. Codd, G.M. Gadd, Accumulation of cobalt, zinc, and manganese by the estuarine green microalga *Chlorella salina* immobilized in alginate microbeads, *Environ. Sci. Technol.*, **1992**, *26*, p. 1764-70.

[12] N. Akhtar, M. Iqbal, S.I. Zafar, J. Iqbal, Biosorption characteristics of unicellular green alga *Chlorella sorokiniana* immobilized in loofa sponge for removal of Cr(III), *J. Environ. Sci.*, **2008**, *20*, p. 231-239.

[13] T. Leonardo *et al.*, Silver accumulation in the green microalga *Coccomyxa actinabiotis*: toxicity, *in situ* speciation and localization, *Environ. Sci. Technol.*, **2016**, *50*, p. 359-367.

[14] D. Schmitt, A. Müller, Z. Csögör, F.H. Frimmel, C. Posten, The adsorption kinetics of metal ions onto different microalgae and siliceous earth, *Water Res.*, **2001**, *35*, p. 779-785.

[15] R. Saavedra, R. Muñoz, Removal of arsenic by microalgae *Chlorella vulgaris* and *Scenedesmus almeriensis*, *J. Appl. Phycol.*, **2018**, *30*, p. 2459-69.

[16] C. Rivasseau *et al.*, An extremely radioresistant green eukaryote for radionuclide bio-decontamination in the nuclear industry, *Energy Environ. Sci.*, **2013**, *6*, p. 1230-39.

[17] P. Sattayawat *et al.*, Synthetic biology-based approaches for microalgal bio-removal of heavy metals from wastewater effluents, *Front. Environ. Sci.*, **2021**, *9*, p. 778260.

[18] R.K. Goswami, K. Agrawal, M.P. Shah, P. Verma, Bioremediation of heavy metals from wastewater: a current perspective on microalgae-based future, *Lett. Appl. Microbiol.*, **2022**, *75*, p. 701-717.

[19] A. Levett, E.J. Gagen, I. Levett, P.D. Erskine, Integrating microalgae production into mine closure plans, *J. Environ. Manage.*, **2023**, *337*, p. 117736.

[20] F. Wollmann *et al.*, Microalgae wastewater treatment: Biological and technological approaches, *Eng. Life Sci.*, **2019**, *19*, p. 860-871.

[21] S.B. Velásquez-Orta *et al.*, Pilot-scale microalgae cultivation and wastewater treatment using high-rate ponds: a meta-analysis, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2024**, *31*, p. 46994-47021.

[22] J. Lindblom, M. Larsson, Algal flue gas sequestration and wastewater treatment: An industrial experiment, *KTH*, **2011**.

[23] M. Blanco-Vieites *et al.*, Removal of heavy metals and hydrocarbons by microalgae from wastewater in the steel industry, *Algal Res.*, **2022**, *64*, p. 102700.

[24] D. Tatarova, D. Galanda, J. Kuruc, B. Gaálová, Phytoremediation of 137 Cs, 60 Co, and uranium using *Chlorella vulgaris* and *Scenedesmus subspicatus* algae, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2021**, *328*, p. 703-712.

[25] H. Shimura *et al.*, Absorption of radionuclides from the Fukushima nuclear accident by a novel algal strain, *PLoS ONE*, **2012**, *7*, p. e44612.

[26] D. De Gouvion Saint Cyr *et al.*, Feasibility study of microfiltration for algae separation in an innovative nuclear effluents decontamination process, *Sep. Purif. Technol.*, **2014**, *125*, p. 126-135.

[27] E.G. de Moraes *et al.*, Microalgae harvesting for wastewater treatment and resources recovery: A review, *New Biotechnol.*, **2023**, *78*, p. 84-94.

[28] F. Piccini *et al.*, Heavy metal bioremediation and biocrude production by *Chlorella vulgaris* and *Arthrospira platensis*, *Bioresour. Technol.*, **2019**, *292*, p. 121992.

Corinne RIVASSEAU*, directrice de recherche, expert senior, Institut des sciences du vivant Frédéric Joliot, Institut de biologie intégrative de la cellule, Laboratoire des mécanismes fondamentaux de la bioénergétique, UMR 9198, CEA/CNRS/ Université Paris-Saclay, Gif-sur-Yvette.

*corinne.rivasseau@cea.fr

Classification Périodique

légende

masse atomique en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (1)

numéro atomique

nom

symbole (2)

notes : (1) basé sur le ^{12}C

(2) état physique du corps pur simple à 25°C et 1,013 bar :

Fe = solide ; O = gaz ; Br = liquide ; Te = préparé par synthèse

↓ période

	1																	18				
I	1 1,0 H Hydrogène																	2 4,0 He Hélium				
II	3 6,9 Li Lithium	4 9,0 Be Béryllium															5 10,8 B Bore	6 12,0 C Carbone	7 14,0 N Azote	8 16,0 O Oxygène	9 19,0 F Fluor	10 20,2 Ne Néon
III	11 23,0 Na Sodium	12 24,3 Mg Magnésium											13 27,0 Al Aluminium	14 28,1 Si Silicium	15 31,0 P Phosphore	16 32,1 S Soufre	17 35,5 Cl Chlore	18 39,9 Ar Argon				
IV	19 39,1 K Potassium	20 40,1 Ca Calcium	21 45,0 Sc Scandium	22 47,9 Ti Titane	23 50,9 V Vanadium	24 52,0 Cr Chrome	25 54,9 Mn Manganèse	26 55,8 Fe Fer	27 58,9 Co Cobalt	28 58,7 Ni Nickel	29 63,5 Cu Cuivre	30 65,4 Zn Zinc	31 69,7 Ga Gallium	32 72,6 Ge Germanium	33 74,9 As Arsenic	34 79,0 Se Sélénium	35 79,9 Br Brome	36 83,8 Kr Krypton				
V	37 85,5 Rb Rubidium	38 87,6 Sr Strontium	39 88,9 Y Yttrium	40 91,2 Zr Zirconium	41 92,9 Nb Niobium	42 95,9 Mo Molybdène	43 99 Tc Technétium	44 101,1 Ru Ruthénium	45 102,9 Rh Rhodium	46 106,4 Pd Palladium	47 107,9 Ag Argent	48 112,4 Cd Cadmium	49 114,8 In Indium	50 118,7 Sn Étain	51 121,8 Sb Antimoine	52 127,6 Te Tellure	53 126,9 I Iode	54 131,3 Xe Xénon				
VI	55 132,9 Cs Césium	56 137,3 Ba Baryum	57 138,9 La Lanthane	72 178,5 Hf Hafnium	73 180,9 Ta Tantale	74 183,9 W Tungstène	75 186,2 Re Rhénium	76 190,2 Os Osmium	77 192,2 Ir Iridium	78 195,1 Pt Platine	79 197,0 Au Or	80 200,6 Hg Mercure	81 204,4 Tl Thallium	82 207,2 Pb Plomb	83 209,0 Bi Bismuth	84 210 Po Polonium	85 210 At Astaté	86 222 Rn Radon				
VII	87 223 Fr Francium	88 226 Ra Radium	89 227 Ac Actinium																			
				VI	58 140,1 Ce Cérium	59 140,9 Pr Praséodyme	60 144,2 Nd Néodyme	61 145 Pm Prométhium	62 150,4 Sm Samarium	63 152,0 Eu Europium	64 157,3 Gd Gadolinium	65 158,9 Tb Terbium	66 162,5 Dy Dysprosium	67 164,9 Ho Holmium	68 167,3 Er Erbium	69 168,9 Tm Thulium	70 173,0 Yb Ytterbium	71 175,0 Lu Lutétium				
				VII	90 232,0 Th Thorium	91 231,0 Pa Protactinium	92 238,0 U Uranium	93 237,0 Np Neptunium	94 242 Pu Plutonium	95 243 Am Américium	96 247 Cm Curium	97 247 Bk Berkélium	98 251 Cf Californium	99 254 Es Einsteinium	100 253 Fm Fermium	101 256 Md Mendélévium	102 254 No Nobélium	103 257 Lr Lawrencium				

(H Bépa, chimie PC SI)