

## Le recyclage écologique des métaux : une filière verte à économie circulaire



Pr. Dr. Claude Grison

## La géopolitique des métaux : les terres rares pas si rares mais critiques

### Terre rares

- Utilisation : aimants permanents éoliennes offshore
- **Risque géopolitique** : quasi-monopole Chine
- **Empreinte environnementale** : eau & radioactivité



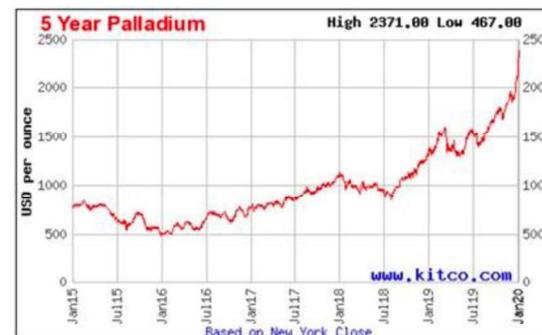
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

# La géopolitique des métaux : les métaux vraiment rares

## Métaux rares

- Pd : risque **géopolitique** (Russie & Afrique du Sud) & **criticité ressource** (0% en 2035)
- Ni : **criticité ressource** (40% en 2050) & 1% minerais
- Cu : **criticité ressource** (10% en 2050)



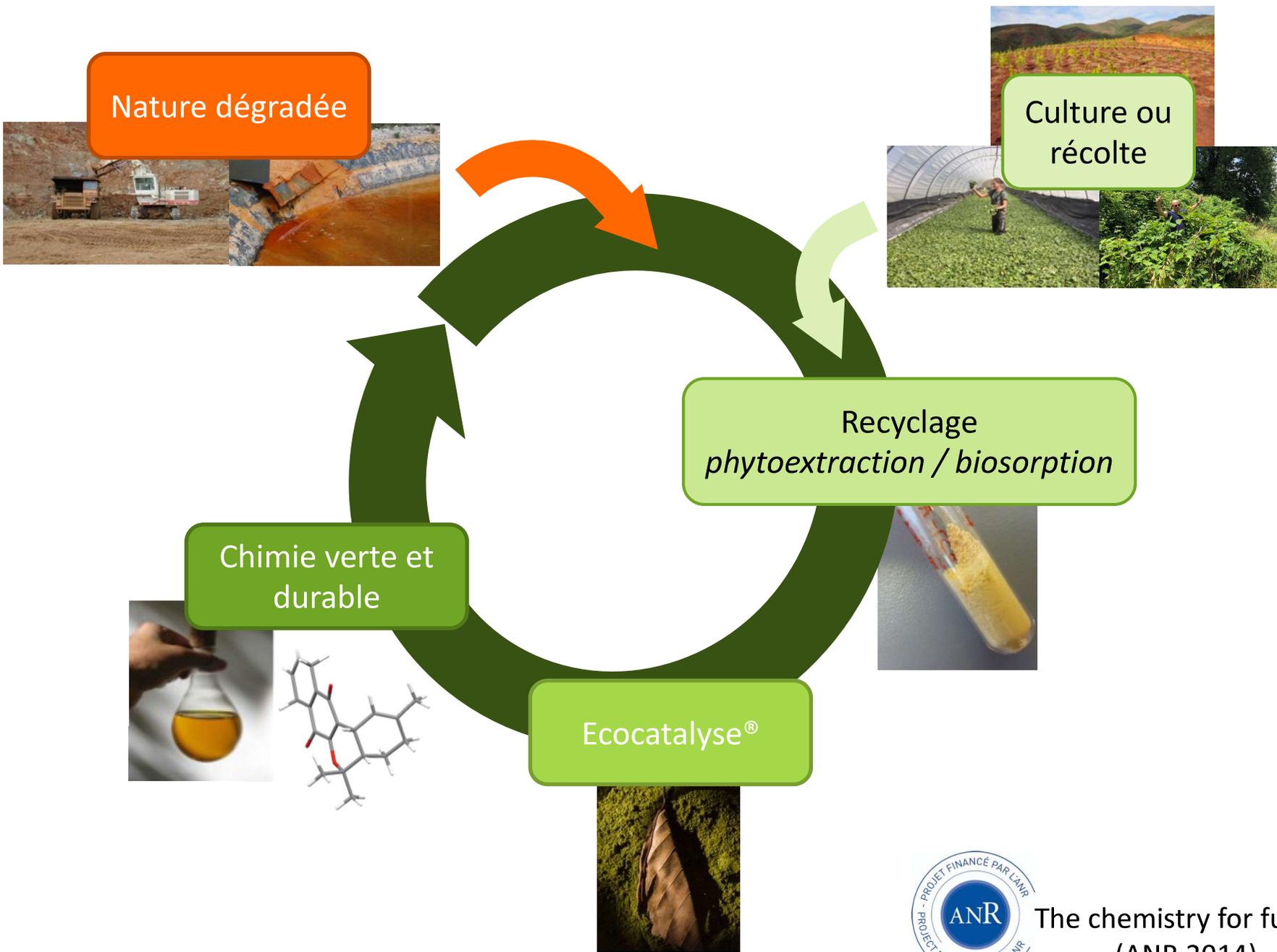
- + 200% en 3 ans (1t Pd > 1t Au)
- 0.16 ppm Pd dans minerais

H																	He				
Li	Be															B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg															Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og				

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

+Empreinte environnementale (mine, eau)

# Vers une éco-chimie circulaire



Nature dégradée

Culture ou récolte

Recyclage  
*phytoextraction / biosorption*

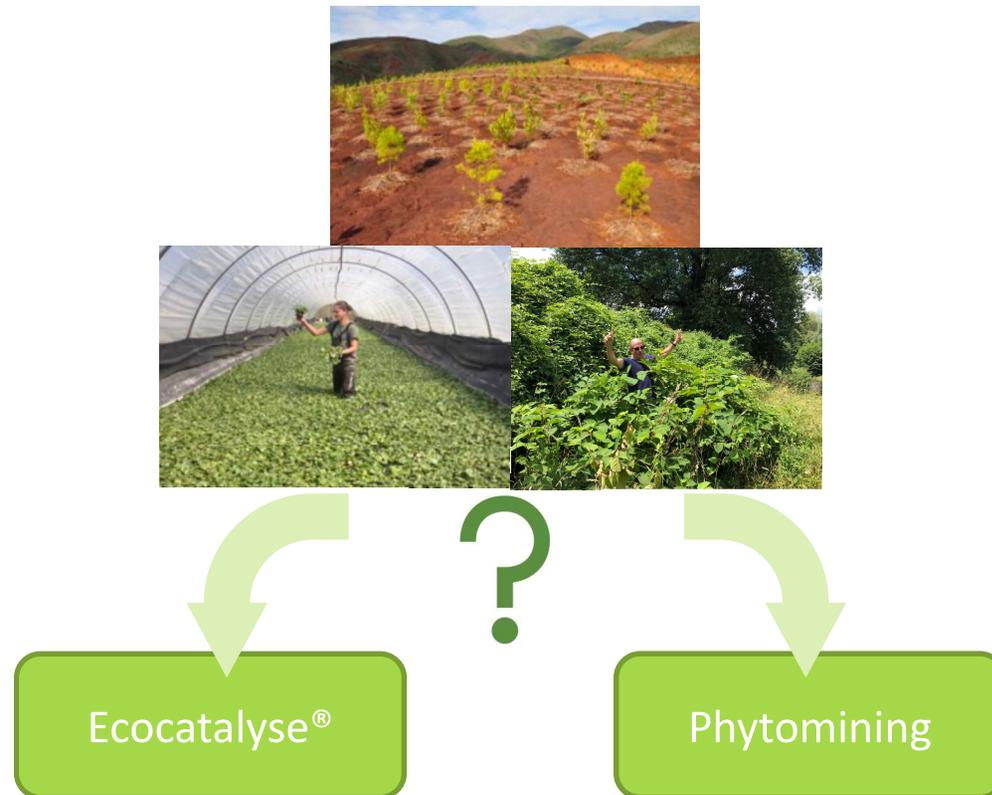
Chimie verte et durable

Ecocatalyse®



The chemistry for future  
(ANR 2014)

## Vers une éco-chimie circulaire : pourquoi l'écocatalyse ?



- Bon degré d'oxydation
- Pas de purification
- Valorisable industriellement avec des quantités métalliques raisonnables

- Réduction du degré d'oxydation
- Séparation – purification des ETM
- Valorisable industriellement avec des quantités de biomasse massives

## *Environnement - restauration terrestre*

### Nouvelle Calédonie: une biodiversité exceptionnelle



Caledonian lagoon:  
Unesco's World Heritage



degraded sites with high environmental impacts:  
loss of biodiversity, erosion: <23 000 ha degraded

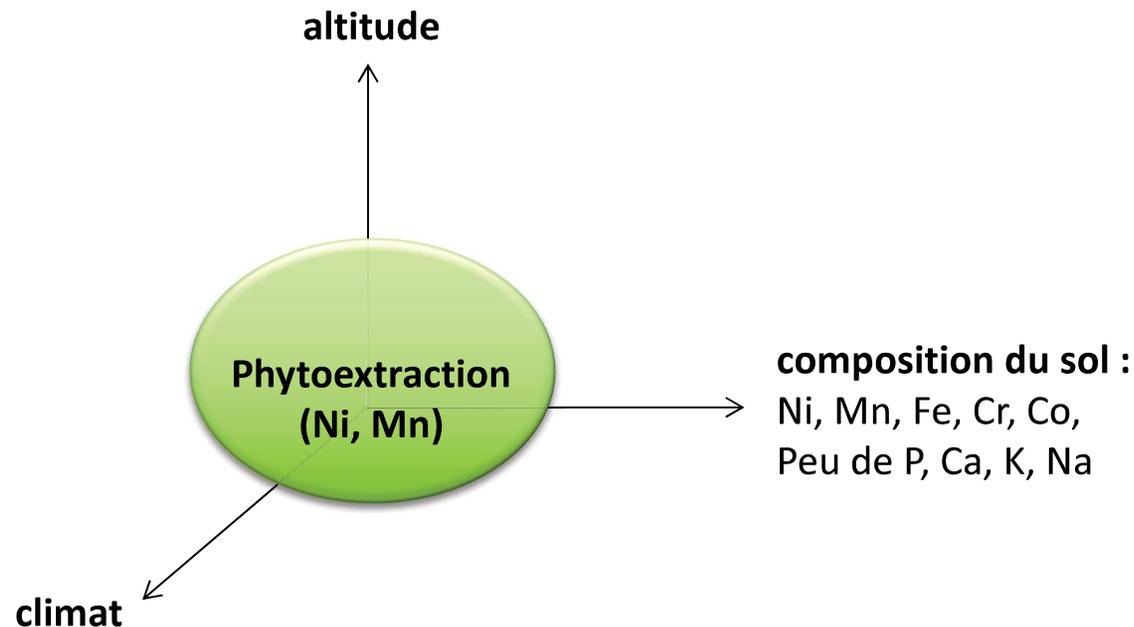
biodiversity hotspot  
>74% of endemic plant species

**a tree with blue sap (Ni)**



## *Ecologie – restauration par phytoextraction*

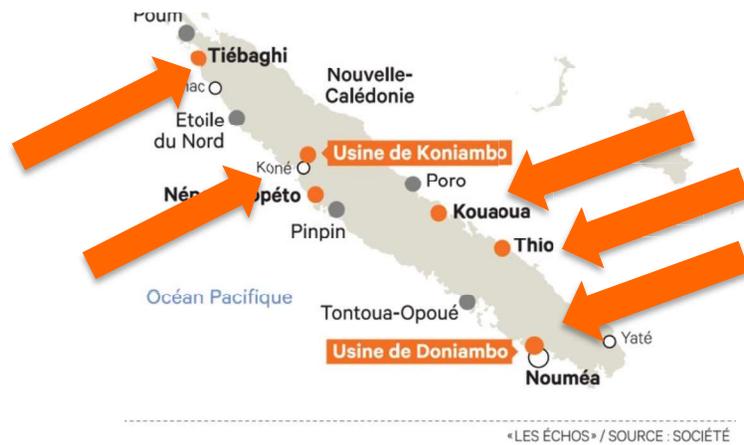
### Nouvelle Calédonie : Vers un programme de restauration écologique



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

## Ecologie – restauration par phytoextraction

Nouvelle Calédonie : 5 sites – 6 ha de restauration minière



Avant



Après



*Environ. Sci. Pollut. Res.* 2015, 22, 5592-5607  
*Environ. Sci. Pollut. Res.* 2015, 22, 5608-5619  
*Environ. Sci. Pollut. Res.* 2015, 22, 5620-5632

# Ecologie – dépollution par rhizofiltration & biosorption

## Traitement écologique des effluents industriels par voie végétale



Espèces aquatiques envahissantes



Biomasse racinaire



Poudre racinaire



Filtre végétal dépolluant



Avec un pilote mobile adaptable à différents contextes



 **BIOINSPIR**

## *Ecologie – restauration par phytoextraction, rhizofiltration & biosorption*

### Une réponse à différents contextes

- Métaux stratégiques :  
Pd, Pt, Ce, Eu, Yb, Sc, Li...
- Métaux primaires :  
Mn, Ni, Cu, Zn, Fe, ...
- Métaux toxiques :  
As, Cr, Co, Pb, Cd, Hg, ...

*Env. Sci. Poll. Res., 2015-2019*

*J. Clean. Prod., 2021*

*RSC Advances, 2021*

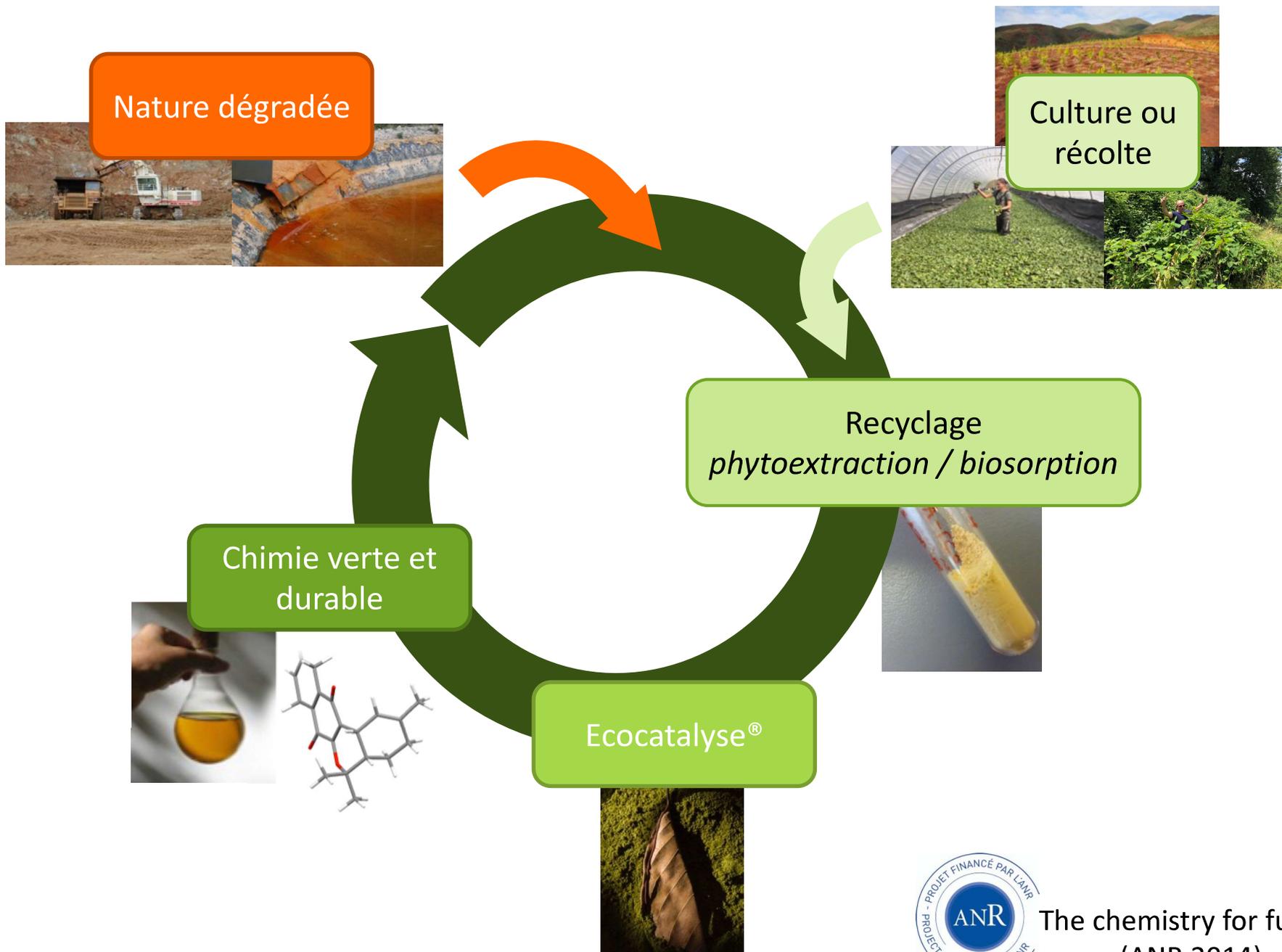
*Green Chem. Rev. Lett. 2021*

*Int. J. Env. Sc. Tech., 2022*

*Chemosphere 2022*

*Curr. Opin. Green Sustain. Chem. 2018-201*

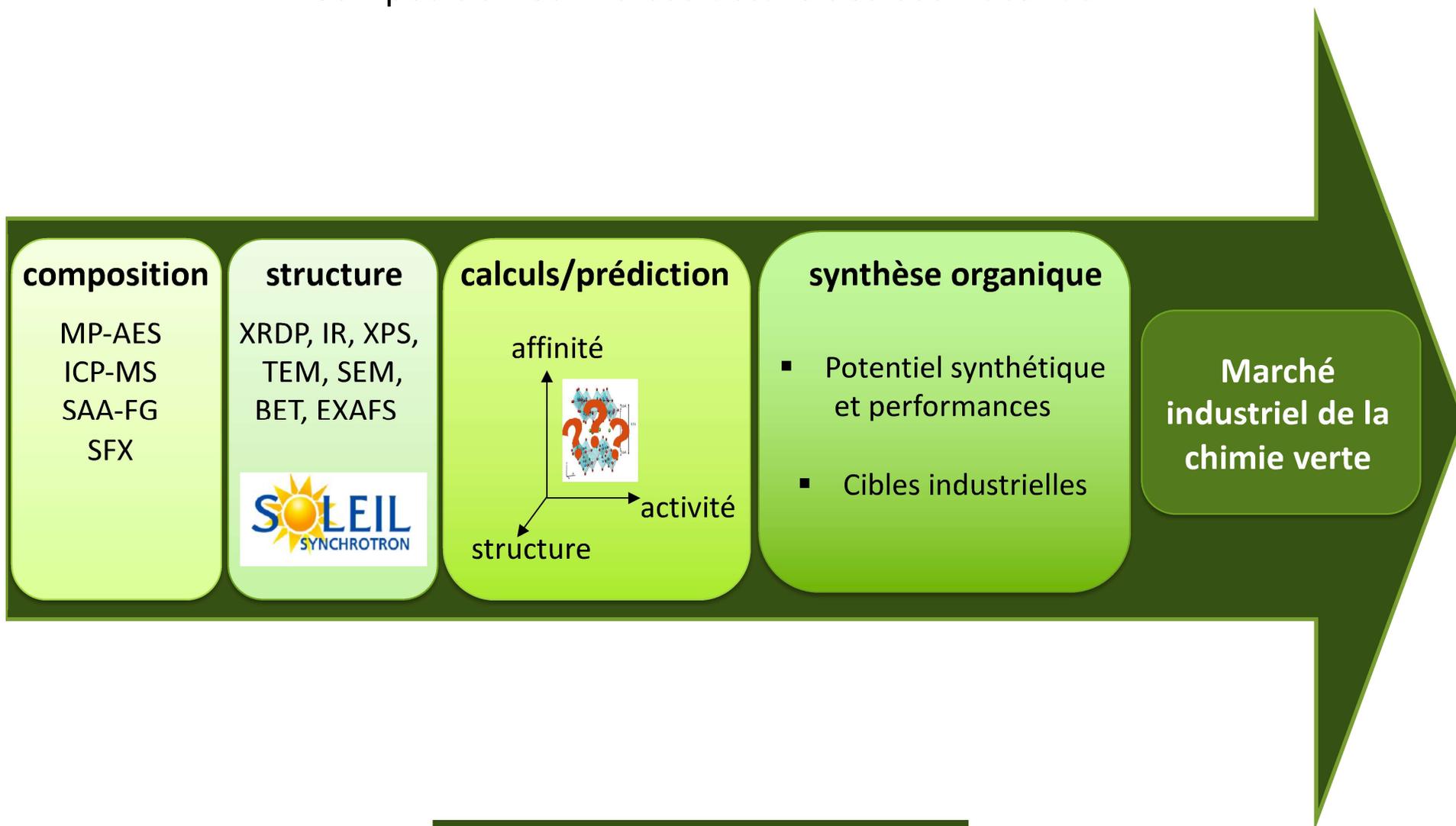
# Vers une éco-chimie circulaire



The chemistry for future  
(ANR 2014)

## Ecocatalyse : la première catalyse biosourcée

### Composition et microstructure des écomatériaux



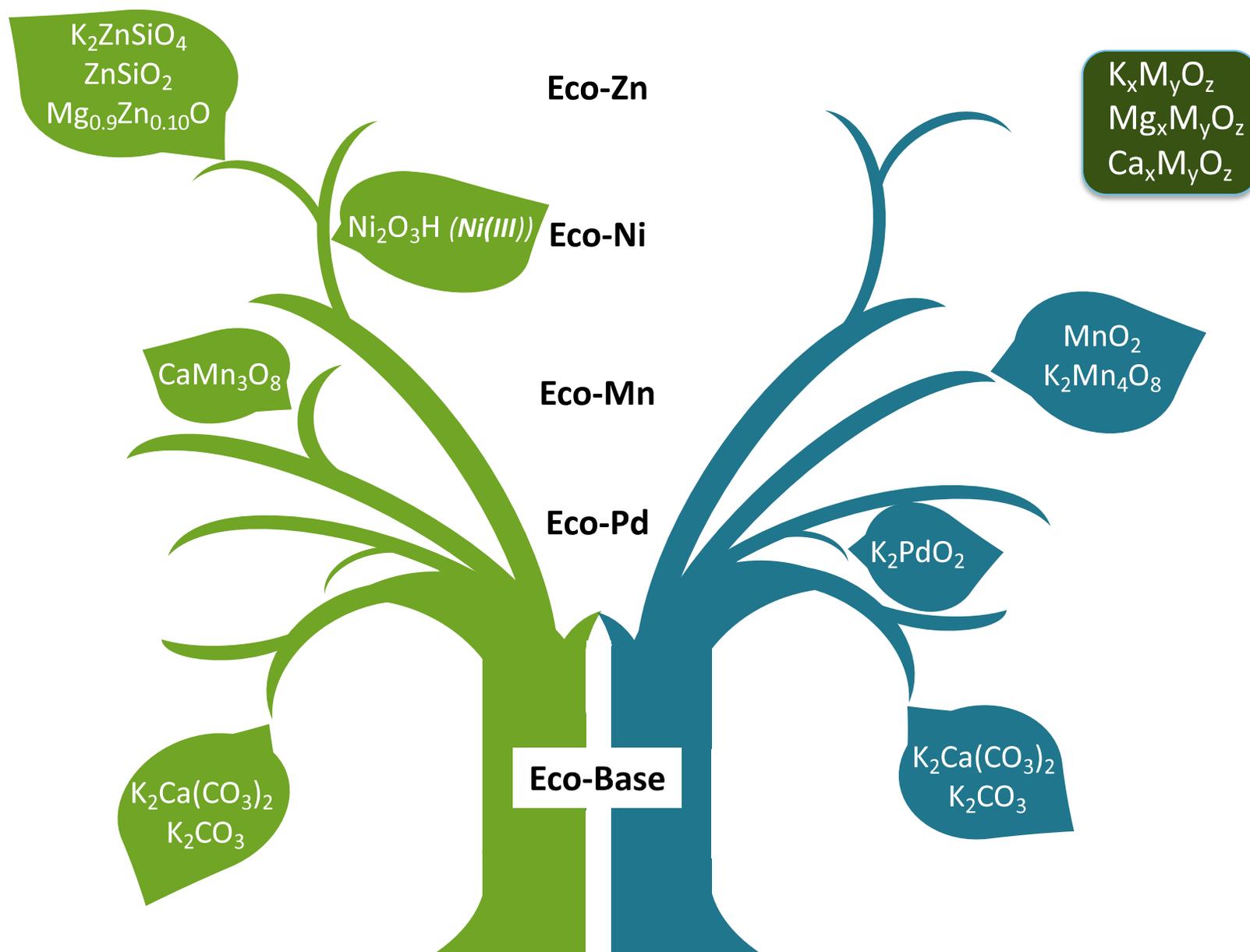
*Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 2018, 10, 6-10

*Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 2021, 29, 100461

# Ecocatalyse : Structure des écocatalyseurs

**terrestrial plants**  
*phytoextraction*

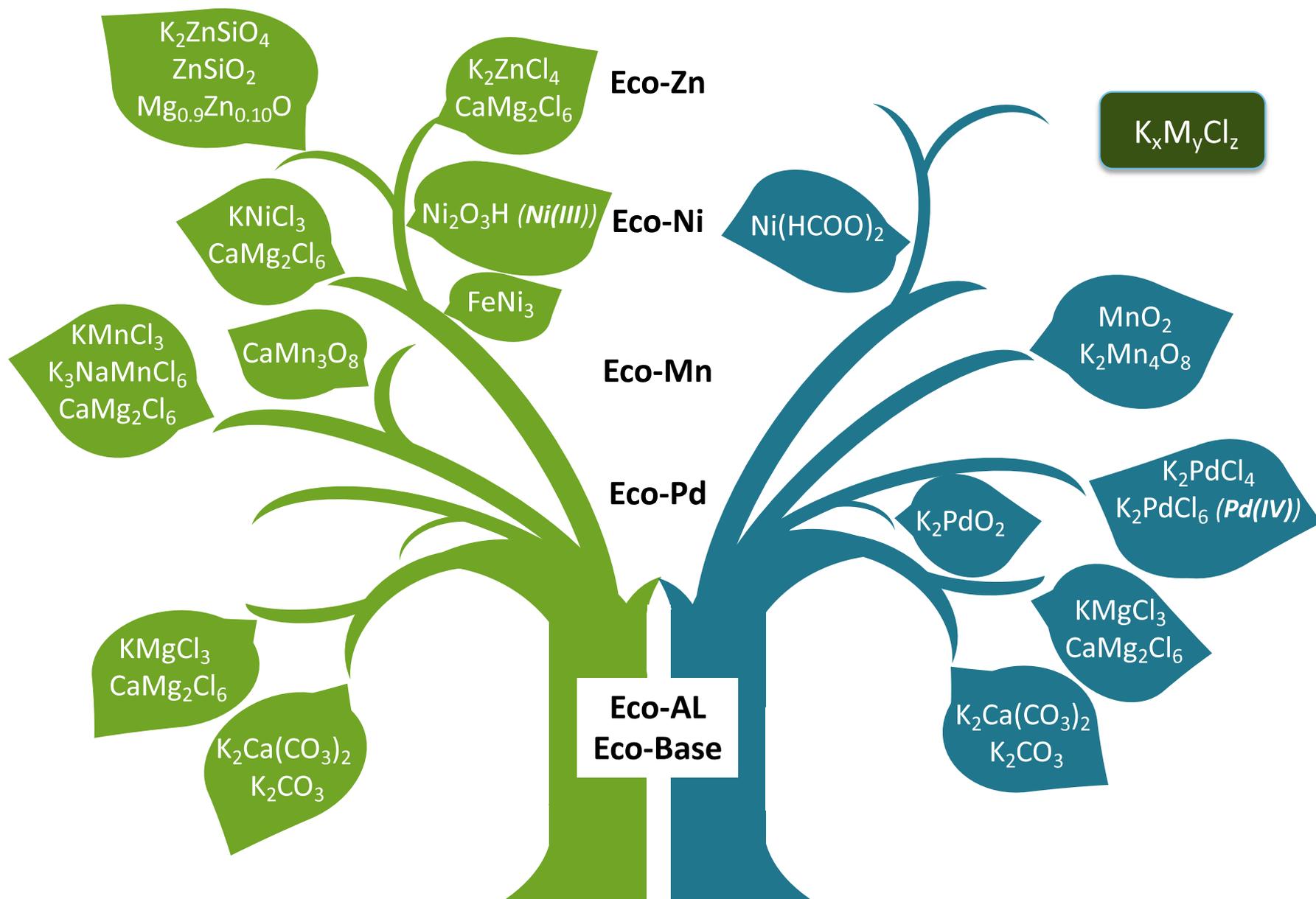
**aquatic & wetland plants**  
*rhizofiltration / biosorption*



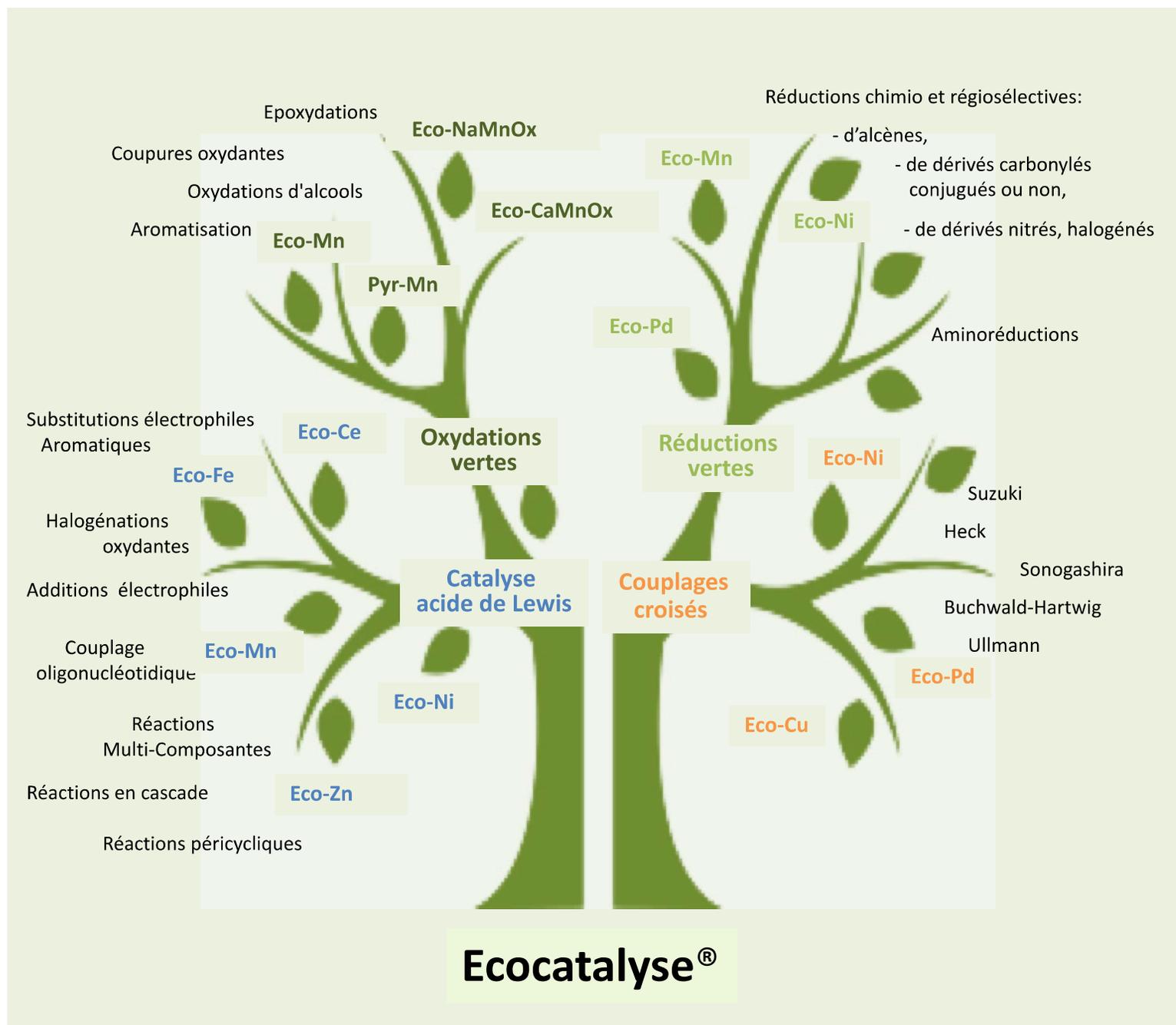
# Ecocatalyse : Structure des écocatalyseurs

**terrestrial plants**  
*phytoextraction*

**aquatic & wetland plants**  
*rhizofiltration / biosorption*



# Réactivité des écocatalyseurs®

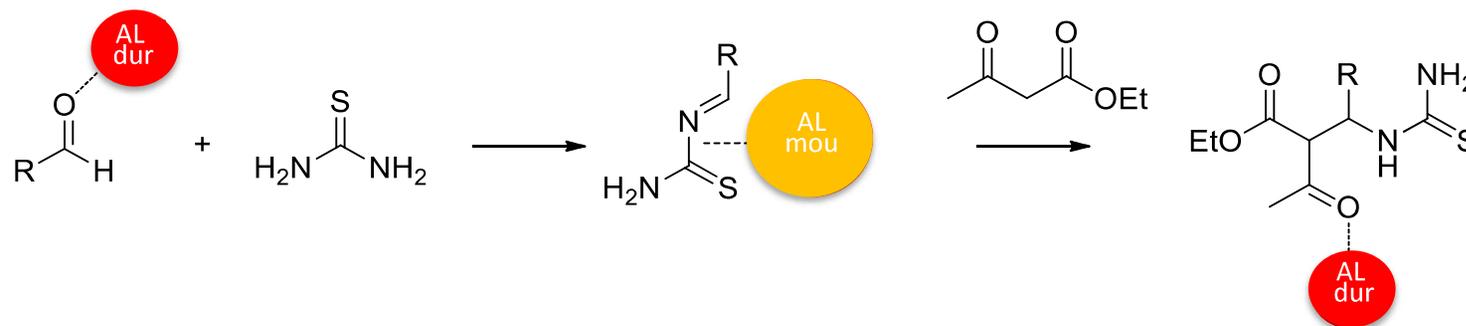


## Ecocatalyse : Réactivité des acides de Lewis

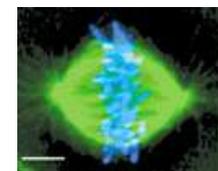
### Eco-Ni-AL : Réactions multi-composantes / en cascade

#### Eco-Ni

- $\text{CaMg}_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_{12}$
- $\text{KNiCl}_3$

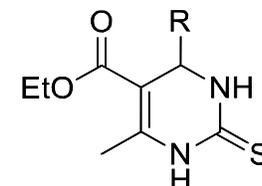


Monastrol  
agent anti-mitotique



Applied Catalysis B. 2017

Monastrol :  
Eco-Ni<sup>®</sup> : 72 %  
NiCl<sub>2</sub> : 11 %

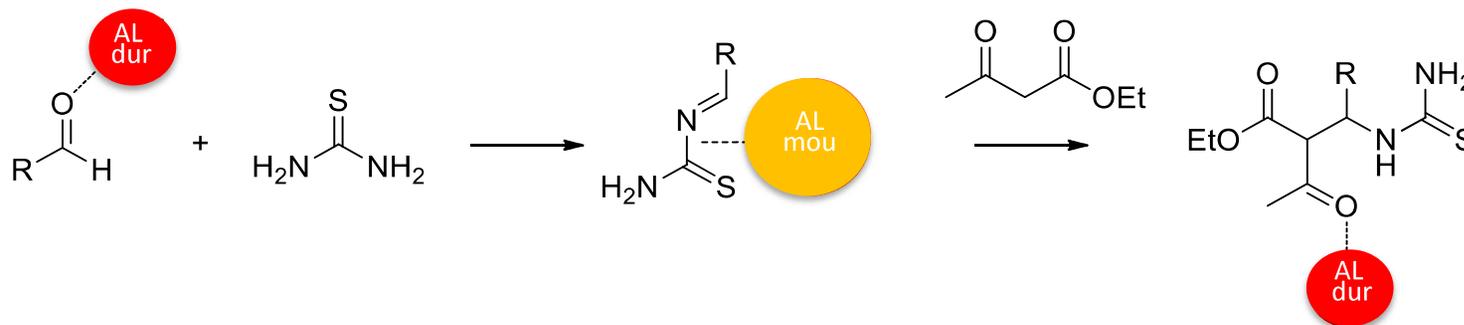


# Ecocatalyse : Réactivité des acides de Lewis

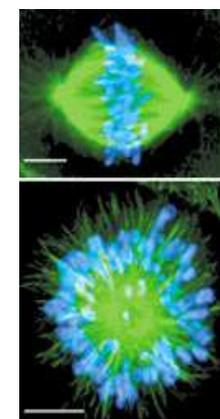
## Eco-Ni-AL : Réactions multi-composantes / en cascade

### Eco-Ni

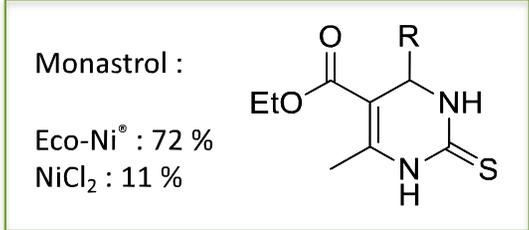
- CaMg<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>
- KNiCl<sub>3</sub>



Monastrol  
agent anti-mitotique



Applied Catalysis B. 2017  
Environ. Sci. Pollut. Res. 2015  
Applied Catalysis B. 2014  
RCS Advances 2013



Synthèse de Cannabinoïdes

Rdts moyens: 93 %  
(5 exemples)

Synthèse de chromènes

Rdts moyens: 83 %  
(7 exemples)

Synthèse de 1-H-1,5-benzodiazepines

Rdts moyens: 97 %  
(9 exemples)

Synthèse de dihydropyrimidines

Rdts moyens: 91 %  
(14 exemples)

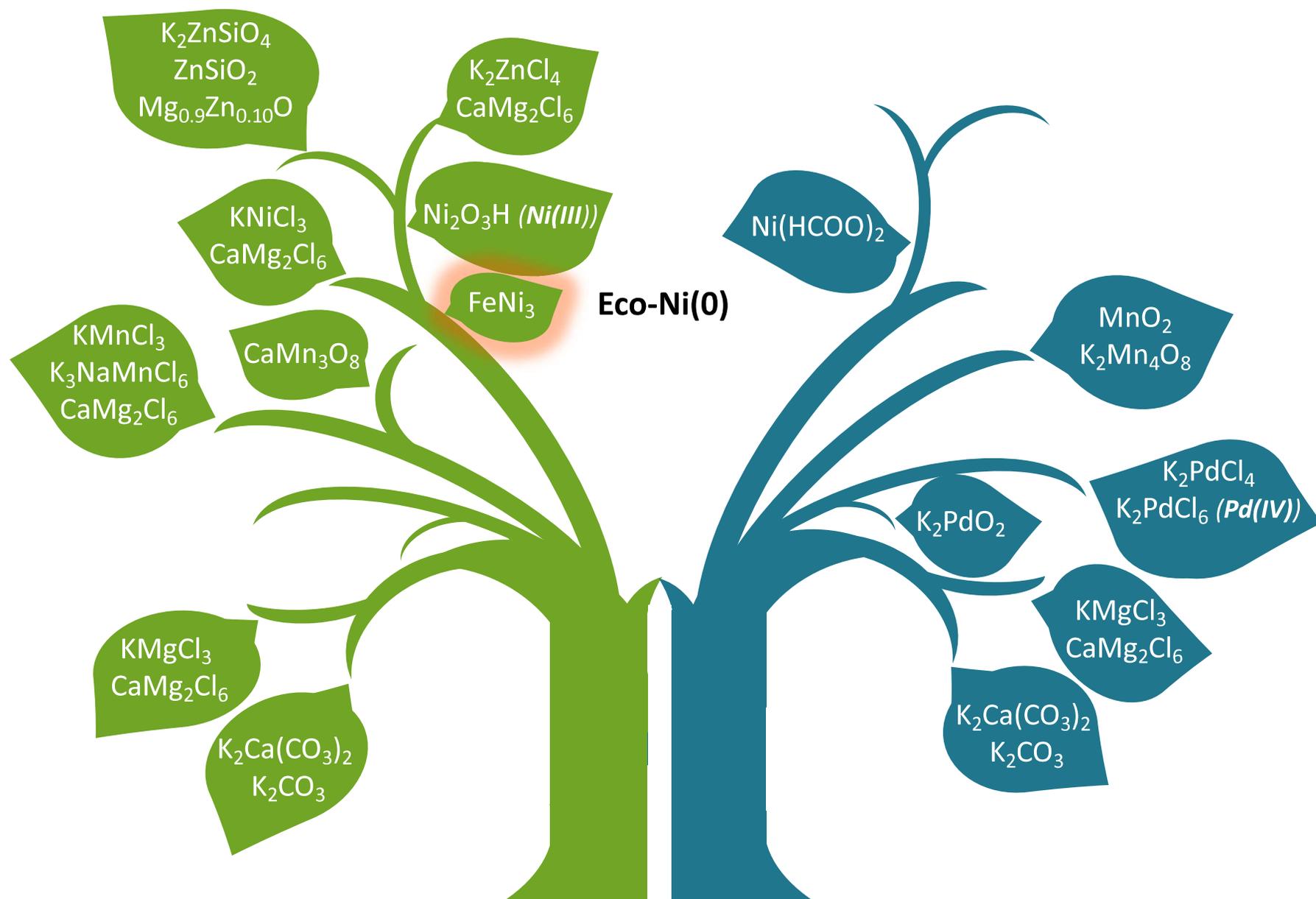
Réaction de Coiffage des ARN

Eco-Ni : 56 %  
NiCl<sub>2</sub> : 26 %

# Ecocatalyse : Structure des écocatalyseurs

**terrestrial plants**  
*phytoextraction*

**aquatic & wetland plants**  
*rhizofiltration / biosorption*

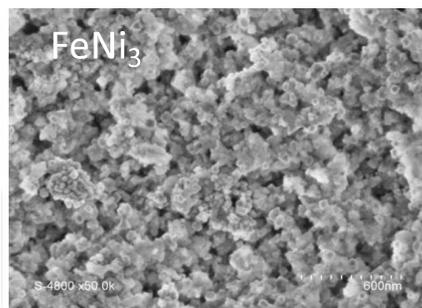


## Ecocatalyse : Réactivité des réducteurs

Eco-Ni(0) :

Une morphologie idéale

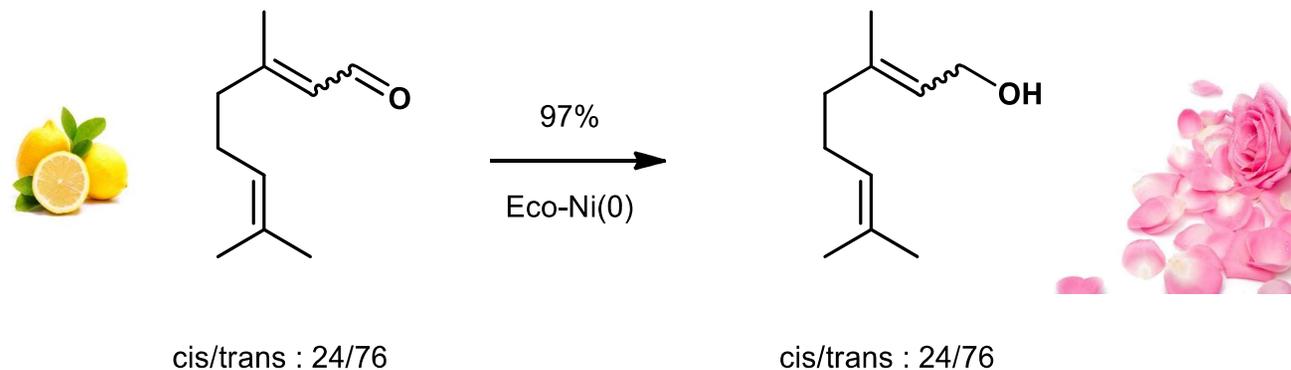
HRTEM / EDX



Nanoparticules Ni(0) : 20 nm  
Aire spécifique : 109 m<sup>2</sup>/g  
Volume poreux : 0,20,cm<sup>3</sup>/g  
Diamètre des pores : 75 Å

*Applied Catalysis B.*

Réductions régiosélectives : Du citral au géraniole



Brevet PCT/EP2014/05348  
*Green Chem. Lett. Rev.*, 2021

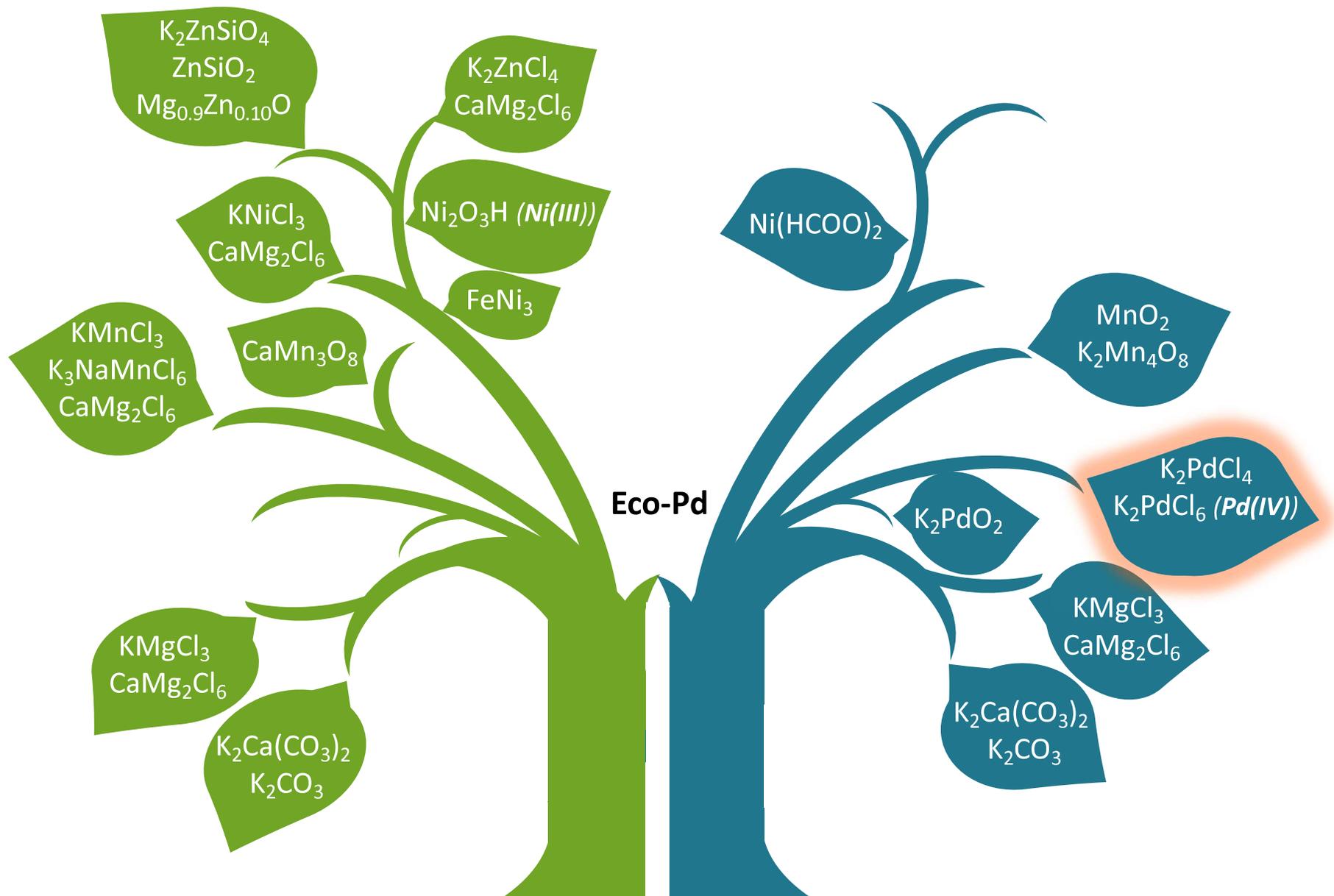
# Ecocatalyse : Structure des écocatalyseurs

**terrestrial plants**

*phytoextraction*

**aquatic & wetland plants**

*rhizofiltration / biosorption*



## Ecocatalyse : Réactivité des

## Eco-Pd

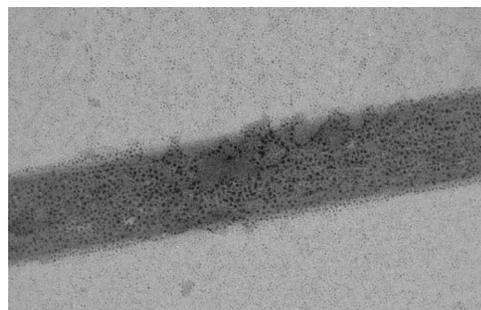
Eco-Pd : Des réactions de couplages avec de très faibles charges catalytiques



Une morphologie idéale

HRTEM / EDX

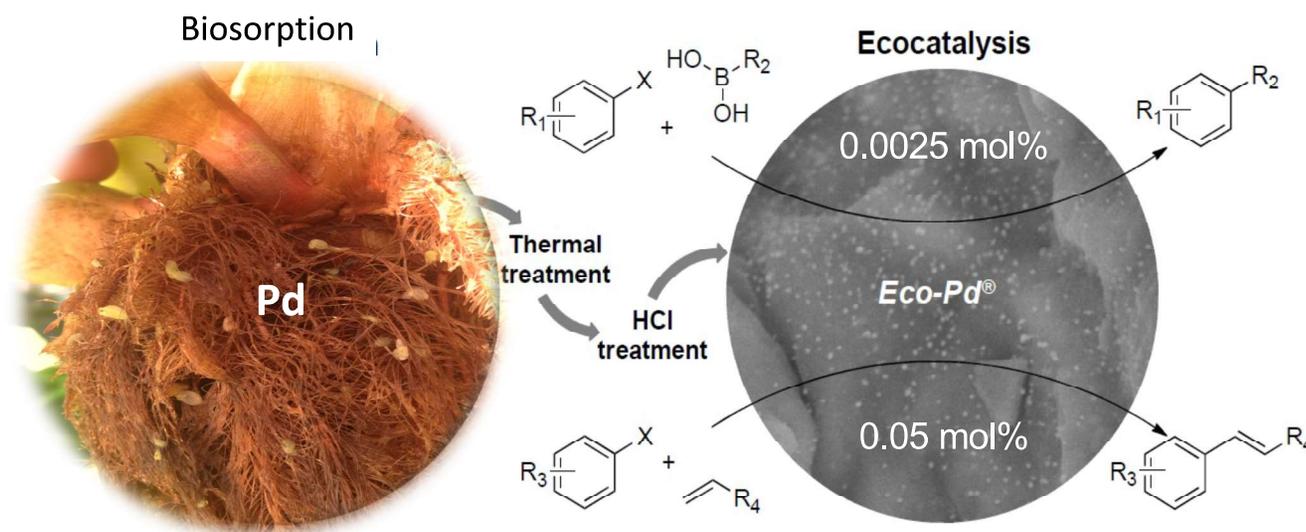
Nanoparticules Pd(II) : 2-4 nm



### Eco-Pd : composition minérale

Na	Mg	K	Ca	Fe	Pd
5.35	0.74	3.80	8.35	2.03	20.36

Couplage C-C avec une quantité catalytique très faible



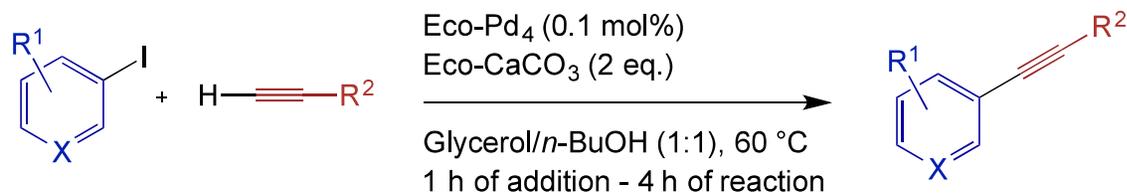
Pas de ligand, pas d'additif, recyclable

Green Chemistry 2017

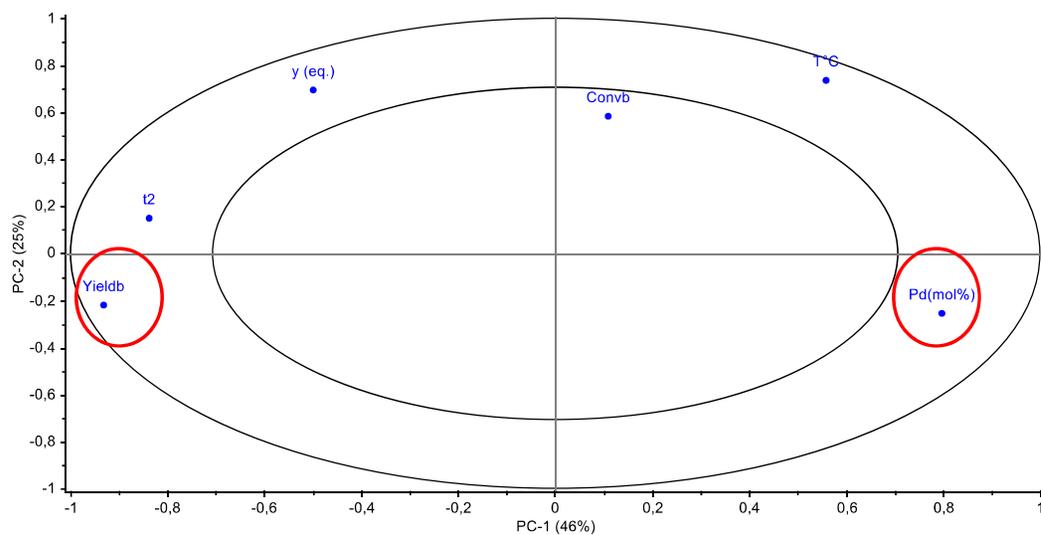
Applied. Cat. A. 2016

## Ecocatalyse : Réactivité des

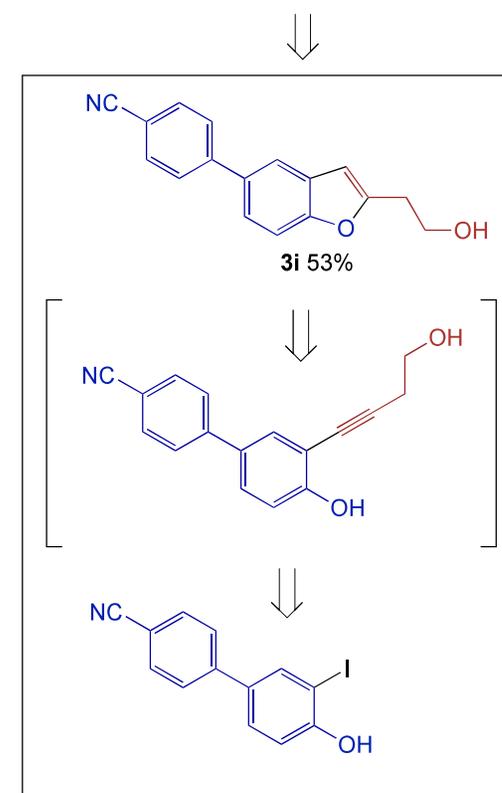
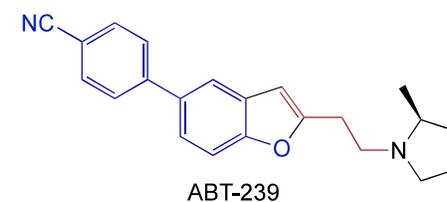
### Eco-Pd : Des réactions de Sonogashira très vertes



Moins il y a de Pd meilleur est le rendement



Application à la synthèse directe de l'ABT-239



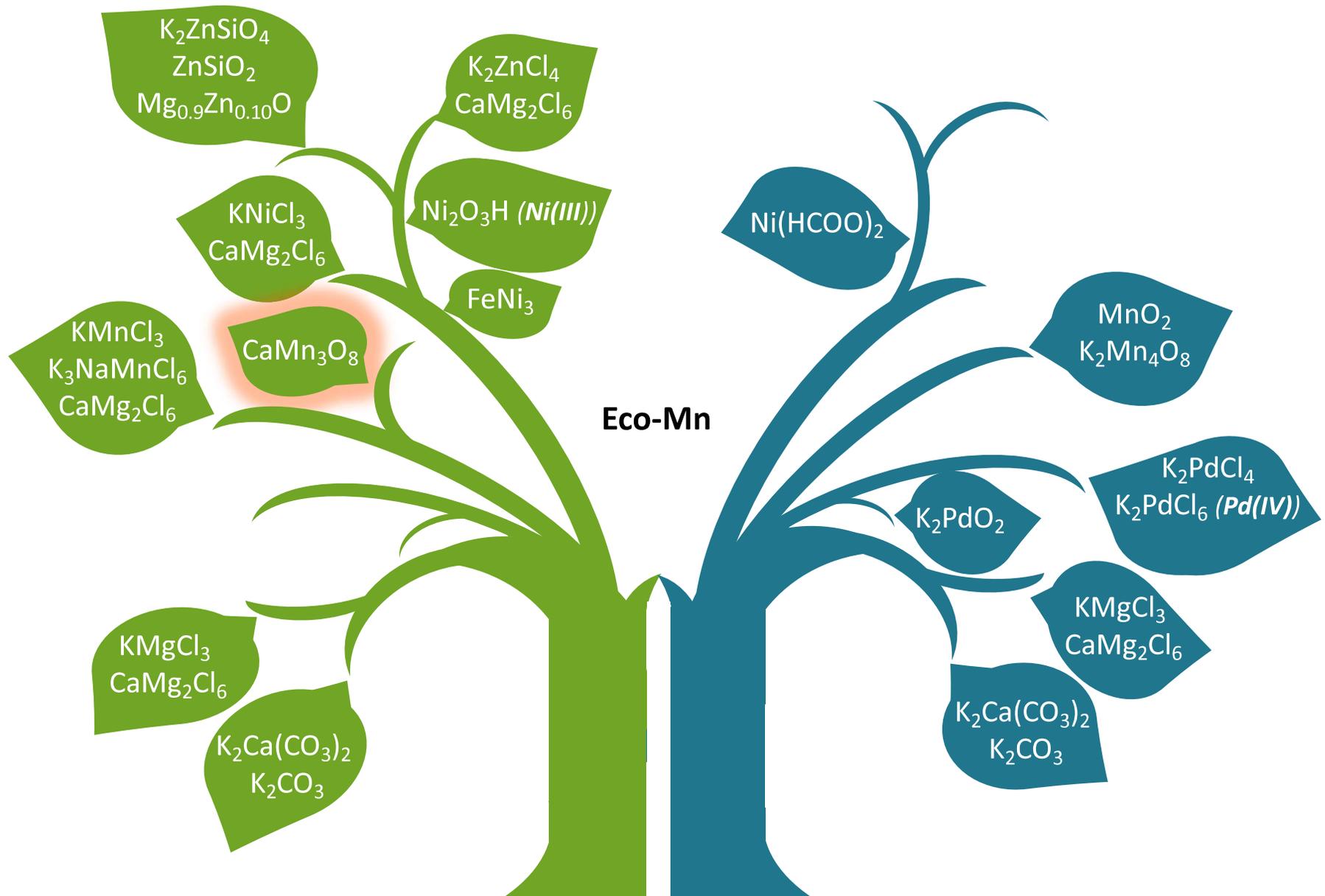
# Ecocatalyse : Structure des écocatalyseurs

**terrestrial plants**

*phytoextraction*

**aquatic & wetland plants**

*rhizofiltration / biosorption*

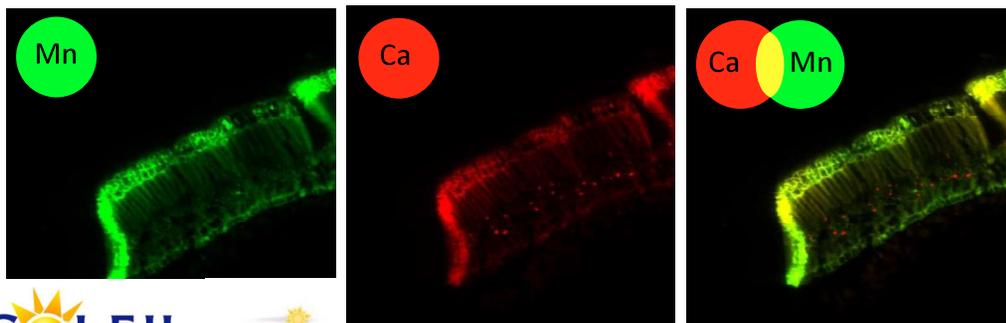


# Ecocatalyse : Réactivité des oxydants

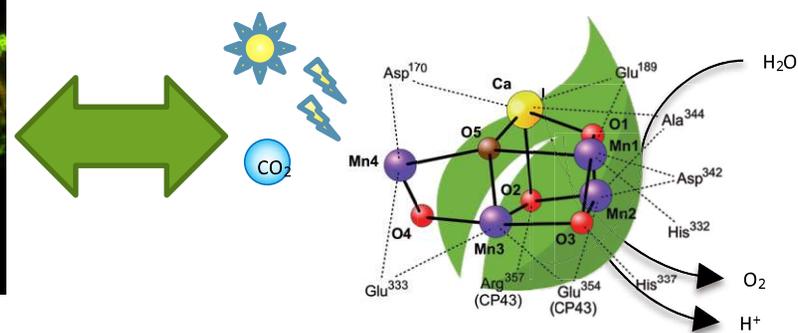
## Eco-Mn : Des réactions d'oxydation bio-inspirées

Une structure originale : Micro-Fluorescence X au **Synchrotron Soleil**

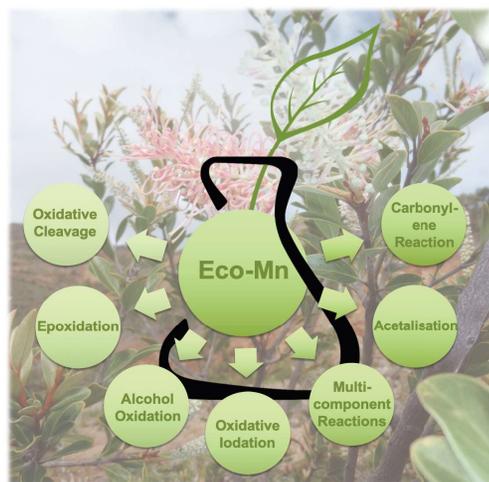
$\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  dans les Eco-CaMnOx



Cofacteur  $\text{CaMn}_4\text{O}_5$  dans le Photosystème II



Les Eco-Mn : des substituts aux oxydants réglementés par REACH



ChemCatchem 2020  
ACS Sustainable Chem. Eng. 2015  
ACS Sustainable Chem. Eng., 2017  
ACS Sustainable Chem. Eng. 2019  
Sci. Rep. 2020  
Molecules 2021

## Une analyse de cycle de vie au service de la décarbonation

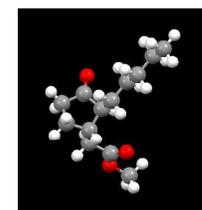
### Catalyse classique



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



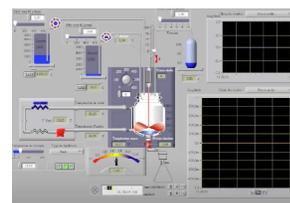
- Des traitements métallurgiques, puis chimiques lourds
- Production de déchets
- Empreinte environnementale élevée



### Ecocatalyse



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



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



 BIOINSPIR





# Laboratoire de chimie bio-inspirée Et innovations écologiques

Cyril



Laure et Grégoire



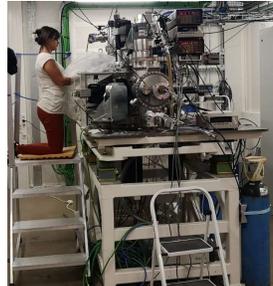
Camille Be.



Franck



Camille Bi.



Armelle



Yves-Marie



Pierre-A.



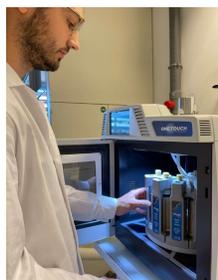
Yvette



Chloé



Arthur



Andrii



Lauren



Martine



Claude



**TEAM : Together Everyone Achieves More**