

## **\_Technologies durables**

### **\_Assurer le développement des liquides ioniques**

## **Rapport scientifique 2014-2015 de l'INERIS**

[15 décembre 2015]



## **L'INERIS contribue à l'approche « safety by design » dans le développement des liquides ioniques**

**Paris, 15 décembre 2015 – Les équipes pluridisciplinaires de l'INERIS étudient depuis la fin des années 2000 la sécurité des liquides ioniques, dans une démarche de « safety by design », afin de contribuer à la conception et à la mise en oeuvre de produits plus sûrs et moins polluants. En cohérence avec les exigences renforcées de maîtrise des risques imposées par les réglementations européennes, l'Institut mène des travaux depuis l'identification des dangers inhérents à ces composés chimiques jusqu'à l'évaluation de leurs effets à long terme sur l'environnement. Ces travaux soulignent la nécessité d'évaluer les propriétés dangereuses des liquides ioniques dès leur conception et de bien calibrer leur structure moléculaire (association anion-cation). Cette évaluation peut ainsi permettre de limiter les risques d'accident et les impacts sur les écosystèmes, mais aussi d'optimiser leurs performances en fonction des applications visées.**

Les liquides ioniques (ILs) représentent une famille de produits qui démontre des applications potentielles très nombreuses et variées. Pour autant, il n'y a pas encore de réel déploiement industriel à grande échelle, même si quelques unités de production commencent à synthétiser des quantités non négligeables. Le marché mondial actuel, difficile à estimer, se compterait en quelques centaines de millions d'euros. La démarche de l'INERIS s'inscrit donc dans une démarche d'aide à la conception sûre des produits et procédés "safety by design", à un stade suffisamment précoce, pour éviter des risques de rejets liés à un développement exponentiel de technologies insuffisamment éprouvées du point de vue de leur sécurité.

Depuis une quinzaine d'années, les industriels s'intéressent au potentiel de développement des ILs, sels fondus à bas point de fusion formés par l'association d'un cation et d'un anion. Ces composés, dont les propriétés physico-chimiques peuvent être mises au service des innovations technologiques, présentent comme principal avantage d'être ajustables « sur mesure », en fonction des usages que l'on veut en faire.

Les ILs offrent un intérêt pour de multiples applications en chimie, électrochimie et biotechnologie dans une perspective durable. Certains pourraient en effet répondre aux besoins d'une chimie plus durable, qui recommande de recourir à des solvants et auxiliaires moins polluants. Les ILs sont notamment utilisables dans le traitement de la biomasse, mais aussi dans le domaine du stockage électrochimique de l'énergie et dans la dépollution de traitement des effluents.

Avec la mise en oeuvre des règlements européens REACH et CLP, qui renforcent les exigences de sécurité vis-à-vis des substances chimiques, plusieurs équipes scientifiques ont toutefois pointé la nécessité d'approfondir les connaissances sur les propriétés physico-chimiques dangereuses (inflammabilité, explosibilité...), toxiques et écotoxiques des ILs.

### **La mise au point d'un modèle de combustibilité**

En collaboration avec l'UTC et l'ESCOM, l'INERIS a travaillé sur les propriétés de danger liées au phénomène de combustion, afin d'analyser plus finement la réputation d'inflammabilité des ILs. Les conclusions pointent l'importance de bien évaluer les propriétés des ILs dès la phase de conception pour « calibrer » leur potentiel énergétique. En effet, les travaux expérimentaux

L'Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques a pour mission de contribuer à la prévention des risques que les activités économiques font peser sur la santé, la sécurité des personnes et des biens, et sur l'environnement. Il mène des programmes de recherche visant à mieux comprendre les phénomènes susceptibles de conduire aux situations de risques ou d'atteintes à l'environnement et à la santé, et à développer sa capacité d'expertise en matière de prévention. Ses compétences scientifiques et techniques sont mises à la disposition des pouvoirs publics, des entreprises et des collectivités locales afin de les aider à prendre les décisions les plus appropriées à une amélioration de la sécurité environnementale. Créé en 1990, l'INERIS est un établissement public à caractère industriel et commercial, placé sous la tutelle du Ministère de l'Écologie, du Développement Durable et de l'Énergie. Il emploie 579 personnes, basées principalement à Verneuil-en-Halatte, dans l'Oise. Site Internet : [www.ineris.fr](http://www.ineris.fr)

effectués principalement sur des imidazoliums et des phosphoniums montrent que ces ILs manifestent une bonne résistance à l'inflammation, mais qu'un phénomène de combustion est observable dans tous les cas.

Parmi les autres enseignements, l'Institut constate qu'une analyse fine de l'association anion-cation peut permettre de réduire les risques. En effet, pour une même famille de cations, le choix de l'anion et la longueur de la chaîne alkylée jouent un rôle important dans la maîtrise du risque incendie et du risque de dégagement d'émissions toxiques.

Par ailleurs, il apparaît nécessaire d'évaluer chaque liquide au cas par cas, y compris dans une même famille. Quelques cas de liquides très réactifs ont été observés, même si la puissance de feu des ILs est globalement plus modérée que celles des feux d'hydrocarbures ou de solvants organiques.

Enfin la libération de chaleur indique un comportement plus proche d'un feu de solide que d'un feu de liquide. Ce constat suggère que l'utilisation de la mesure du point d'éclair comme l'un des tests réglementaires standard pour déterminer l'inflammabilité n'est pas forcément pertinente dans le cas des ILs.

A l'occasion de ces travaux, l'INERIS a développé un modèle prédictif pour estimer la chaleur de combustion à partir de la structure élémentaire d'un IL. Ce modèle, qui s'appuie sur les méthodes mathématiques QSPR (*Quantitative Structure-Property Relationship*), est conforme aux exigences posées par l'OCDE dans le cadre du règlement REACH.

### **Impact sur les écosystèmes : une forte influence de la structure des ILs confirmée**

L'INERIS étudie les propriétés écotoxiques des ILs, afin d'aider au développement d'ILs dont l'impact à court et à long terme sur les écosystèmes (faune et flore) soit limité. Deux séries de tests sur des imidazoliums et des phosphoniums, ont été conduites : toxicité aiguë des ILs sur la mobilité d'un petit crustacé d'eau douce, la daphnie (*Daphnia magna*) ; analyse de l'impact des ILs sur les fonctions de défense immunitaires d'un poisson commun des rivières françaises, l'épinoche à trois épines (*Gasterosteus aculeatus*).

Les premières conclusions confirment que, quel que soit le type d'espèces et sa position dans la chaîne alimentaire, les ILs peuvent avoir un impact avéré sur les écosystèmes aquatiques. La sélection du cation, puis le choix de l'anion sont déterminants pour réduire l'impact sur les écosystèmes, en vue de se conformer aux exigences du règlement européen REACH. En effet, la nature du cation et la longueur de la chaîne alkylée semblent jouer un rôle non négligeable dans le degré de toxicité plus ou moins fort d'un IL. Par ailleurs, au sein d'une même famille d'ILs, des variations dans les effets biologiques se manifestent en fonction du type d'anion.

### **Les ILs dans le bioraffinage et le stockage de l'énergie : un potentiel prometteur**

Les travaux conduits par l'INERIS sur les propriétés inflammables des ILs ont été poursuivis sur des ILs biosourcés étudiés, dans le cadre d'un projet de la SAS PIVERT sur le développement d'imidazoliums dérivés d'acide gras végétal. Les conclusions indiquent que les ILs biosourcés, comparés aux ILs classiques, n'augmentent pas significativement le risque thermique.

Dans le cadre d'un autre projet de recherche sur le bioraffinage, le projet ECORBIO, l'INERIS a étudié la corrosivité des ILs, en collaboration avec le CETIM, l'UTC, l'ESCOM, l'UPJV, Maguin et le LEREM. Les conclusions préliminaires des essais confirment que la structure chimique des ILs a une forte influence sur leurs propriétés corrosives. Plus la chaîne alkylée du cation est courte, plus la capacité des ILs à engendrer un phénomène de corrosion est forte. En outre, la présence d'eau peut faire varier considérablement le potentiel corrosif des ILs.

L'Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques a pour mission de contribuer à la prévention des risques que les activités économiques font peser sur la santé, la sécurité des personnes et des biens, et sur l'environnement. Il mène des programmes de recherche visant à mieux comprendre les phénomènes susceptibles de conduire aux situations de risques ou d'atteintes à l'environnement et à la santé, et à développer sa capacité d'expertise en matière de prévention. Ses compétences scientifiques et techniques sont mises à la disposition des pouvoirs publics, des entreprises et des collectivités locales afin de les aider à prendre les décisions les plus appropriées à une amélioration de la sécurité environnementale. Créé en 1990, l'INERIS est un établissement public à caractère industriel et commercial, placé sous la tutelle du Ministère de l'Écologie, du Développement Durable et de l'Énergie. Il emploie 579 personnes, basées principalement à Verneuil-en-Halatte, dans l'Oise. Site Internet : [www.ineris.fr](http://www.ineris.fr)

L'interaction avec l'eau présente donc un potentiel fort puisque l'utilisation des ILs en milieu aqueux est une manière de réduire potentiellement leur coût d'utilisation.

L'INERIS étudie, en collaboration notamment avec l'Université de Lyon, le CEA et l'UTC l'intérêt de l'utilisation des ILs comme électrolytes pour les batteries lithium-ion. Les imidazoliums et des pyrrolidiniums étudiés se révèlent stables jusqu'à 300°C et sont très faiblement combustibles, notamment les imidazoliums. Même lorsque la combustion est amorcée, le dégagement calorifique est nettement moindre que dans le cas des électrolytes conventionnelles. En revanche, on constate la formation d'émissions toxiques lors du processus de décomposition thermique : le couplage d'un anion d'une autre nature que l'anion fluoré permettrait de réduire le risque.

# Accompagner la chimie verte dans le cadre du règlement REACH

Depuis la fin des années 2000, l'INERIS travaille sur la sécurité des liquides ioniques (ILs). Les ILs sont des sels fondus à bas point de fusion classés comme sous-catégorie de la famille des sels d'onium. Le premier d'entre eux, le nitrate d'éthyl ammonium, est synthétisé en 1914 par Paul von Walden ; le plus ancien brevet d'une application industrielle des ILs est déposé aux Etats-Unis en 1934.

Depuis une quinzaine d'années, les industriels et la communauté scientifique s'intéressent à nouveau à ces produits chimiques, dont les propriétés peuvent être mises au service des innovations technologiques. Le principal avantage des ILs réside dans la possibilité d'ajuster « sur mesure » leurs propriétés physico-chimiques, en fonction des usages que l'on veut en faire. Les ILs offrent un potentiel de développement important, à la condition que les coûts de production actuels diminuent. Le nombre de publications scientifiques par an sur le sujet a ainsi augmenté d'environ 400 en 2002 à plus de 10 000 en 2012 (source : ISI Web of Knowledge).

## Quel lien entre liquides ioniques et technologies durables ?

Les ILs présentent un intérêt pour de multiples applications en chimie, électrochimie et biotechnologie : analyses, procédés de traitement (séparation-extraction), ingénierie des fluides, additifs pour polymères, revêtements, traitement des métaux, procédés de synthèse et de catalyse... Ces produits chimiques sont en particulier prometteurs dans le domaine des technologies durables.

Certains ILs pourraient en effet répondre aux besoins d'une chimie plus durable, qui recommande de recourir à des solvants et auxiliaires moins polluants. Une des principales caractéristiques physico-chimiques de cette famille de produits est sa très faible volatilité<sup>1</sup>, ce qui limite les risques de dispersion dans l'environnement, d'où le surnom de « solvants verts » parfois donné aux ILs.

## Les domaines d'application des ILs dans la chimie durable

Les ILs sont utilisables dans les procédés de bioraffinage, tant pour le développement de la chimie végétale que dans la production de biocarburant. Ils permettent le pré-traitement de la biomasse ligno-cellulosique (séparation cellulose-hémicellulose-lignine), la transformation de la cellulose (glucose, pulpe de papier...), la production de saccharides, la séparation-extraction de sous-produits comme les biocarburants (éthanol, butanol...).

Les ILs ont également révélé leur utilité pour relever d'autres défis en lien avec la transition énergétique. En effet, ces produits ont un rôle à jouer dans la synthèse de matériaux pour le stockage électrochimique de l'énergie : batteries électriques et supercapacités. Dans le cas des batteries Lithium-Ion, les ILs sont étudiés comme électrolytes et comme réactifs dans la synthèse de matériaux pour les électrodes (anode et cathode).

D'autres applications émergent, par exemple dans le domaine des nanotechnologies où les ILs servent à la production de nanoparticules et de nanorevêtements.

## Les 12 principes de la chimie verte

L'Environmental Protection Agency (EPA) américaine a posé en 1991 que la *chimie verte* ou *chimie durable* a pour but de concevoir des produits et des procédés chimiques permettant de réduire ou d'éliminer l'utilisation et la synthèse de substances dangereuses.

Cette définition a été précisée en 1998 par les chercheurs Paul Anastas et John Charles Warner à travers l'énoncé de 12 principes.

- Prévention des déchets
- Economie d'atomes de sorte que le produit final contient tous les matériaux incorporés au processus
- Conception de méthodes de synthèse moins dangereuses
- Conception de produits chimiques plus sûrs
- Recours à des solvants et auxiliaires moins polluants
- Recherche du rendement énergétique
- Utilisation de ressources renouvelables
- Réduction du nombre de produits dérivés
- Recours aux agents catalytiques
- Conception de produits en vue de leur dégradation
- Observation en temps réel pour prévenir la pollution
- Choix des substances et de leur état dans l'optique de prévenir les accidents

*La chimie du végétal et du raffinage dans sa version moderne, cherche à s'inscrire dans la chimie verte en ce qu'elle a recours à l'utilisation des ressources végétales renouvelables à la place de ressources fossiles.*

<sup>1</sup> Plus précisément, les liquides ioniques ont une très faible *pression (ou tension) de vapeur saturante* ( $P_{\text{sat}}$ ). Cette caractéristique physico-chimique désigne le niveau de pression auquel la phase gazeuse d'une substance est en équilibre avec sa phase liquide ou solide. La  $P_{\text{sat}}$  dépend de la température. Si le niveau de pression de la substance augmente et se trouve supérieur à la  $P_{\text{sat}}$ , s'opère un changement d'état de la phase gazeuse vers la phase liquide ou solide (liquéfaction ou condensation). Si le niveau de pression diminue et se trouve inférieur à la  $P_{\text{sat}}$ , la substance passe de la phase liquide ou solide à la phase gazeuse (vaporisation).

## Les enjeux de sécurité liés au règlement REACH

Depuis le milieu des années 2000, les règlements européens REACH et CLP<sup>2</sup> renforcent les exigences de sécurité vis-à-vis des substances chimiques.

La procédure d'enregistrement du règlement REACH nécessite de produire des données sur les risques, pour la santé humaine, les biens matériels et l'environnement, qui pourraient être générés par les substances et mélanges chimiques. Le règlement CLP, intégré dans les procédures du règlement REACH, modifie la classification des dangers des substances en améliorant la définition des classes de danger toxiques et écotoxiques et en affinant les classes de dangers physiques. Dans ce contexte qui renforce la nécessité d'évaluer précisément les risques, la question de la sécurité des ILs se pose si ces produits chimiques sont amenés à se développer largement.

Au plan des risques, peu d'études ont été réalisées avant le milieu des années 2000. Les ILs étant faiblement volatiles, les risques de toxicité par inhalation sont considérés comme limités. Les ILs sont également réputés faiblement inflammables et disposant d'une bonne stabilité thermique, chimique et électrochimique. Compte tenu du caractère ajustable de ces produits, plusieurs équipes scientifiques ont pointé, à partir de 2006, la nécessité d'approfondir les connaissances sur leurs propriétés physico-chimiques dangereuses (inflammabilité, explosibilité...). Par ailleurs, des études plus globales sur la toxicité et l'écotoxicité ont commencé à mettre en évidence des effets potentiels, en lien avec la structure moléculaire de ces substances.

L'étude de la sécurité des ILs est en cohérence avec la mission de l'INERIS d'accompagner le développement des technologies durables. Les compétences pluridisciplinaires de l'INERIS dans le domaine de la chimie des procédés et en écotoxicologie peuvent contribuer, dans une démarche de « safety by design », à la conception de ILs plus sûrs et moins polluants pour l'environnement.

## Le règlement REACH

Le règlement REACH, entré en vigueur le 1<sup>er</sup> juin 2007, crée une nouvelle procédure instituant l'enregistrement, l'évaluation, l'autorisation et la restriction des substances chimiques, sur le territoire de l'Union Européenne. REACH « repose sur le principe qu'il incombe aux fabricants, aux importateurs et aux utilisateurs en aval de veiller à fabriquer, mettre sur le marché, ou utiliser des substances qui n'ont pas d'effets nocifs pour la santé humaine ou l'environnement ». A terme, le règlement favorise une politique d'innovation et de substitution des substances les plus dangereuses.

Les industriels sont tenus d'évaluer les propriétés physicochimiques, toxicologiques et écotoxicologiques de leurs substances. Concernant les dangers pour la santé, le rapport de sécurité chimique doit renseigner sur : la toxicocinétique, la toxicité aiguë, l'irritation (œil, peau, voies respiratoires), la corrosivité, la sensibilisation (peau, système respiratoire), la toxicité par administration répétée, la mutagénicité, la carcinogénicité, la toxicité pour la reproduction, les effets sur la fertilité, la toxicité pour le développement. Il doit contenir des données sur les dangers pour le milieu aquatique (y compris les sédiments), le milieu terrestre, le milieu atmosphérique. Dans le cadre des caractéristiques physico-chimiques, l'inflammabilité, l'explosibilité et le pouvoir oxydant doivent être évalués.

## Le règlement CLP

Le règlement CLP, entré en vigueur le 1<sup>er</sup> décembre 2010, définit les règles de classification, d'emballage et d'étiquetage des produits chimiques en Europe. Ce nouveau système met en œuvre les recommandations internationales du Système Général Harmonisé (SGH). Il concerne toutes les entreprises qui, dans l'Union Européenne, fabriquent, importent ou distribuent des produits chimiques.

Le règlement comprend 10 classes de danger pour la santé humaine, dont les définitions tiennent compte du progrès des connaissances en toxicologie. Concernant les dangers pour l'environnement regroupés au sein d'une seule classe, les dangers à court et à long terme sont plus nettement différenciés qu'auparavant. Le règlement comporte 16 classes de dangers physiques contre 5 dans l'ancien système. Ces classes sont proches de celles utilisées par la réglementation sur le transport des matières dangereuses (TMD), déjà régie par un système international unifié.

---

<sup>2</sup> REACH : **R**egistration, **E**valuation, **A**uthorisation and **R**estriction of **C**hemical substances : règlement du Parlement Européen et du Conseil n°1907/2006 du 18 décembre 2006, concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances. CLP : **C**lassification, **L**abelling and **P**ackaging : Règlement CE n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges.

# Mettre au point des méthodes pour évaluer les propriétés inflammables des liquides ioniques

L'INERIS met en œuvre une démarche en trois temps pour évaluer les risques liés aux propriétés de danger physico-chimiques des liquides ioniques (ILs). Il s'agit d'identifier les dangers en lien avec le contexte réglementaire, puis de procéder à une étude plus approfondie des dangers en laboratoire, avant de conduire une évaluation des risques en fonction du contexte d'utilisation.

## Pourquoi étudier l'inflammabilité et la stabilité thermique ?

Les propriétés de danger étudiées par l'INERIS sont liées au phénomène de combustion. En effet, la réputation d'inflammabilité et de stabilité thermique des ILs, acquise en milieu académique et industriel, n'est pas à ce jour corrélée à la définition conventionnelle de ces risques.

Ainsi la notion d'inflammabilité n'existe pas dans les règlements européens REACH et CLP, ni dans les normes incendie européennes et internationales. L'analyse des classes de danger physiques CLP montre que 6 classes sur 16 n'ont aucune pertinence pour évaluer les ILs ; pour les 10 autres, la question de leur applicabilité aux ILs n'est pas tranchée<sup>3</sup>.

La notion de stabilité thermique n'est pas définie en tant que telle dans les textes réglementaires et n'a de sens qu'en fonction de l'usage futur qui sera fait de la substance. En outre, elle nécessite parfois d'être interprétée en corrélation avec d'autres critères, comme la stabilité chimique.

## Un outil prédictif pour évaluer le risque thermique

Les travaux menés à l'INERIS ont démarré dans le cadre d'une thèse de doctorat en collaboration avec l'Université de Technologie de Compiègne (UTC) et l'Ecole Supérieure de Chimie Organique et Minérale (ESCOM).

L'Institut a développé une méthode d'estimation de la chaleur de combustion, qui permet d'obtenir un premier indicateur des potentiels de danger d'incendie que peuvent présenter les ILs. Cette méthode s'appuie sur un modèle mathématique prédictif fondé sur le principe des modèles QSPR (*Quantitative Structure-Property Relationship*). Ce type de modèle consiste à relier la propriété d'une substance à sa structure moléculaire.

L'Institut a constitué une base de données de 50 ILs de 8 familles différentes et analysé 18 modèles existants, dont cinq ont présenté de bonnes performances. A partir de ces éléments, un modèle a été développé permettant de mettre en corrélation le Pouvoir Calorifique Supérieur (PCS) des liquides ioniques avec leur composition élémentaire.

Les résultats des calculs de ce modèle ont ensuite été comparés aux données de la littérature obtenues expérimentalement et à des mesures de pouvoir calorifique réalisées par l'INERIS à la bombe calorimétrique sur des phosphoniums. Il en résulte que le modèle, construit pour être conforme aux exigences posées par l'OCDE dans le cadre du règlement REACH, présente une grande fiabilité (seulement 3% de dérives par rapport aux résultats expérimentaux et un fort degré de corrélation, i.e. > 0,99).

## L'inflammabilité des ILs, des propriétés à étudier dès la conception

Le modèle a montré que la combustibilité théorique des ILs pouvait varier dans des proportions importantes, de produits presque incombustibles (quelques MJ/kg) à des produits ayant des niveaux de combustibilité proches des matières plastiques ou de certains hydrocarbures (35 MJ/kg ou plus).

### Les ILs : définition

Les liquides ioniques sont des sels fondus dont le point de fusion est inférieur à 100°C. Ces composés chimiques sont formés par l'association d'un cation et d'un anion (comme tous les sels d'onium), dont l'un des deux au moins est organique. C'est le choix de l'anion et du cation qui rend les propriétés des ILs ajustables.

Cette définition communément admise ne rend pas compte de toutes les spécificités des ILs. Les liquides ioniques se distinguent des électrolytes en ce qu'ils sont uniquement constitués d'ions ; ils sont plus structurés que les solvants classiques. Ils sont généralement composés d'un cation organique volumineux associé à un anion organique ou inorganique ; les ions sont asymétriques. Les ILs restent liquides sur une large plage de température (> 300 ou 400°C). Ils peuvent être hydrophobes ou hydrophiles et leur viscosité est assez forte. Ils ont souvent une bonne conductivité électrique (entre 3 et 7 mS/cm). Leur stabilité électrochimique est large (4 à 5V). Les interactions d'énergie entre anion et cation sont faibles.

Les familles de cations utilisées sont centrées sur l'azote, le phosphore et le soufre. On a surtout recours aux ammoniums, phosphoniums, sulfoniums, pyrrolidiniums, imidazoliums (les plus étudiés), triazoliums, pyridiniums. Le choix des anions est beaucoup plus vaste.

On compte plusieurs centaines de variantes de liquides ioniques synthétisés (au moyen d'une quinzaine de cations et d'une vingtaine d'anions), dont 100 à 150 disponibles sur le marché. Les combinaisons anion/cation sont très nombreuses, estimées environ à un trillion (10<sup>18</sup>) de possibilités.

En dépit de leur dénomination, les liquides ioniques sont parfois à l'état solide, notamment dans des conditions de transport et de stockage. Certains sont également liquides à température ambiante (< 25°C) (*Room Temperature Ionic Liquids*). Les ILs sont dits « à tâche spécifique » (*Task-Specific Ionic Liquids*) lorsque l'utilisation d'un liquide ionique est liée à une fonction chimique spécialement greffée sur ce liquide. Les ILs sont « supportés » (*Supported Ionic Liquids*) lorsque les liquides ioniques sont chimiquement ou physiquement greffés sur un support membranaire ou silice. Les liquides ioniques peuvent enfin être fabriqués à partir de matériaux biosourcés, grâce à la nature des anions choisis.

<sup>3</sup> Explosibles ; liquides inflammables ; matières solides inflammables ; substances et mélanges autoréactifs (autoinflammation) ; liquides pyrophoriques (inflammation au contact de l'air) ; substances et mélanges auto-échauffants ; substances et mélanges qui, au contact de l'eau, dégagent des gaz inflammables ; liquides comburants ; matières solides comburantes ; substances ou mélanges corrosifs pour les métaux.



Afin d'approfondir ces observations, une première série d'essais a été réalisée sur des ILs de la famille des imidazoliums (cation à base d'azote) et des phosphoniums (cation à base de phosphore). Ces essais, destinés à évaluer le comportement au feu de ces ILs, ont été réalisés à l'échelle du milligramme au calorimètre de combustion PCFC (*Pyrolysis Combustion Flow Calorimeter*) puis à une échelle plus grande au moyen d'un calorimètre FPA (*Fire Propagation Apparatus*). Des tests complémentaires d'analyse thermique par ATD-ATG ont évalué la stabilité thermique de ces mêmes liquides.

L'étude expérimentale conclut à la nécessité de ne pas négliger l'évaluation des propriétés d'inflammabilité des ILs dès leur conception et selon l'utilisation visée. L'enjeu de « calibrage » de ces propriétés est d'autant plus fort que plusieurs applications des ILs s'intéressent à leur potentiel énergétique.

- La plupart des ILs présentent une bonne résistance à l'inflammation, mais un phénomène de combustion avec flamme est observable dans tous les cas, parfois avec la formation de résidus carbonés plus ou moins importants. Chez certains ILs, ce phénomène est même facilement auto-entretenu dans de bonnes conditions de ventilation. Dans la plupart des cas, on constate une phase de décomposition thermique et il est observé un dégagement de fumées, dont la composition est très variable selon les ILs. La chaleur totale dégagée varie du simple au triple pour les imidazoliums et de l'ordre de 1 à 1,5 pour les phosphoniums ; les rendements de combustion sont très variables selon les liquides, entre 65 et 90%.
- Une analyse fine de l'association anion-cation peut permettre de réduire les risques. Pour une même famille de cations, le choix de l'anion joue un rôle important dans la maîtrise du débit calorifique et du risque de dégagement d'émissions toxiques. La longueur de la chaîne alkylée<sup>4</sup> a aussi une influence sur le débit calorifique (favorisé par les molécules carbone).
- Il apparaît nécessaire d'évaluer chaque liquide au cas par cas, y compris dans une même famille. La puissance de feu des ILs est globalement plus modérée que celles des feux d'hydrocarbures ou de solvants organiques. Quelques cas particuliers ont toutefois été observés, avec des liquides très réactifs ayant dégagé une puissance thermique deux fois plus forte que les feux de nappe d'hydrocarbures.
- La libération de chaleur se déroule selon un comportement propre à chaque IL et indique un comportement plus proche d'un feu de solide que d'un feu de liquide. En effet, l'inflammabilité est liée à la phase de décomposition (comme dans le cas des polymères) et non à l'inflammation de la phase vapeur des ILs en mélange avec de l'air (comme pour les feux de liquides classiques). Ce constat suggère que l'utilisation de la mesure du point d'éclair<sup>5</sup> comme l'un des tests réglementaires standard pour déterminer l'inflammabilité n'est pas forcément pertinente dans le cas des ILs.
- La stabilité thermique à court terme des ILs étudiés est très variable en fonction de leur structure chimique. L'étude confirme qu'une attention particulière doit être apportée au protocole d'évaluation, qui nécessite d'être élaboré en fonction de l'application visée et des performances attendues du produit.
- Le calorimètre FPA s'est avéré un outil expérimental particulièrement efficace pour évaluer les potentiels de danger des ILs, car il permet d'étudier plusieurs caractéristiques du comportement au feu (inflammabilité, combustibilité, débit calorifique, potentiel d'émissions toxiques), dans des conditions plus proches de conditions réelles d'incendie.

## QSPR, mode d'emploi

Les méthodes QSPR font partie des méthodes dites de modélisation moléculaire, pouvant s'appuyer, comme dans les travaux de l'INERIS, sur des outils de chimie quantique.

Ces méthodes consistent à relier de manière quantitative la propriété ou l'effet d'une substance, observé expérimentalement, à sa structure moléculaire. Très utilisé en toxicologie sous le nom de QSAR pour modéliser le rapport structure-effet, ce type de méthodes est encore peu répandu en physico-chimie pour modéliser le rapport structure-propriété.

Ces modèles nécessitent, à partir de bases de données, de décrire la structure de la molécule au moyen de *descripteurs* de différente nature : constitutionnels (nombre d'atomes, de groupements), géométriques (angles de la molécule, distance entre les atomes...), topologiques (connectivité entre les atomes), quantiques (charge atomique, caractère électrophile, réactivité).

Le lien entre la propriété à l'échelle macroscopique et les descripteurs est établi par une équation mathématique.

<sup>4</sup> Au sein des composés chimiques organiques, les chaînes alkylées sont des chaînes de molécules hydrocarbonées, dérivées d'hydrocarbures saturés (dits alcanes), qui ont perdu un atome d'hydrogène.

<sup>5</sup> Le point d'éclair désigne la température la plus basse à laquelle un liquide dégage des vapeurs en quantité telle qu'il en résulte la formation d'un mélange vapeur/air inflammable. La mesure du point d'éclair est l'une des caractéristiques à renseigner lors de l'évaluation des propriétés physico-chimiques dangereuses des substances dans le cadre du règlement REACh.

# Maîtriser l'impact des liquides ioniques sur les écosystèmes aquatiques

Outre les propriétés physico-chimiques dangereuses des liquides ioniques (ILs), l'INERIS étudie leurs propriétés écotoxiques, afin d'aider au développement d'ILs dont l'impact sur les écosystèmes (faune et flore) soit limité. Ces travaux portent sur des imidazoliums et des phosphoniums classiques et biosourcés.

## Liquides ioniques : quel impact environnemental ?

La recherche sur les ILs ne s'est concentrée que récemment sur les risques potentiels des ILs pour l'environnement. En effet, certaines propriétés d'intérêt de ces composés (solubilité, stabilité chimique...) pourraient favoriser la contamination des milieux aquatiques via les effluents d'activité industrielle ou par le biais d'une dispersion accidentelle. De premiers travaux sur les effets ont pointé la pertinence d'étudier en particulier l'impact sur le système immunitaire des espèces aquatiques.

Par ailleurs, d'autres travaux ont montré que ces effets écotoxiques étaient très dépendants de la structure chimique des ILs : cela suggère la possibilité d'intégrer les préoccupations environnementales dès la conception du produit, afin de créer des ILs dont les propriétés engendrent le moins de risques pour les écosystèmes.

L'approche de l'INERIS vise à acquérir des connaissances sur les mécanismes d'action des ILs sur les organismes aquatiques. Mais il s'agit aussi pour l'Institut de développer une méthodologie d'évaluation des risques écotoxiques qui soit utilisable dans un cadre réglementaire global, à la fois dans une perspective de prévention des risques lors de la conception du produit, pour limiter son impact, et dans une optique de surveillance, afin de préserver la qualité des milieux lors de son utilisation.

## Deux séries d'essais pour évaluer les effets à court et long terme

Les effets à court terme des ILs sur les organismes aquatiques ont été caractérisés par le biais de tests réglementaires utilisables pour l'évaluation *a priori* de l'écotoxicité des substances. Le test OCDE 202 dit « essai d'immobilisation immédiate *Daphnia* sp. » porte sur les effets de toxicité aiguë des substances chimiques sur la mobilité d'un petit crustacé d'eau douce, la daphnie (*Daphnia magna*). Cet essai a été conduit dans le respect des lignes directrices OCDE : les daphnies sont exposées à chaque IL, à des concentrations différentes, pendant une période de 48h. Le degré de mobilité est enregistré à 24h et 48h puis comparé à des valeurs de référence.

Les effets à plus long terme ont été étudiés grâce à des tests de surveillance des milieux aquatiques. Ils sont fondés sur l'analyse de l'impact des ILs sur les fonctions de défense d'un organisme aquatique modèle, l'épinoche à trois épines (*Gasterosteus aculeatus*), poisson de petite taille communément rencontré dans les rivières françaises et européennes. L'essai consiste à exposer des cellules immunitaires d'épinoche mises en solution à des ILs, à plusieurs niveaux de concentration. Les paramètres évalués incluent le nombre et la répartition des leucocytes<sup>6</sup>, la mortalité cellulaire, l'activation de la flambée oxydative<sup>7</sup>, l'intégrité de la membrane lysosomale<sup>8</sup> et l'activité de phagocytose<sup>9</sup>.

<sup>6</sup> Les leucocytes, appelés communément globules blancs, sont des cellules immunitaires de l'organisme réparties en trois classes : granulocytes ou polynucléaires (séparés en trois types : neutrophiles, éosinophiles et basophiles) ; monocytes ou macrophages ; lymphocytes.

<sup>7</sup> L'activation de la flambée oxydative est le processus d'oxydation par lequel les cellules produisent des dérivés réactifs oxygénés (Reactive Oxygen Species) capables d'éliminer les molécules extérieures absorbées. Les ROS sont des espèces chimiques de type ions, peroxydes ou radicaux libres.

<sup>8</sup> Le lysosome est une structure sphérique présente dans le cytoplasme (milieu correspondant à l'intérieur de la cellule). Délimité par une membrane lipidique, le lysosome a pour fonction de digérer, grâce à une action enzymatique, les molécules provenant de l'extérieur (agents nutritifs comme agents pathogènes).

## L'impact environnemental des polluants à l'INERIS

L'INERIS mobilise ses compétences en chimie (mesure, caractérisation...), en évaluation de risque et en écotoxicologie (impact sur les fonctions biologiques des organismes vivants) dans le cadre de la mise en œuvre de la Directive Cadre sur l'Eau et des réglementations nationales qui en découlent, principalement sur la question des micropolluants et des polluants émergents.

L'Institut dispose d'une large expertise dans le domaine de la mesure et de caractérisation de la pollution chimique (méthodes d'analyses, d'exploitation et de traitement de données) ; dans l'évaluation des risques toxiques pour les écosystèmes (étude des mécanismes d'effets, mise au point d'outils d'évaluation) ; dans la mise en œuvre de stratégie de réduction des pollutions.

L'Institut s'est vu accorder la responsabilité du Service National d'Assistance sur les aspects réglementaires et techniques du règlement REACH et du règlement CLP. Les experts de l'INERIS participent au développement d'une expertise française en toxicologie-écotoxicologie au niveau international, en intervenant auprès de l'ECHA, des industriels européens et des structures mixtes publiques-privées.

## Les bioessais d'écotoxicité

Les bioessais sont des tests de laboratoire qui mesurent, dans des conditions expérimentales précises, la concentration de toxique et la durée d'exposition nécessaires pour entraîner un effet déterminé sur un organisme vivant. Ce sont des tests de référence à la fois dans le cadre du règlement REACH et de la Directive Cadre sur l'Eau.

Ces tests portent sur la toxicité aiguë et chronique : la toxicité aiguë s'exprime en Concentration Efficace 50 (CE50), concentration pour laquelle des effets sont observés pour 50% des individus testés. La toxicité chronique se calcule en concentration sans effet observé (No Observed Effect Concentration) et en concentration la plus basse entraînant un effet (Lowest Observed Effect Concentration).

Les bioessais doivent être représentatifs des différents niveaux du réseau trophique d'un écosystème : producteurs primaires (végétaux), consommateurs primaires (animaux herbivores), consommateurs secondaires (animaux carnivores), décomposeurs (micro-organismes, invertébrés).

### **Une forte influence de la structure moléculaire des ILs confirmée**

Les premières conclusions confirment que, quel que soit le type d'espèces et sa position dans le niveau trophique, les ILs ont un impact avéré sur les écosystèmes aquatiques. Les deux types d'essais soulignent une nette distinction entre les deux familles de ILs étudiées, à la fois en termes de toxicité et d'activité biologique.

Les phosphoniums produisent un effet plus marqué sur les lymphocytes tandis que les imidazoliums diminuent plus particulièrement les macrophages et les granulocytes. La répartition des classes de leucocytes est plus fortement modifiée par l'action des phosphoniums. Les imidazoliums, en revanche, diminuent plus nettement que les phosphoniums la phagocytose et l'intégrité de la membrane lysosomale. Un effet potentiel des ILs sur l'activation de la flambée oxydative n'a pu être clairement observé.

Les premiers éléments d'interprétation des résultats indiquent que la sélection du cation, puis le choix de l'anion sont déterminants pour réduire l'impact sur les écosystèmes en vue de se conformer aux exigences du règlement européen REACH.

- Il semble que le degré de toxicité soit fonction du caractère lipophile d'un IL : l'affinité avec des corps gras engendrerait un effet plus toxique que d'autres caractéristiques des ILs. Ce premier constat est suggéré par l'analyse de la mortalité cellulaire. Celle-ci est principalement induite par un processus de nécrose, ce qui suggérerait un effet sur les membranes des leucocytes. Cet effet cytotoxique serait provoqué par l'incorporation des ILs dans les membranes bicouches phospholipidiques.
- Une plus forte toxicité est observée chez les phosphoniums, comparé aux imidazoliums. Ce second constat confirme que la nature du cation et la longueur de la chaîne alkylée jouent également un rôle non négligeable dans le degré de toxicité plus ou moins fort d'un IL.
- Un troisième constat pose qu'au sein d'une même famille d'ILs, des variations dans les effets biologiques se manifestent en fonction du type d'anion. Un cation donné peut ainsi produire un même effet (mortalité cellulaire significative par exemple) à des niveaux de concentration très différents (variation d'un facteur 10), selon l'anion qui lui est associé.

---

<sup>9</sup> La phagocytose est le mécanisme de défense par lequel certaines catégories de leucocytes ingèrent et détruisent les particules étrangères telles que des bactéries, des débris cellulaires, des poussières.

# Etudier la sécurité des liquides ioniques dans le bioraffinage et le stockage de l'énergie

Depuis plusieurs années, l'INERIS a mis son expertise des phénomènes dangereux liés à l'utilisation des substances chimiques (incendie, explosion, dispersion toxique) au service de la sécurité des nouvelles énergies (hydrogène, batteries électriques, biocarburants...). L'Institut a également pour mission d'accompagner les industriels sur la maîtrise de leurs rejets polluants dans l'environnement. Ses équipes ont ainsi été impliquées très tôt dans la maîtrise des risques liés à la filière bioraffinage et sur la sécurité du stockage de l'énergie.

## Bioraffinerie : les propriétés dangereuses des ILs biosourcés

Les premiers travaux conduits par l'INERIS et ses partenaires sur les propriétés inflammables des ILs ont été poursuivis sur des ILs biosourcés, dans le cadre d'un projet de la SAS PIVERT (programme GENESYS) sur le développement d'imidazoliums dérivés d'acide gras végétal (acide folique).

Les premières conclusions de l'INERIS, de l'UTC et de l'ESCOM indiquent que les ILs biosourcés, comparés aux ILs classiques, n'augmentent pas significativement le risque thermique. Les ILs biosourcés font preuve d'une très bonne résistance au feu, malgré la longueur de la chaîne alkylée, et ne produisent pratiquement pas de résidus. Une fois enflammé, chaque liquide a cependant un comportement qui lui est propre. Les ILs biosourcés adoptent le même profil que les ILs non biosourcés en matière de rendements de combustion, de puissance de feu ou d'émissions de fumées.

Dans le cadre du projet de recherche ECORBIO, l'INERIS a étudié une autre propriété dangereuse des ILs, la corrosivité, en partenariat avec l'UTC, l'ESCOM, le Centre technique des industries mécaniques (CETIM), l'Université de Picardie Jules Verne (UPJV), Maguin et le Laboratoire d'Etudes et de Recherches des Emballages Métalliques (LEREM).

Les conclusions préliminaires des essais de corrosion accélérée confirment que la structure chimique des ILs a une forte influence sur leurs propriétés corrosives. Plus la chaîne alkylée du cation est courte, plus la capacité des ILs à engendrer un phénomène de corrosion est forte. En outre, la présence d'eau peut faire varier considérablement le potentiel corrosif des ILs.

## Le recours aux ILs dans le stockage de l'énergie

L'INERIS a étudié l'intérêt de l'utilisation des ILs comme électrolytes pour les batteries lithium-ion. Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec l'Université de Lyon (UMR CNRS 5265), le CEA (Laboratoire d'Innovation pour les Technologies des Energies Nouvelles) et l'UTC.

Les ILs sont des composés substituables aux mélanges de carbonates utilisés dans les électrolytes<sup>10</sup> pour conserver la solubilité du sel de lithium. Ces mélanges sont en effet volatils et inflammables, et de fait susceptibles de créer des risques d'incendie ou d'explosion. La stabilité thermique et le comportement au feu d'ILs de type imidazoliums et pyrrolidiniums (combinés à un anion fluoré) ont donc été étudiés.

Ces ILs se révèlent stables jusqu'à 300°C, soit une différence de 200°C avec les carbonates. Ils sont très faiblement combustibles, notamment les imidazoliums qui offrent une bonne résistance à l'inflammation (5 mn contre 30 s pour les carbonates). Une fois la combustion amorcée, ils dégagent deux fois moins de chaleur. En revanche, on constate la formation d'émissions toxiques (dues à l'anion) et inflammables (dues au cation) lors de la décomposition thermique : le couplage d'un anion d'une autre nature permettrait de réduire le risque.

<sup>10</sup> L'électrolyte est une solution conductrice ionique qui imbibé l'isolant électrique séparant l'électrode positive de l'électrode négative d'une batterie. L'électrolyte permet la migration des ions lithium d'une électrode à l'autre, C'est cette alternance de charge-décharge appelée cyclage électrochimique qui permet le stockage de l'électricité;

## La SAS PIVERT

LA SAS PIVERT, a été créée en 2012 dans le cadre du programme « Investissement d'Avenir ». A l'interface de la recherche et de l'industrialisation, cette société par actions simplifiée a pour mission de valoriser les technologies innovantes.

Afin de développer une filière française compétitive dans la chimie du végétal, la SAS PIVERT s'appuie sur quatre axes : le programme de recherche GENESYS dont les appels à projets annuels sont lancés auprès d'un Consortium Académique ; le BIOGIS Center, plateforme technologique qui regroupe des équipements pilotes à l'échelle industrielle ; le montage de projets de maturation en collaboration avec des industriels pour valoriser les résultats du programme GENESYS ; le soutien à la mise en place de formations pour développer de nouvelles compétences.

La SAS PIVERT a reçu le soutien financier de l'Etat, de l'Agglomération de la Région de Compiègne (ARC) et du Conseil Régional de Picardie.

L'INERIS est membre du Consortium Académique PIVERT (CAP), qui compte 24 membres.

L'Institut intervient sur l'identification et l'évaluation précoce des risques industriels et des nuisances environnementales liés aux procédés et produits clés de la chimie du végétal.

## Le projet ECORBIO

Le projet de recherche ECORBIO (Evaluation of CORrosion in BIOrefineries of the future) a été lancé en 2012 pour accompagner le développement sûr et durable de la chimie du végétal. Il a pour objectif d'étudier les problématiques de corrosion relatives à la filière bioraffinerie.

Le projet a vocation à approfondir les connaissances sur la corrosion dans les procédés de bioraffinage, en particulier le bioraffinage de 2<sup>ème</sup> génération (constitution de bases de données, analyse des mécanismes de corrosion, développement de méthodes d'évaluation, ...). Il doit permettre d'identifier les besoins-clés en matière de recherche dans ce domaine.

ECORBIO est labellisé par le pôle de compétitivité Industries Agro-Ressources (IAR) et soutenu financièrement par le Conseil Régional de Picardie et le Fonds Européen de Développement Régional (FEDER).



## Utilisation des liquides ioniques au service de la chimie - Avantages et inconvénients

### PROPRIÉTÉS GÉNÉRALEMENT REVENDIQUÉES

- \* Liquide sur une large gamme de T°
- \* Faible inflammabilité
- \* Viscosité modérée
- \* Bonne stabilité thermique et chimique
- \* Solubilité (affinité) pour de nombreuses substances
- \* Faible volatilité
- \* Bonne conductivité
- \* Polarité élevée

### Structure ionique dépendant association cation/anion

**Y**

Pyrrolidinium (PYR, Pyr)	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> BA <sup>+</sup>
Piperidinium (PIP, Pip)	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> BA <sup>+</sup>
Imidazolium (I, Im)	N(CHN(A)C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> B <sup>+</sup>
Tetraalkylammonium (TAA)	NABCD <sup>+</sup>
Phosphonium (P)	P <sup>+</sup>

**X**

Bis(fluorosulfonyl) imide (FSI)	N(SO <sub>2</sub> F) <sub>2</sub> <sup>-</sup>
Bis(trifluoromethanesulfonyl) imide (TFSI)	N(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>
Bis(pentafluoromethanesulfonyl) imide (BETI)	N(SO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>
(Nonfluorobutansulfonyl) (trifluoro-methanesulfonyl) imide (IM <sub>4</sub> )	N(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> )(SO <sub>2</sub> C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> ) <sup>-</sup>
Trifluoromethanesulfonate (TF)	SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Hexafluorophosphate	PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>
Tetrafluoroborate	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>

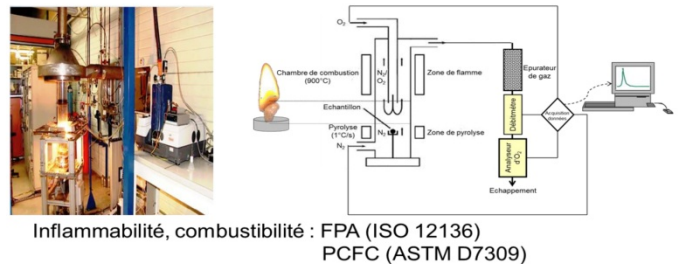
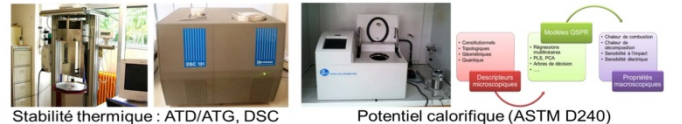
**A**

n-methyl	-CH <sub>3</sub>
n-ethyl	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
n-propyl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
iso-propyl	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
n-butyl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>
iso-butyl	-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
sec-butyl	-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )
tert-butyl	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
n-pentyl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>
tert-pentyl	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )
n-hexyl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>
n-heptyl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>3</sub>
n-octyl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>
n-decyl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> CH <sub>3</sub>

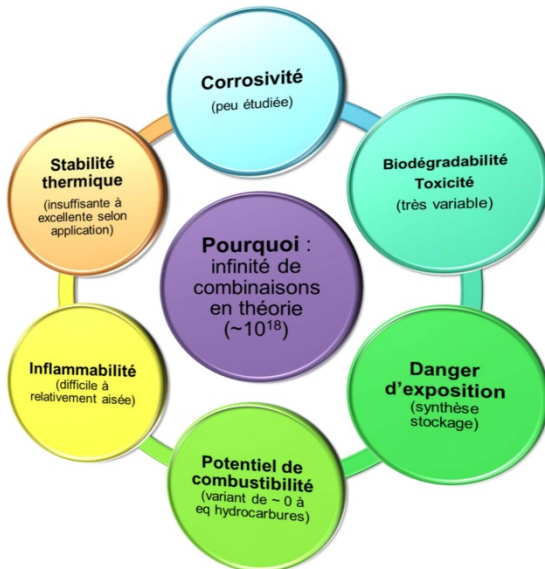
**B**

n-methyl	-CH <sub>3</sub>
n-ethyl	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>

### MOYENS EXPÉRIMENTAUX

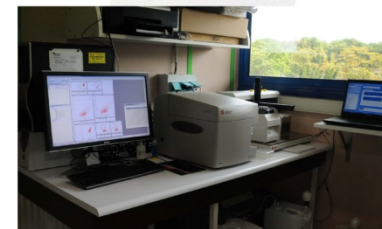


### APPROCHE RAISONNÉE DU PROFIL DES DANGERS UTILE AU DEVELOPPEMENT DES LIQUIDES IONIQUES



Procédé intensifié : MW

Test ONU C1



Immunotoxicité et génotoxicité chez le poisson par cytométrie en flux

### COLLABORATIONS

- UTC/ESCOM → Caractérisation et synthèse
- UDRI → Evaluation de la combustibilité à l'aide du microcalorimètre PCFC
- BASF/CYTEC → Fourniture d'échantillons
- ESCOPE-Lyon → Utilisation/développement stockage d'énergie
- Université de REIMS → Biodégradabilité/Liquides ioniques biosourcés
- UCCS → Application catalyse et biocatalyse

### CONTACT

G. MARLAIR (Guy.Marlair@ineris.fr)

### TRAVAUX DÉVELOPPÉS PAR L'INERIS

- Développement d'une méthodologie dédiée
- Approches théorique et expérimentale des profils de dangers physico-chimiques
- Corrosivité
- Ecotoxicité / biodégradabilité



# L'INERIS en bref

L'Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques a pour mission de contribuer à la prévention des risques que les activités économiques font peser sur la santé, la sécurité des personnes et des biens, et sur l'environnement. Il mène des programmes de recherche visant à mieux comprendre les phénomènes susceptibles de conduire aux situations de risques ou d'atteintes à l'environnement et à la santé, et à développer sa capacité d'expertise en matière de prévention. Ses compétences scientifiques et techniques sont mises à la disposition des pouvoirs publics, des entreprises et des collectivités locales afin de les aider à prendre les décisions les plus appropriées à une amélioration de la sécurité environnementale.

L'INERIS, établissement public à caractère industriel et commercial placé sous la tutelle du ministère chargé de l'Ecologie, a été créé en 1990. Né d'une restructuration du Centre de Recherche des Charbonnages de France (CERCHAR) et de l'Institut de Recherche Chimique Appliquée (IRCHA), il bénéficie d'un héritage de plus de 60 ans d'expertise reconnue. L'Institut dispose de deux filiales, INERIS Formation et INERIS Développement. L'INERIS est également membre fondateur de GEODERIS, Groupement d'Intérêt Public qui vient en appui des services déconcentrés de l'Etat sur la gestion de l'après-mine.

- Un effectif de 579 personnes (dont 339 hommes et 240 femmes).
- Une équipe de spécialistes des géosciences basée à Nancy dans le cadre d'activités de recherche et d'expertise sur les risques liés à l'Après-Mine.
- Une plate-forme d'expertise sur la valorisation des déchets à Aix-en-Provence.
- Un siège dans l'Oise, à Verneuil-en-Halatte : 50 hectares, dont 25 utilisés pour des plates-formes d'essais, 25 000 m<sup>2</sup> de laboratoires.

## Domaines de compétence

- *Risques technologiques* : sécurité industrielle (sites Seveso), TMD, nouvelles énergies, équipements de sécurité, sécurité des procédés chimiques, étude des phénomènes dangereux accidentels (incendie, explosion, dispersion toxique), certification.
- *Risques santé-environnement* : mesure et prédiction de la qualité de l'air (ambiant, intérieur), pollution des milieux aquatiques, toxicité des substances chimiques, CEM, REACh, nanosécurité, gestion des sites pollués...
- *Risques naturels et du sous-sol* : cavités et versants rocheux, industries extractives et mine/après-mine, stockages souterrains, filière CCS, risques et impacts d'exploration-production d'hydrocarbures...

## Activité

- Recettes : 78 M€
- Recherche amont et partenariale : 20 %
- Expertise en soutien des politiques publiques: 57 %
- Chiffres d'affaires entreprises : 23 %

## L'INERIS, acteur de la recherche

L'Institut est un des partenaires de l'ANCRE (Alliance Nationale pour la Coordination de la Recherche sur l'Energie) ; il est membre associé d'AVIESAN (alliance nationale pour les sciences de la vie et la santé) et d'ALLENVI (alliance nationale de la recherche pour l'environnement).

L'INERIS est partie prenante de deux unités mixte de recherche : l'UMR PERITOX « Périnatalité et Risques Toxiques » avec l'Université de Picardie Jules Verne et l'UMR SEBIO « Stress environnementaux et biosurveillance des milieux aquatiques » avec l'Université de Reims Champagne-Ardenne et l'Université du Havre.

## Gouvernance et déontologie à l'Institut

La gouvernance scientifique de l'INERIS est constituée d'un Conseil scientifique qui examine les orientations stratégiques de l'Institut, de trois commissions spécialisées qui évaluent les programmes et équipes scientifiques et de la commission d'orientation de la recherche et de l'expertise (CORE).

Un comité indépendant suit l'application des règles de déontologie qui encadrent l'indépendance des avis de l'INERIS ; depuis 2001, il rend compte directement au Conseil d'administration. L'INERIS a la possibilité de se saisir de questions portant sur des risques, notamment à caractère environnemental ou sanitaire. Cet aspect a été pris en compte en septembre 2010, lors de l'adoption de la Charte Nationale de l'Expertise.

## La Cellule d'Appui aux Situations d'Urgence

L'Institut a créé en 2003 une Cellule d'Appui aux Situations d'Urgence (CASU) qui met, en temps réel et 24h/24, les compétences scientifiques et techniques de ses ingénieurs et chercheurs à la disposition des Ministères, des services déconcentrés du Ministère chargé de l'Ecologie et des services d'intervention de la Sécurité Civile (pompiers...).

## La démarche Qualité

L'INERIS est certifié ISO 9001 pour l'ensemble de ses activités depuis 2000. Plusieurs laboratoires disposent d'accréditations COFRAC : ISO/CEI 17025 essais et étalonnages ; ISO/CEI 17043 organisation de comparaisons inter-laboratoires ; ISO/CEI 17065 certification de produits et services. L'INERIS possède également une installation d'essai reconnue conforme BPL.

## La Commission d'Orientation de la Recherche et de l'Expertise (CORE)

représente la concrétisation de la démarche d'ouverture de l'Institut. Officialisée par l'arrêté du 26 avril 2011 relatif aux comités d'orientation scientifique et technique de l'INERIS, elle marque le passage d'une gouvernance scientifique à une gouvernance scientifique et sociétale, portant également sur les activités d'expertise et d'appui aux pouvoirs publics.

La Commission d'Orientation de la Recherche et de l'Expertise réunit 5 collèges (industriels, élus, syndicats, associations, État) et des personnalités qualifiées de l'enseignement supérieur ou de la recherche.