

CHIMIE DE SYNTHÈSE ET AGRICULTURE DURABLE PEUVENT-ELLES FAIRE BON MÉNAGE ?

Sophie Le Roy

Parties des programmes de physique-chimie associées

Programme d'enseignement de spécialité de physique-chimie de la classe de première de la voie générale (en vigueur à partir de la rentrée 2019) – Constitution et transformations de la matière – 2. De la structure des entités aux propriétés physiques de la matière - B) De la structure des entités à la cohésion et à la solubilité/miscibilité d'espèces chimiques.

Programme d'enseignement de spécialité de physique-chimie de la classe de première de la voie générale (en vigueur à partir de la rentrée 2019) – Constitution et transformations de la matière – 3. Propriétés physico-chimiques, synthèses et combustions d'espèces chimiques organiques - B) Synthèses d'espèces chimiques organiques.

Programme de sciences physiques et chimiques en laboratoire de première STL - Synthèses chimiques.

Programme de physique-chimie et mathématiques de première STL - Constitution de la matière - Solvants et solutés

Programme d'enseignement de spécialité de physique-chimie de la classe de terminale de la voie générale (en vigueur à partir de la rentrée 2019) – Constitution et transformations de la matière – 2. Modéliser l'évolution temporelle d'un système, siège d'une transformation - A) Suivre et modéliser l'évolution temporelle d'un système siège d'une transformation chimique.

Programme d'enseignement de spécialité de physique-chimie de la classe de terminale de la voie générale (en vigueur à partir de la rentrée 2019) – Constitution et transformations de la matière – 4. Élaborer des stratégies en synthèse organique.

Programme de sciences physiques et chimiques en laboratoire de terminale STL - Chimie et développement durable - Composition des systèmes chimiques - Synthèses chimiques - Aspects macroscopiques ; mécanismes réactionnels.

Mots-clés : synthèse – insecticide – biomimétique – phéromones – biocontrôle – catalyse – polymère – encapsulation

INTRODUCTION

L'interdiction d'utilisation par la France, depuis le 1^{er} septembre 2018, de produits phytopharmaceutiques issus de la chimie de synthèse comme les néonicotinoïdes¹, aux effets nocifs reconnus sur les insectes pollinisateurs, illustre le vœu d'une agriculture plus respectueuse de la santé et de l'environnement. Il incombe aux industriels d'accompagner ce changement que ce soit en créant de nouvelles molécules moins nocives ou au travers du biocontrôle, en s'inspirant de molécules naturelles. Comment les chimistes peuvent-ils contribuer à ce défi d'une agriculture durable par la fabrication de molécules actives contre les ravageurs des cultures ? Nous nous intéresserons dans cet article à l'exemple de la lutte contre la mineuse de la tomate grâce à des molécules synthétiques bio-inspirées : les phéromones.

1. <https://www.anses.fr/fr/content/les-n%C3%A9onicotino%C3%AFdes>

MINEUSE DE LA TOMATE ET INSECTICIDES

La mineuse de la tomate (*Tuta absoluta*) est un papillon originaire d'Amérique du Sud présent en France depuis 2008 (Figure 1). Sa chenille attaque les feuilles, les tiges et les fruits de la tomate qui se parsèment alors de galeries et de trous, ce qui les rend plus sensibles au pourrissement.



Figure 1 – *Tuta absoluta* https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/c/c8/Tuta_absoluta_5432149.jpg/435px-Tuta_absoluta_5432149.jpg

La culture de tomates sous serres toute l'année n'est pas sans conséquence sur la présence de ces insectes : ils n'ont plus de saison spécifique d'action, faute d'hiver qui nettoie les parcelles, et leur présence devient alors permanente. Ils peuvent se reproduire, se multiplier et croître sans limites.

Pour éviter la destruction totale des leurs champs de tomates par ces insectes très prolifiques, les agriculteurs ont choisi d'utiliser les insecticides disponibles sur le marché à l'époque de l'apparition du ravageur.

Toutefois, l'usage d'insecticides conventionnels ne se révèle finalement pas aussi efficace que souhaité dans cette lutte. En effet, *T. absoluta* arrive à développer rapidement des résistances, ce qui rend les traitements inactifs sur le long terme. De plus, les larves sont protégées dans les galeries situées au niveau des feuilles, des tiges et des fruits, ce qui les protège d'insecticides traditionnels. Ainsi, leur résistance aux insecticides rend la maîtrise des populations de ces ravageurs problématique.

Par ailleurs, l'application de certains produits phytosanitaires nuit aux insectes auxiliaires, aux parasites naturels (Hyménoptères parasitoïdes)¹ et peut ainsi aggraver le problème. Certains produits ne sont pas non plus sans effets sur leurs utilisateurs. Leur toxicité a amené les autorités à en interdire la vente². Il n'en reste actuellement que quatre autorisés.

Il devient dès lors nécessaire de trouver des traitements alternatifs.

RECHERCHE DE TRAITEMENTS CHIMIQUES ALTERNATIFS

De nouvelles molécules artificielles

Les industriels poursuivent les recherches afin de mettre au point de nouvelles molécules selon plusieurs approches :

- ▶ analyser finement les voies métaboliques spécifiques des plantes (Encadré : Voies métaboliques) en y associant la mise au point de modèles qui permettent de prédire la réaction de la plante à une espèce chimique donnée ;
- ▶ fabriquer des produits de plus en plus sélectifs qui limiteraient les risques sur la santé (diminution des quantités épandues ; traitement limité aux parties atteintes...) ;
- ▶ améliorer les méthodes de criblage de molécules grâce au numérique afin d'accélérer les phases de tests *in vitro* en faisant passer dans un test biologique un nombre aussi élevé que possible de molécules en un temps réduit (sur 150 000 à 200 000 molécules testées par les chercheurs, une seule sera peut-être retenue).

Ces méthodes sont toutefois très coûteuses, en raison de phases de recherche et développement longues et de dossiers d'autorisation de mise sur le marché complexes à mettre en œuvre. Les règles d'homologation des produits changeant très fréquemment, il est difficile pour des entreprises, d'autant plus de taille modeste, d'investir dans la mise au point de nouvelles molécules sur le long terme, à un horizon de dix ou quinze ans.

1. Source : <http://ephytia.inra.fr>

2. Source : <https://ephy.anses.fr/actualites/retrait-produits-base-substances-indoxacarbe-phosmet-azimsulfuron>

Voies métaboliques

Le métabolisme est l'ensemble des réactions biochimiques qui se déroulent au sein des êtres vivants. Elles permettent la synthèse ou la dégradation de molécules en plusieurs étapes qui s'enchaînent par une suite de réactions. Lors de cet enchaînement d'étapes, chaque réaction nécessite l'intervention d'une enzyme spécifique qui agit comme catalyseur. On parle de catalyseurs biologiques.

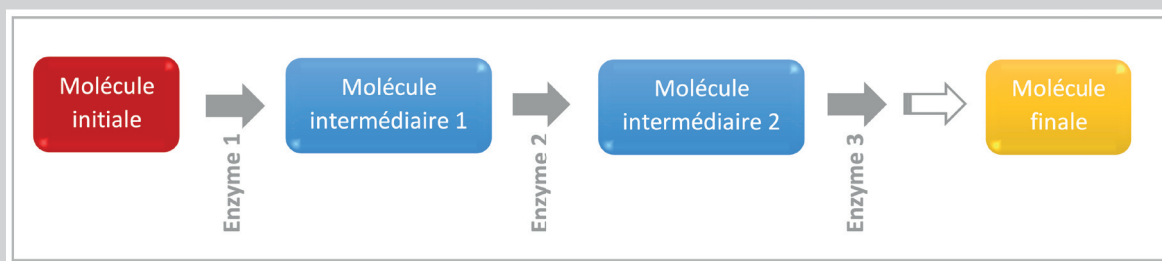


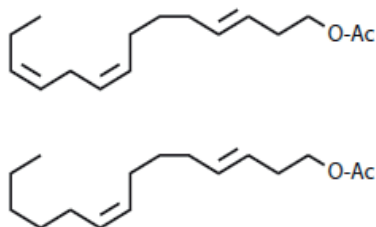
Schéma d'une voie métabolique (créé par l'auteure, Sophie Le Roy).

Des molécules inspirées de la nature

La chimie de synthèse peut aussi s'inspirer de la nature : on parle alors de synthèse biomimétique.

Les phéromones sont des substances sécrétées dans l'environnement extérieur par un individu qui induisent une réaction spécifique chez un autre individu de la même espèce qui la reçoit. On en distingue plusieurs catégories :

- ▶ phéromones d'agrégation qui induisent le regroupement des individus près de la source odorante ;
- ▶ phéromones de dispersion qui stimulent la fuite ou des comportements de défense ;
- ▶ phéromones sexuelles qui permettent aux deux sexes de se retrouver puis de s'accoupler.



*Figure 2 – Triène et diène composant la phéromone de *Tuta absoluta* (figure 12 de l'article original d'O. Guerret).*

Ces dernières ont suscité l'intérêt des industriels de la chimie pour des applications agronomiques : il s'agit de contrôler les insectes par la méthode de confusion sexuelle. Cette méthode se base sur la libération dans l'environnement de la phéromone synthétique de manière à créer une concentration suffisante dans l'air (de l'ordre de quelques ng par m³) pour gêner la capacité réceptive des mâles, sans nocivité pour l'homme ou les auxiliaires de culture. Le mâle ayant du mal à retrouver une femelle dans « le nuage de phéromones », cela entraîne alors une réduction du nombre total des accouplements, et ainsi la réduction de la ponte des femelles. Ces deux effets cumulés permettent une réduction de la population globale, sans éradication.

Cette technique n'empêche donc pas les dégâts sur les plantes, mais les limite.

La phéromone de *Tuta absoluta* est un mélange précis de deux molécules présentées Figure 2 : un triène et un diène (molécules comportant respectivement trois et deux doubles liaisons carbone-carbone), en proportion relative 10/90, chacune ayant une géométrie particulière indispensable à la reconnaissance des individus entre eux.

Tout l'enjeu des fabricants est de reproduire fidèlement le mélange naturel, et selon un process le plus respectueux possible des principes de la chimie verte³.

La société M2i a pu mettre au point une synthèse lui permettant d'obtenir en une seule étape, par catalyse, le mélange des molécules dans les proportions de la phéromone naturelle, avec une pureté supérieure à 92 %.

3. <https://www.mediachimie.org/ressource/la-chimie-verte-pour-un-futur-durable>

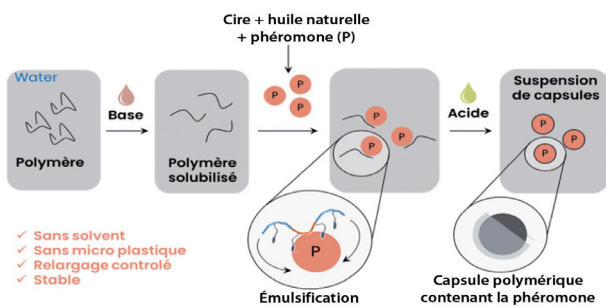


Figure 3 – Procédé de micro-encapsulation [figure 8 de l'article original d'O. Guerret].

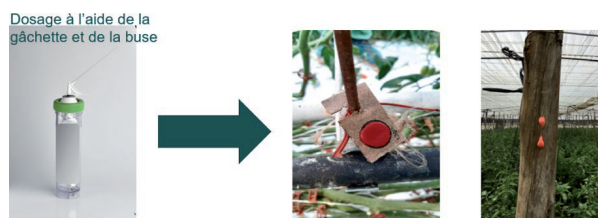


Figure 4 : Principe d'application des phéromones dans une serre [figure 9 de l'article original d'O. Guerret]

Le mélange obtenu est ensuite encapsulé à l'aide de substances amphiphiles⁴ naturelles et se retrouve en suspension dans l'eau (Figure 3). Il suffit alors à l'agriculteur de pulvériser la suspension sur des plaques disposées dans les serres en grand nombre (Figure 4). Lorsque l'eau s'est évaporée, les phéromones peuvent diffuser dans l'air depuis la pâte résultante et ce, durant 90 jours. Ce procédé de micro-encapsulation permet ainsi de limiter le nombre d'applications du produit à une fois par trimestre.

Quel est le principe de l'encapsulation des phéromones ?*

La micro-encapsulation est un procédé permettant d'obtenir des microparticules d'une taille allant de 1 µm à quelques mm.**

Les polymères choisis sont solubilisés dans l'eau en présence d'une base ; ils « se déplient ».

L'ajout, sous agitation, d'un mélange huile naturelle/cire/phéromones permet l'émulsification : des micelles se forment (Figure 5). Les parties hydrophobes des polymères se placent dans le mélange huile naturelle/cire/phéromones, alors que les parties hydrophiles se placent dans l'eau.

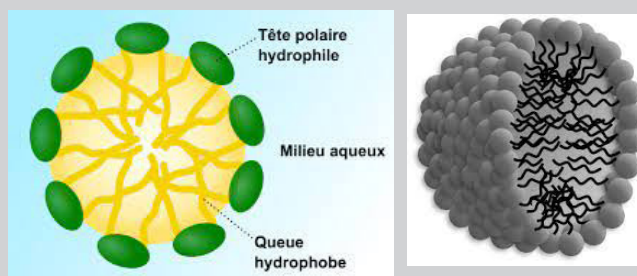


Figure 5 – Micelle en 2D et 3D [Wikimedia commons].

Une acidification du milieu permet d'éliminer par précipitation les polymères en excès et de renforcer l'hydrophobie des micelles, insolubles dans l'eau. Les capsules sont ensuite récupérées par centrifugation.

L'utilisation de polymères biosourcés comme l'acide polylactique, issu du maïs ou de la canne à sucre par exemple, permet d'obtenir des capsules biodégradables.

L'encapsulation des phéromones répond ainsi à plusieurs objectifs :

- leur protection du vis-à-vis du milieu extérieur (lumière ; dioxygène) ;
- leur immobilisation (les phéromones sont des substances volatiles) ;
- une libération prolongée et contrôlée.

*. Clémentine Locatelli-Champagne, Jean-Marc Suau, Olivier Guerret, Charlotte Pellet, Michel Cloitre. « Versatile Encapsulation Technology Based on Tailored pH-Responsive Amphiphilic Polymers : Emulsion Gels and Capsules ». *Langmuir, American Chemical Society*, 2017, 33 (49), pp.14020-14028.

** Pour en savoir plus : <https://www.mediachimie.org/ressource/la-microencapsulation-une-technologie-de-choix-pour-la-formulation-d%E2%80%99actifs-%C2%AB-un-point-sur>

4. Espèce amphiphile : espèce qui possède à la fois un groupement lipophile (ou hydrophobe) et un groupement hydrophile.

Les phéromones étant très sensibles à la lumière et à la présence de dioxygène, le conditionnement du produit pour garantir son transport jusqu'aux utilisateurs a également fait l'objet d'innovations. Une recharge, inspirée du packaging des compotes à boire (Figure 6), a nécessité la mise au point d'un film tri-couches à base de polymères.



Figure 6 – Conditionnement des recharges de phéromones (figure 10 de l'article original d'O. Guerret).

Le processus global du fabricant à l'utilisateur nécessite donc la synergie de nombreux savoir-faire, sans oublier les études toxicologiques permettant l'homologation d'un produit. Il n'a fallu que cinq à six ans entre la fabrication des phéromones de *Tuta absoluta* et leur mise sur le marché par la société M2i, ce qui représente un gain de temps considérable par rapport aux molécules artificielles. Il reste que la durée d'homologation est très variable d'un pays à l'autre et difficile à prévoir.

Les évolutions possibles sont considérables tant dans les types de plantes à protéger que dans le mode d'utilisation des produits, selon des réglementations environnementales qui seront certainement accrues dans les années à venir.

CONCLUSION

L'association des mots « chimie » et « agriculture » a souvent une connotation négative. L'utilisation de produits phytosanitaires dans l'agriculture intensive, qui se sont révélés nocifs pour la santé et l'environnement, n'y est pas étrangère. Toutefois, l'inspiration de la nature permet de mettre au point des molécules biomimétiques comme les phéromones qui deviennent une alternative à l'utilisation des insecticides. Elles permettent un maintien de la biodiversité en s'appuyant sur la confusion sexuelle, qui entraîne une diminution naturelle de la population de ravageurs sans les éliminer, dans un souci de gestion d'équilibre. Les traitements par chimie biomimétique sont-ils la seule solution possible pour une protection des cultures ? Des solutions combinatoires, alliant chimie de synthèse biomimétique, développement de la détection précoce des agents pathogènes et/ou utilisation des technologies du numérique seront-elles les clés d'une agriculture durable ? Ou faudra-t-il favoriser la restauration de la biodiversité par un développement accru de la polyculture voire de la permaculture⁵, en limitant l'hyperspécialisation et le recours aux technologies ?

SOURCES PRINCIPALES

« L'utilisation des médiateurs chimiques dans le contrôle des insectes » par Olivier Guerret

https://www.mediachimie.org/sites/default/files/Agriculture-durable_Chpt8.pdf

« L'agriculture face à ses défis techniques, l'apport des technologies » par Bernard Le Buanec

https://www.mediachimie.org/sites/default/files/Agriculture-durable_Chpt3.pdf

<https://www.mediachimie.org/ressource/phéromone-l'insecticide-bio>

Sophie Le Roy est professeure agrégée de physique-chimie

Comité éditorial : Danièle Olivier, Jean-Claude Bernier, Grégory Syoen

5. Polyculture : culture de plusieurs espèces végétales dans une même exploitation agricole ou plus largement, dans une région ou un pays. Permaculture : mode d'agriculture fondé sur les principes du développement durable, se voulant respectueux de la biodiversité et de l'humain et consistant à imiter le fonctionnement des écosystèmes naturels. (elle est économe en énergie et en travail).