

# Analyse minérale de charbons d'origine végétale

Mathilde Valette<sup>a,b</sup>, Jérémy Valette<sup>c,d</sup>, Laura Lopez<sup>a,b</sup> et Marie Tella<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> : US 49 Analyses, CIRAD, F-34398, Montpellier, France

<sup>b</sup> : Analyses, Univ. Montpellier, CIRAD, Montpellier, France

<sup>c</sup> : CIRAD, UPR BioWooEB, F-34398 Montpellier, France

<sup>d</sup> : BioWooEB, Univ Montpellier, CIRAD, Montpellier, France

## Introduction

Le charbon d'origine végétale est une alternative intéressante pour remplacer les réducteurs fossiles des procédés de réduction métallurgique et limiter l'impact environnemental, notamment en termes d'émissions de gaz à effet de serre. Produit à partir d'une ressource renouvelable, l'usage charbon d'origine végétale est considéré comme étant neutre en termes d'émission de CO<sub>2</sub> anthropique.

Néanmoins pour que le remplacement soit un succès le charbon végétal utilisé doit avoir des caractéristiques physico-chimiques proches du charbon fossile. Parmi ces caractéristiques, la composition minérale est très importante car certains éléments peuvent catalyser des réactions ou au contraire être un poison pour le bon déroulement du procédé industriel. Ils peuvent réduire considérablement les rendements ou entraîner des contraintes de maintenance importante. Il est donc primordial de quantifier les minéraux dans le charbon végétal, domaine d'expertise de l'US Analyse.

Les biomasses d'origine végétale contiennent très peu de matière minérale (de l'ordre de 0,1%) ce qui rend la sensibilité de la méthode de référence pour la quantification des minéraux dans les matrices organiques incompatible avec le besoin en termes de limites de quantification (Comité Inter Institut d'étude des techniques analytiques<sup>1</sup>). Le tableau 1 liste les besoins de limites de quantification (LQ) pour les charbons végétaux vs les performances de la méthode de référence – minéralisation par double calcination. Les éléments d'intérêts pour le projet sont K, Na et P avec des LD de <500 mg/kg, <200 mg/kg et <200 mg/kg respectivement. Les besoins sont environ 50 fois plus faibles que les performances de la méthode de référence. Une adaptation de la méthode de référence pour quantifier les minéraux dans les charbons d'origine végétale a été nécessaire.

Limite de quantification mg/kg	P	K	Na	Ca	Mg	Cu	Fe	Mn	Zn	Al	B
Méthode de référence <sup>(1)</sup>	4 700	32 400	9 000	36 000	7 000	8 500	2 900	630	2 000	2 600	1 700
Besoin pour analyse de charbon végétal	<200	<500	<200	-	-	-	-	-	-	-	-

Tableau 1 : Limite de quantification pour un échantillon avec une matière minérale à 0,1%

<sup>1</sup> Comité Inter Institut d'étude des techniques analytiques - "Méthodes de référence pour la détermination des éléments minéraux dans les végétaux". Oléagineux, 1973, 28, 87-92

## 1. Matériel et méthode

Pour diminuer la LD d'une méthode sans changer les réactifs, les leviers sont une plus grande quantité d'échantillon minéralisé ou/et un volume de reprise acide plus faible.

La prise d'essai des échantillons étant limitée par le volume des capsules de minéralisation, les performances de la méthode ont été améliorées en réalisant plusieurs aliquotages d'un même échantillon dans des reprises acides restreintes et qui sont au final réunis dans le même minéralisât. Le protocole appliqué, décrit ci-dessous, ne diffère du protocole de référence qu'à partir de l'étape 4 :

Pour réaliser la minéralisation, il faut avoir à disposition le matériel suivant :

- Capsule en platine d'environ 40 mL
- Four à moufle
- Acide chlorhydrique (HCl) à 37% pour analyse (PA)
- Pipette à piston allant de 0,50 à 5,00 mL munie de cônes à filtres
- Plaque chauffante 100 – 200°C
- Fioles de 50 mL avec des entonnoirs
- Filtres sans cendre adaptés aux entonnoirs ; Diamètre = 90 mm ; Porosité = 12-25 µm (i.e. Whatman Cat n°10300 009 - référence : 589/1)
- Eau pure = eau pour laboratoire de qualité 2 selon la norme ISO 3696<sup>2</sup>

### Etape 1 : Prise d'essai

- Peser 5,0 ± 0,5 g par capsule avec 3 prises d'essai dans 3 capsules différentes pour chaque échantillon.

### Etape 2 : Calcination

- Insérer les capsules dans le four à température ambiante, avec aération fermée.

Allumer la hotte. Lancer le programme de calcination de l'échantillon (Tableau 2)

Cette étape permet l'élimination de la matière organique.

Nom du programme	Température de démarrage	Température cible	Vitesse du segment ou durée du plateau
Calcination de l'échantillon	Ambiante	250 °C	1000 °C/h
	250 °C	250 °C	5 min
	250 °C	500 °C	1000 °C/h
	500 °C	500 °C	1h 30 min

Tableau 2 : Programme de calcination de l'échantillon

- A la fin de la calcination, éteindre la hotte, sortir les capsules et humecter les cendres d'eau pure pour éviter les pertes lors de leur déplacement.

<sup>2</sup> Norme ISO 3696 : Eau pour laboratoire à usage analytique – Spécification et méthodes d'essai.

### Etape 3 : Sous-étape 1 de minéralisation

- Ajouter dans les capsules contenant les cendres à l'aide d'un distributeur 4 mL d'HCl PA dilué au ½ v/v. Les cendres doivent être totalement imbibées. Si besoin répéter l'opération, en notant exactement la quantité d'acide

Attention, il faut veiller à ce que les quantités d'acides dans les blancs, références et échantillons soient identiques.

- Laisser agir 10 minutes au minimum
- Filtrer le contenu des capsules dans des fioles de 25 mL à l'aide de filtres préalablement rincés à l'eau pure (l'eau de rinçage est éliminée).
- Rincer parfaitement le contenu des capsules dans les fioles 25 mL avec de l'eau pure chaude afin de bien décoller les résidus de la capsule. Ne pas gratter le fond des capsules avec un objet au risque d'introduire des problèmes de contaminations.
- Rincer les filtres à l'eau pure.
- Replier chaque filtre et le mettre dans sa capsule de départ.

Attention, l'utilisation de gants vulcanisés de zinc induit des précautions particulières pour ne pas contaminer les minéralisats.

### Etape 4 : Sous-étape 2 de minéralisation - utilisation HF

- Insérer les capsules contenant les filtres dans le four à température ambiante, avec aération fermée. Allumer la hotte. Lancer le programme de calcination des filtres (Tableau 3).

Nom du programme	Température de démarrage	Température cible	Vitesse du segment ou durée du plateau
Calcination des filtres	Ambiante	500°C	1000 °C/h
	500 °C	500°C	30 min

Tableau 3 : Programme de calcination des filtres

- A la fin du cycle, éteindre la hotte, ouvrir lentement la porte du four puis sortir les capsules et humecter les cendres avec de l'eau pure
- Ajouter 4 mL d'HF à l'aide du distributeur sous sorbonne
- Laisser évaporer à sec sur une plaque chauffante aux alentours de 100°C, sous sorbonne, afin d'éviter des pertes d'échantillon par volatilisation. L'évaporation prend environ 1 heure.
- Insérer les capsules dans le four avec aération fermée. Lancer le programme d'élimination des résidus (Tableau 4).

Nom du programme	Température de démarrage	Température cible	Vitesse du segment ou durée du plateau
Elimination HF	Ambiante	500°C	1000 °C/h
	500 °C	500°C	10 min

Tableau 4 : Programme d'élimination des résidus

- Ajouter dans les capsules contenant les cendres à l'aide d'un distributeur 2 mL d'HCl PA dilué au ½ v/v.

- Laisser agir 15 min au minimum.
- Filtrer le contenu des capsules en les rinçant avec de l'eau pure chaude à l'aide de nouveaux filtres préalablement rincés à l'eau pure (l'eau de rinçage est éliminée).

### **Etape 5 : Concentration des minéralisâts**

L'objectif de cette étape est de réunir tous les minéralisâts d'un même échantillon, donc contenus dans 3 fioles, dans une seule reprise acide de 25 mL.

- Evaporer peu à peu les contenus des 3 fioles du même échantillon dans un seul et même savilex en téflon de 30 mL sur une plaque chauffante (120°C) jusqu'à une évaporation à sec. L'évaporation est longue, environ 1 nuit pour 30 mL. Veiller à bien rincer les fioles avec de l'eau pure pour ne pas avoir de pertes.
- Ajouter 1,5 mL HCl PA dilué au ½ (v/v) dans chaque savilex.
- Fermer les pots en téflons et les passer 20 min dans un bain à ultra-sons afin de dissoudre totalement le résidu.
- Mettre les pots en téflon, toujours bouchons fermés, sur plaque chauffante à 100°C pendant 10 min.
- Laisser refroidir 1 heure puis transvaser le contenu de chaque pot dans une fiole jaugée de 25 mL. Compléter avec de l'eau pure.

Note : Chaque série de minéralisation doit comporter au moins un blanc et une référence qui suivent le même cheminement que les échantillons inconnus afin de valider l'ensemble de la minéralisation.

Les minéralisâts sont ensuite dosés par ICP-AES 5800 de chez Agilent.

L'ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy) est une technique analytique puissante utilisée pour la quantification des éléments chimiques dans un large éventail d'échantillons. Elle repose sur l'atimisation et l'excitation des atomes ou des ions présents dans une solution à l'intérieur d'un plasma à argon par induction électromagnétique. Cette excitation entraîne l'émission de photons d'énergie caractéristique des éléments, qui sont ensuite détectées et mesurées sur un détecteur LCD. L'intensité de l'émission est directement proportionnelle à la concentration de l'élément dans l'échantillon, ce qui permet d'obtenir une analyse multiélémentaire qualitative et quantitative rapide et précise.

Les étendues de gamme et les longueurs d'onde utilisées sont récapitulées dans le tableau 5.

Eléments	Longueur d'onde (nm)	Etendue gamme (mg/L)	Etendue gamme (mg/kg)
P	214,914 radial	1,0 à 60,0	100 à 6 000
Mg	279,553 axial	0,20 à 15,0	20 à 1 500
Ca	430,253 axial	2,0 à 600	200 à 60 000
K	769,897 radial	6,0 à 600	600 à 60 000
Na	589,892 axial	0,50 à 30,0	50 à 3 000
Cu	327,395 radial	0,01 à 0,60	1 à 60
B	249,772 axial	0,01 à 0,60	1 à 60
Fe	234,350 radial	0,10 à 6,0	10 à 600
Zn	213,857 radial	0,10 à 6,0	10 à 600
Al	308,215 axial	0,10 à 6,0	10 à 600
Mn	257,610 axial	0,04 à 12,0	20 à 1 200

Tableau 5 : Etendue de la gamme de dosage par ICP-AES et longueurs d'onde utilisée

## 2. Résultats

### Blancs de minéralisation :

Les blancs de minéralisation de cette méthode et de la méthode de référence, issus de la carte de contrôle du laboratoire, sont présentées dans le tableau 6 ci-dessous.

Eléments	méthode de référence	Méthode décrite	
	Blancs (mg/L)	Blancs (mg/L)	blanc / échantillon (%)
P	ND	0,42	3,7
Mg	0,01	0,92	0,4
Ca	0,30	2,51	0,5
K	0,66	1,82	0,9
Na	0,35	2,74	3,3
Cu	0,006	0,040	1,2
B	0,014	0,100	1,3
Fe	0,04	1,25	0,3
Zn	0,01	0,31	0,7
Al	0,05	1,14	0,9
Mn	ND	0,08	0,1

Tableau 6 : Comparaison des blancs et représentativité par rapport aux échantillons

Les blancs sont supérieurs aux blancs de la méthode de référence d'un ordre de grandeur. Ces résultats sont cohérents avec le phénomène de concentration présent dans la démarche expérimentale puisque nous réunissons 3 minéralisats de blancs dans une même reprise acide ; les impuretés sont donc théoriquement triplées si elles sont quantifiables. D'ailleurs, le zinc est l'élément le plus concentré dans les impuretés des acides et qui présente les plus fortes augmentations de concentrations dans les blancs.

Par contre, comme les blancs ne représentent au maximum que 4% des teneurs finales des échantillons de charbon, le phénomène de concentration n'impacte pas les performances requises.

### Exactitude de la méthode :

L'exactitude de la méthode est vérifiée pour tous les éléments d'intérêt par l'analyse de deux références qui sont complémentaires dans les éléments ciblés :

- une référence internationale certifiée « Feuille de fraisier – LGC » et
- une référence interne du laboratoire, « Feuille de palmier ».

Le tableau 7, récapitule les résultats des références obtenus lors des minéralisations pour chaque élément d'intérêt, en concentration et en z-score afin d'évaluer la justesse de la mesure.

	Eléments	P	K	Ca	Mg	Na	Cu	Fe	Mn	Zn	B	Al
Feuille de palmier	Valeur Cible (mg/kg)					72	12.0				16.0	90.0
	Incertitude Cible (mg/kg)					5	1.5				2.0	10.0
	z-score - méthode de référence (su)					-1.4	-1.7				1.0	-1.6
	z-score - méthode décrite (su)					-1.4	-1.8				0.1	0.8
	CV (%)					18	16				14	8
Feuille de fraisier	Valeur Cible (mg/kg)	2 600	19 600	15 300	3 770			818.0	171.0	24.0		
	Incertitude Cible (mg/kg)	230	1 000	700	170			48.0	10.0	5.0		
	z-score - méthode de référence (su)	0.3	0.0	-0.6	-1.3			-0.7	0.2	1.3		
	z-score - méthode décrite (su)	0.5	0.6	-0.4	-0.6			-0.6	-0.1	1.7		
	CV (%)	2	5	1	3			3	1	11		

Tableau 7 : Résultats de quantification des éléments majeurs et oligo-éléments dans les échantillons de référence de nature végétale par la méthode adaptée et valeurs cibles

$$z - score = \frac{(Valeur_{Laboratoire} - Valeur_{Cible})}{Incertitude_{Cible}}$$

$$CV (\%) = \frac{\text{écart - type}}{\text{moyenne}} \times 100$$

Les coefficients de variation pour les références sont compris entre 1 et 18% selon les éléments (tableau 7) – majeurs vs oligo-éléments - mais restent dans l'incertitude de la méthode de référence, ce qui témoigne de la reproductibilité des analyses.

L'analyse des z-scores permet de vérifier que le protocole de concentration des 3 minéralisats pour un même échantillon n'induit pas de biais de justesse. Les z-scores sont compris entre -2.0 et 2.0 (tableau 7) et indiquent que la méthode appliquée est juste avec des résultats représentatifs à 95% ( $p < 0.05$ ).

En comparant dans le tableau 7, les z-scores du protocole de référence à celui du protocole décrit ici, nous remarquons que pour tous les éléments, sauf le zinc, les z-scores sont similaires. En revanche, la concentration en zinc est surestimée sur la référence et révèle une vigilance sur la méthode. Une vigilance particulière devrait probablement être apportée à la représentativité des blancs et de la fidélité intermédiaire serait nécessaire pour finir de valider cette méthode.

Certains éléments ont des coefficients de variation supérieur à 15% comme par exemple le sodium car la valeur cible est très faible. Il en est de même pour le cuivre, le zinc et le bore.

#### Limites de détection et de quantification :

Dans cette analyse, les limites de détections et de quantifications sont définies à partir des concentrations et l'incertitude des blancs de matrice, c'est à dire des blancs issus de la minéralisation exprimés en mg/L à partir des formules suivantes :

$$LD = \text{Moyenne des blancs} + 3 \times \text{écart. type des blancs}$$

L'estimation de la LD permet de calculer la limite de quantification (LQ) :

$$LQ = \text{Moyenne des blancs} + 10 \times \text{écart. type des blancs}$$

	P	K	Ca	Mg	Na	Cu	Fe	Mn	Zn	B	Al
Moyenne (mg/L)	0.4	1.8	2.5	0.9	2.7	0.04	1.2	0.08	0.31	0.10	1.1
Ecart-Type (mg/L)	0.3	1.0	0.9	0.9	1.0	0.03	0.6	0.01	0.21	0.10	0.6
LD (mg/L)	1.3	4.8	5.2	3.5	5.6	0.13	3.2	0.10	0.92	0.40	2.8
LQ (mg/L)	3.3	12	12	9.5	12	0.32	7.7	0.15	2.4	1.1	6.8
[minéralisâts]	10	182	500	242	80	2.00	229	12	24	2.6	91

*Tableau 8 : Limite de détection et de quantification de la méthode décrite*



## Conclusion

D'après les résultats exprimés ci-dessus, on peut conclure que pour tous les éléments, les minéralisats des échantillons possèdent des concentrations au minimum 3 fois supérieures à la limite de quantification de la méthode adaptées pour les charbons.

Les résultats obtenus sur l'analyse des charbons de BioWooEB, bien que confidentiels, montrent que la méthode adaptée par notre laboratoire est assez sensible pour répondre aux attentes des partenaires avec une incertitude comparable à la méthode de référence.

<i>Limite de quantification mg/kg</i>	P	K	Na	Ca	Mg	Cu	Fe	Mn	Zn	Al	B
Méthode de référence <sup>(1)</sup>	4 700	32 400	9 000	36 000	7 000	8 500	2 900	630	2 000	2 600	1 700
Méthode décrite	4,8	17	15	16	14	0,47	11	0,13	3,5	9,4	1,7

*Tableau 8 : Comparaison des limites de quantification*

D'après les résultats obtenus, la méthode permet de diminuer la LQ d'un facteur 250 à 15 000, selon l'élément. Pour les éléments que nous intéressent, à savoir le phosphore, le potassium et le sodium, nous sommes à facteur de 1 000, 2 000 et 600 respectivement.