Développement d'approches d'évaluation des dangers (éco)toxicologiques de substances émergentes issues de la chimie verte : les liquides ioniques.

Anne Bado-Nilles, Alpha-Oumar Diallo, Guy Marlair, Pascal Pandard

▶ **To cite this version:**

Anne Bado-Nilles, Alpha-Oumar Diallo, Guy Marlair, Pascal Pandard. Développement d'approches d'évaluation des dangers (éco)toxicologiques de substances émergentes issues de la chimie verte : les liquides ioniques.. Rapport Scientifique INERIS, 2015, 2014-2015, pp.54-55. ineris-01869538

HAL Id: ineris-01869538

https://ineris.hal.science/ineris-01869538

Submitted on 6 Sep 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

DÉVELOPPEMENT D'APPROCHES D'ÉVALUATION DES DANGERS (ÉCO)TOXICOLOGIQUES DE SUBSTANCES ÉMERGENTES ISSUES DE LA CHIMIE VERTE : les liquides ioniques.

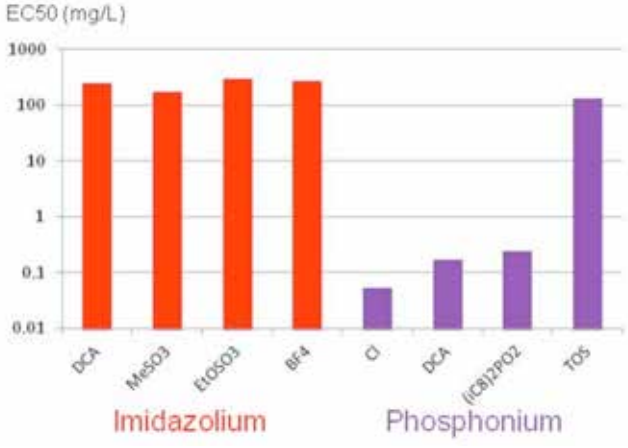
Afin de réduire au maximum les risques induits par les produits chimiques pour la santé humaine et environnementale, la chimie verte serait une approche alternative performante et plus respectueuse de l'environnement. Depuis quelques années, les liquides ioniques, également appelés « solvants verts », constituent un domaine de recherche en plein essor lié à la malléabilité de leurs propriétés fonctionnelles. De plus, les liquides ioniques sont considérés comme faiblement volatiles (pas de diffusion dans l'atmosphère, risque d'exposition faible), non inflammables (réduction des risques d'accidents) et stables tout en offrant d'intéressantes opportunités comme milieu réactionnel pour une chimie plus propre. Ces produits chimiques sont constitués d'anions et de cations, complexés sous forme de sels, dont le point de fusion est inférieur ou égal à 100 °C. Ils font partis de la famille des sels fondus d'onium avec un cation et un anion dont au moins l'un est organique. Ces substances sont de plus en plus utilisées dans le cadre de différentes applications stratégiques telles que la production d'énergie, la chimie du végétal ou encore la biocatalyse. Les propriétés physico-chimiques nécessaires aux différents procédés peuvent être atteintes du fait des nombreuses possibilités de formulation, conduisant ainsi à un marché en fort développement. Du fait d'une utilisation de plus en plus large, les liquides ioniques peuvent contribuer à la contamination de l'environnement via des rejets accidentels ou chroniques en lien notamment avec les procédés de fabrication. Force est toutefois de constater que peu de données sont disponibles sur les effets (éco)toxiques que peuvent induire ces molécules.

Méthode

De récents travaux publiés dans la littérature scientifique se sont focalisés sur l'étude des risques pour les écosystèmes aquatiques. Par exemple, après avoir montré des résultats en écotoxicologie de 10 liquides ioniques de type cholinium, Ventural et al [1] constatent le peu d'informations disponibles sur ces structures chimiques permettant d'expliquer les différences de toxicité entre la famille des choliniums et celle des imidazoliums. La mise en exergue de ces différences de capacité entre les familles de liquides ioniques suggère une possibilité de créer à façon un liquide ionique ayant les propriétés physico-chimiques recherchées tout en réduisant l'impact environnemental. Dans ce cadre, Cvjetko Bubalo et al. [2] ont effectué une brève revue sur les principales connaissances concernant l'effet des liquides ioniques en fonction de leurs applications. Ces auteurs proposent également les futures directions pour la création de liquides ioniques plus sûrs. C'est dans ce contexte que s'inscrivent les travaux menés par l'INERIS. Dans le cadre de cette thématique, une approche combinée entre les tests réglementaires OCDE, et l'utilisation de biomarqueurs de type immunitaire, plus représentatifs d'un impact écosystémique, est proposée. De plus, sur les aspects liés à l'évaluation des impacts des activités de la chimie verte, cet axe d'étude est en forte synergie avec l'action « Sécurité des bioraffineries » de l'Institut.
En raison du développement important du marché des liquides ioniques et au regard des résultats actuellement disponibles sur l'écotoxicité de ces molécules, il semble important de développer des outils et/ou approches d'évaluation des dangers spécifiques. D'autre part, il est également essentiel d'acquérir des connaissances fines sur les mécanismes d'action de ces molécules et les déterminants de leur (éco)toxicité. Le travail engagé à l'INERIS confronte les mesures réalisées au niveau physiologique avec les résultats de tests réglementaires afin d'initier une première estimation de l'écotoxicité de ces molécules émergentes. De plus,

Figure 1

Valeurs d'EC_{50} déterminées avec la norme OCDE 202 (test d'immobilisation de *D. magna*) pour chaque liquide ionique testé.



Anne Bado-Nilles
AO Diallo
Guy Marlair
Pascal Pandard

To reduce health and environmental risks of chemicals and to minimize the environmental footprint of human activities, green chemistry searches for alternative, environment-friendly reaction media and at the same time strives to increase reaction rates and milder reaction conditions. A growing area of research is devoted to ionic liquids often termed as "designer" solvents due to the extreme tunability of sought functional properties. However, these aspects have inadequately led many stakeholders to qualify ILs as 'green solvents'. This qualification was stated without sufficient caution about versatility of ionic liquid chemical structures which could induce significant variation in risk profiles. Thus, the Institute proposed a potential industrial accompaniment to reduce ionic liquid harmfulness by a novel combination of OECD Daphnia magna standardized test and fish immunomarkers. The combination of these two tests allowed multicriteria examination of ILs impacts in different organisms and trophic levels. The work provided new data for legislation and opened a door towards an integrative environmental evaluation due to direct implications of immune system in fish and ecosystem health.

ce travail est intégré dans une thématique plus large visant à évaluer les impacts environnementaux liés au développement de la chimie verte et biosourcée (i. e. le programme OSIRIS financé par la fondation UTC pour l'innovation). Au cours des premières expérimentations, l'écotoxicité de deux familles de liquides ioniques, les imidazoliums et les phosphoniums, a été testée par l'intermédiaire de tests de toxicité (i. e. test d'immobilisation de D. magna, OECD 202) et d'un test permettant d'évaluer l'impact des substances sur la capacité de défense des organismes (i. e. effet ex vivo sur les capacités de défense de l'épinoche à trois épines).

Résultats

Les principaux résultats issus de cette première série d'expérimentation montrent, quels que soient le test utilisé et le niveau trophique d'intérêt, une séparation nette et similaire entre les deux familles de liquides ioniques en termes de toxicité et d'activité biologique (Figure 1, Figure 2). L'impact majeur concernerait l'effet toxique en lien avec les propriétés lipophiles des liquides ioniques. Néanmoins, une plus forte toxicité est observée pour la famille des phosphoniums en comparaison avec les imidazoliums suggérant également un impact fort du type de cation et de la longueur de sa chaine alkylée. Dans une moindre mesure, au sein d'une même famille de liquides ioniques, des effets biologiques variables sont observés en fonction du type d'anion.

Des études récentes ont montré la dangerosité potentielle des liquides ioniques, d'un point de vue non seulement physico-chimique [3] mais également (éco)toxicologique [4], tout en mettant en avant l'influence des procédés de conception et de fabrication sur leur toxicité. Comme les propriétés des liquides ioniques peuvent être contrôlées à l'aide de combinaisons d'anions et de cations adaptés les uns aux autres avec des liquides aux propriétés de polarité et de solubilité différentes, un screening affiné tout au long de la création du liquide ionique serait une stratégie envisageable pour un industriel en termes de gain de temps et de coût notamment d'un point de vue de l'évaluation. De plus, une consolidation d'une base de données expérimentale favoriserait le développement des outils de prédiction pour mettre en place une « sécurité par conception » des liquides ioniques en vue, sur le long terme, d'un enregistrement REACh. Pour conclure, les travaux menés dans le cadre de notre recherche institutionnelle visent globalement à accompagner la maîtrise des risques associés au développement du bioraffinage. Dans ce cadre, l'Institut se positionne en tant que pionnier dans l'évaluation des dangers des liquides ioniques, familles émergentes de produits chimiques dont la commercialisation a débuté dans les années 2000 et dont un brillant avenir est prévu avec décuplement du marché d'ici à l'horizon 2020.

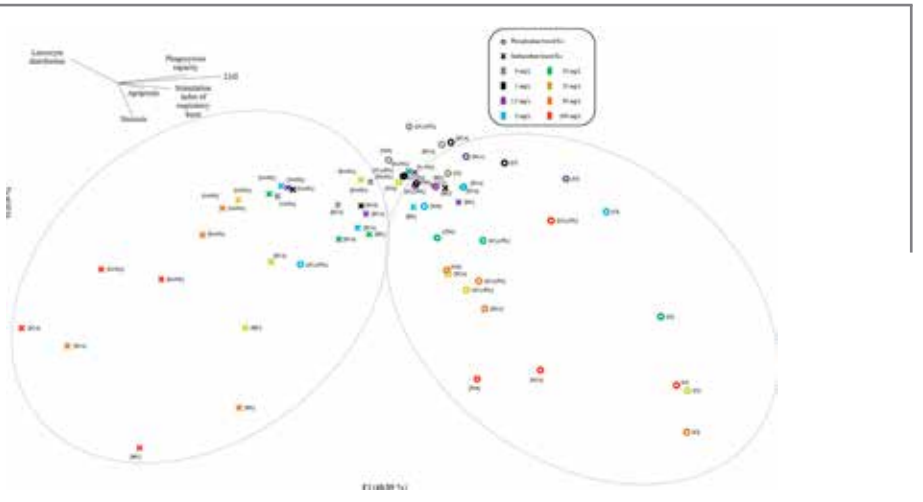
Références

[1] Ventura, S. P. M., F. A. e Silva, A. M. M. Gonçalves, J. L. Pereira, F. Gonçalves, and J. A. P. Coutinho. 2014. *Ecotoxicity analysis of cholinium-based ionic liquids to Vibrio fischeri marine bacteria.* Ecotoxicology and Environmental Safety 102:48-54.

[2] Cvjetko Bubalo, M., K. Radoševic, I. Radojcic Redovnikovic, J. Halambek, and V. Gaurina Srcek. 2014. *A brief overview of the potential environmental hazards of ionic liquids.* Ecotoxicology and Environmental Safety 99:1-12.

[3] Diallo, A. O., C. Len, A. B. Morgan, and G. Marlair. 2012. *Revisiting physico-chemical hazards of ionic liquids.* Separation and Purification Technology 97:228-234.

[4] Bado-Nilles, A., A.-O. Diallo, G. Marlair, P. Pandard, L. Chabot, A. Geffard, C. Len, J.-M. Porcher, and W. Sanchez. 2015. *Coupling of OECD standardized test and immunomarkers to select the most environmentally benign ionic liquids option - towards an innovative « safety by design » approach.* Journal of Hazardous Materials 283: 202-210.

Figure 2

Analyse en composantes principales représentant la répartition des conditions en fonction des paramètres immunitaires testés chez l'épinoche à trois épines. Le centre de la figure concerne essentiellement les faibles concentrations en liquides ioniques testés.