



HAL
open science

Les contaminants métalliques traqués par la spectrométrie atomique dans le bioéthanol

Charles-Philippe Lienemann, Carlos Sanchez, Jean-Paul Vidal, Jose Luis Todoli

► **To cite this version:**

Charles-Philippe Lienemann, Carlos Sanchez, Jean-Paul Vidal, Jose Luis Todoli. Les contaminants métalliques traqués par la spectrométrie atomique dans le bioéthanol. *L'Actualité Chimique*, 2019, 437, pp.30-34. hal-02336289

HAL Id: hal-02336289

<https://ifp.hal.science/hal-02336289>

Submitted on 29 Oct 2019

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.

Les contaminants métalliques traqués par la spectrométrie atomique dans le bioéthanol

Charles-Philippe LIENEMANN, Carlos SANCHEZ, Jean-Paul VIDAL, Jose Luis TODOLI

Résumé :

Dans le cadre de la transition énergétique, l'utilisation de biocarburants à base de carbone renouvelable est une des alternatives permettant de limiter l'émission de CO₂ fossile. La diversité des sources potentielles de biomasse requiert en revanche une caractérisation des polluants inorganiques éventuels qui pourraient s'avérer nuisibles. Dans cette optique, une investigation sur les teneurs en contaminants métalliques dans différentes sources de bioéthanol a été menée en collaboration avec l'Université d'Alicante. Nous avons constaté des teneurs systématiquement inférieures au mg/kg sur la totalité des échantillons analysés, lesquels représentent un panel important des bioéthanol utilisés en tant que base de carburant ou base pétrochimique.

La source de ces très faibles teneurs a été investiguée en suivant le schéma de fabrication du bioéthanol à partir de betteraves et les résultats montrent que la plupart des métaux présents dans le bioéthanol ont comme source la biomasse de départ. L'étape de distillation est particulièrement efficace pour éliminer ces contaminants : les concentrations sont divisées par 10000.

Mots clefs : bioéthanol, carburants, métaux, suivi de production, biomasse, ICP/MS, éléments traces.

Abstract : As part of the energy transition, the use of renewable biofuels is one of the alternatives to limit the emission of fossil CO₂. Anyhow, the assessment of the environmental benefit provided by the use of biofuels requires a thorough characterization of the inorganic pollutants potentially present in the biomass used as a source of biofuel. With this in mind, an investigation on the levels of metallic contaminants in different bio-ethanol samples was conducted in collaboration with the University of Alicante. The samples chosen were appropriate to be used either as a fuel themselves or blended with fossil fuels. We have found that metallic species were present at concentrations below the mg/kg level in virtually all the bioethanol samples under study.

The source of these very low levels of contaminants has been investigated following the bioethanol production scheme from beet and the results show that most of the metals present in bioethanol are also present in the original biomass. From all the procedures required to obtain the biofuel, the distillation of the syrup resulting from the fermentation step is particularly effective in removing these contaminants : Concentrations of metallic species in bioethanol is divided 10,000 times.

Keywords : bioethanol, metals, production process, biomass, ICP/MS , trace elements.

Le bioéthanol, un carburant de choix ...sans les traces

Depuis quelques dizaines d'années, les biocarburants ont été étudiés en tant que source d'énergie alternative permettant de limiter l'effet de serre additionnel généré par le retour de carbone fossile dans l'atmosphère sous forme du produit de combustion CO_2 . Parmi les nombreux biocarburants, le bioéthanol est l'un des carburants alternatifs les plus prometteurs, en grande partie parce que son utilisation permet de réduire jusqu'à 75% les émissions additionnelles de gaz à effet de serre (CO_2 , CH_4 et NO_x) par rapport aux carburants fossiles [1]. Par conséquent, sa production et sa consommation ont augmenté de façon exponentielle au cours des deux dernières décennies [2].

Un litre d'éthanol contient 66% de l'énergie fournie par un litre d'essence, mais il permet aussi d'améliorer l'octane dans le mélange, remplaçant ainsi d'autres additifs chimiques tels que le méthyl tert-butyléther (MTBE) [3] qui sont habituellement ajoutés aux essences commerciales.

Bien que le processus de synthèse de l'éthanol dépende fortement de la matière première, la production de bioéthanol comprend généralement les étapes suivantes: (i) préparation de la biomasse pour obtenir un rendement maximal en sucre, (ii) hydrolyse de la charge (polysaccharides) et extraction des sucres, (iii) production de solutions à fortes concentrations en sucre (sirops), (iv) fermentation pour transformer les sucres en éthanol, (v) distillation, qui est l'un des processus les plus critiques en termes de contaminants [4].

Plusieurs procédés industriels ont été développés, donnant lieu à différentes générations de bioéthanol. Le bioéthanol de première génération (1G) est le produit alcoolique issu de la fermentation des sucres extraits de plantes sucrières (canne, betterave, etc.), ou de l'amidon extraits de tubercules ou graines (pomme de terre, maïs, blé, etc.). Les microorganismes actifs dans ces fermentations sont des levures capables de fonctionner en solution alcoolique aqueuse. La fermentation est suivie d'une distillation, puis d'une étape finale de déshydratation du distillat alcoolique. [3] Bien que le procédé soit simple et efficace en raison de la relative facilité de conversion des sucres et de l'amidon en éthanol, seule une fraction de la plante est utilisable pour obtenir du bioéthanol. De plus, la compétition entre l'usage alimentaire de cette biomasse cultivée et la fabrication de carburant s'est révélée localement insupportable [3, 5, 6]. Le bioéthanol de deuxième génération (2G) semble résoudre ce problème : sa production implique en première étape une hydrolyse enzymatique de la biomasse lignocellulosique utilisée comme matière première, qui est issue de déchets agricoles et forestiers, ou de la production de cultures dédiées non comestibles. Les principaux avantages de la deuxième génération sont qu'elle évite la concurrence alimentaire d'une part, et qu'elle bénéficie du faible coût de la matière première d'autre part, dont l'utilisation alternative est la production d'énergie par combustion [3, 7]. Cependant, l'équipement nécessaire à

l'obtention de ce type de bioéthanol est plus sophistiqué et le rendement en bioéthanol atteint est inférieur à celui obtenu avec les procédés de première génération [3].

Garantir la qualité du bioéthanol ?

L'industrie des carburants et de la pétrochimie est un domaine où l'analyse de traces élémentaires (métaux, métalloïdes, soufre...) revêt une importance particulière, de par l'impact que les hétéro-éléments peuvent avoir sur l'outil du raffinage (corrosion des équipements, pollution des catalyseurs, ...), mais également de par les contraintes réglementaires et environnementales existantes ou en révision suite à l'évolution des carburants et des matières premières pétrochimiques et de leurs usages. L'arrivée des biocarburants mélangés aux carburants d'origine fossile complexifie encore la question avec la nécessité d'assurer la compatibilité chimique des mélanges préparés, mais surtout l'apparition potentielle de nouveaux polluants issus des différents procédés mis en œuvre (1 ou 2G) ou de la diversité de la biomasse initiale utilisée.

Pour se protéger contre les pollutions, mais aussi pour garantir une qualité de produits lors d'échanges commerciaux, la législation impose des spécifications par classe ou type de produits sortant avec une évolution réglementaire marquée vers une baisse des concentrations admissibles et l'analyse de traces. Dans le domaine des carburants, toute essence commerciale vendue en Europe doit ainsi répondre à la spécification européenne EN 228 et pour l'éthanol plusieurs spécifications différentes existent selon l'usage (cf tableau des polluants élémentaires, tableau 1)

Les chiffres diffèrent d'un continent à l'autre, tant au niveau des seuils que des éléments concernés et des formes chimiques sous lesquelles l'élément est surveillé. Ces différences sont inhérentes au processus d'évaluation de la norme en fonction des technologies utilisées dans le pays concerné et des sensibilités des comités de rédaction. La plupart de ces seuils fixés sont justifiés par les connaissances de l'effet délétère de l'élément donné vis-à-vis des technologies employées pour le stockage du carburant, le moteur ou les systèmes d'anti-pollution, mais aussi pour des raisons de santé ou de pollution environnementale. Ainsi, le chlore (Cl) est connu comme étant corrosif pour de nombreux métaux et son seuil maximal admissible est donc régulé. Dans le cas du phosphore et du soufre, sa présence désactive les catalyseurs utilisés dans les pots catalytiques pour le traitement des émissions nocives issues de la combustion automobile. Leur combustion génère en outre des oxydes de phosphore et de soufre qui se recombinent pour former des rejets acides nocifs pour l'environnement. Finalement le Cuivre (Cu) est un catalyseur très actif dégradant la qualité des carburants et générant la présence de gomme qui peut endommager le fonctionnement des systèmes d'injection ou boucher les filtres à carburant [4,8]. Chaque élément chimique est au centre d'une chimie complexe et de réactions potentielles qu'il faut maîtriser tout au long de la chaîne de

production et de distribution des carburants. Bien que cette connaissance et les spécifications appliquées soient aujourd'hui très complètes, c'est un domaine en constante évolution ou toute nouvelle source de carburant doit faire l'objet d'une étude la plus complète dans le but de prévoir puis d'éviter les effets néfastes potentiels. Lorsque la littérature sur le sujet est étudiée, le bioéthanol est loin d'être un produit chimique pur et semble pouvoir contenir des polluants organiques et inorganiques, parmi lesquels des métaux [9-10]. L'apparition de ces précurseurs d'espèces métalliques peut affecter notamment la qualité du produit. Certains d'entre eux, tels que Pb, Tl, Hg, Cd ou As, peuvent causer des problèmes de santé ou d'environnement même à de faibles concentrations [4,11, 12]. Les nouvelles filières de biocarburants doivent donc être scrupuleusement étudiées et dans le cas de l'éthanol un besoin fort de connaître les polluants potentiels est clairement exprimé. Le travail ci-après rentre pleinement dans cette démarche et se focalise sur les polluants inorganiques potentiellement présents dans l'éthanol.

La spectrométrie pour démasquer les contaminations

Lorsque l'on confronte la quantité de carburant utilisée dans nos automobiles pendant leur durée d'usage et la faible quantité de poison qui suffit parfois à désactiver un catalyseur, on comprend vite le besoin en analyse de traces, avec la nécessité de pouvoir détecter ou mesurer entre quelques $\mu\text{g/l}$ et quelques dizaines de $\mu\text{g/l}$ du poison initial dans l'essence ou l'éthanol. Une telle information est indispensable pour limiter le dépôt à l'entrée de l'injecteur des carburateurs ou l'empoisonnement du catalyseur lors de la purification du carburant, tout cela afin de garantir une certaine durée de fonctionnement de nos automobiles par l'utilisation d'un carburant adéquat.

Quelles sont les techniques aptes à répondre à ce besoin ? La plupart ressortent de la spectrométrie atomique, telle que la spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-OES) et la spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif (ICP/MS).. Le système d'introduction d'échantillons liquides, tels que le bioéthanol, pour l'ICP repose sur la transformation du liquide à analyser en un aérosol de gouttelettes de tailles variables. L'aérosol est généré par l'interaction d'un flux gazeux d'argon (Ar) avec le liquide (Figure 1a), provoquant l'arrachement du film liquide et la production de gouttelettes. Cet aérosol est ensuite trié dans une chambre de nébulisation ou une partie majoritaire de l'aérosol est éliminé pour ne garder que les gouttelettes les plus fines. Ce système est particulièrement performant pour les échantillons aqueux mais fait face à de nombreuses difficultés lorsque le liquide est de nature organique et volatile qui se mélange à l'argon et n'est pas triée par la chambre de nébulisation [13].

Les bioéthanols issus des différents procédés sont des produits complexes pouvant contenir un pourcentage variable d'eau mais également plusieurs types de molécules organiques avec des volatilités différentes. Leur dosage en métaux est donc d'autant plus complexe avec une volatilité

importante et un pourcentage d'eau variable rendant son introduction directe en ICP particulièrement complexe.

Parmi les différentes stratégies d'introduction de liquides dans le système ICP, l'utilisation d'une chambre à consommation totale [14-15] est actée depuis plus de dix ans comme étant une alternative intéressante (Figure 1b). Ce mode d'introduction limite la discrimination entre molécules pouvant exister dans les systèmes conventionnels [13], améliore les limites de quantification en ICP [16] et est utilisé en mode organique depuis quelques années avec succès [17] tant en ICP-OES qu'en ICP/MS.

La première phase du travail a donc consisté à s'approprier le système d'introduction, tester ces performances et le valider pour les mélanges eau-éthanol [10]. Le même travail a été effectué en utilisant l'ICP/MS pour les teneurs les plus basses [9]. L'analyse d'un lot d'échantillons représentatif des diverses sources de bioéthanol (1 et 2G) a montré que le Na, K, et Zn étaient les principaux éléments trouvés et que les teneurs respectives de ces éléments ne dépassaient pas 1500 µg/L, avec souvent une contamination par le Na issue des flacons de prélèvement en verre ! Les teneurs moyennes mesurées sur la quarantaine d'échantillons de bioéthanol analysés montraient une concentration décroissante suivant l'ordre : Na > Zn > Fe > Cr > Cu > Mn > In > Ni > Ag > Sr > Co. (Figure 2).

Les principaux métaux trouvés étaient le Na, Fe, Ni, Co, Cu et l'Ag [4, 9, 11]. La mesure de concentrations de l'ordre de quelques dizaines de µg/L requiert l'usage d'un ICP/MS et l'introduction directe de l'échantillon (en mode organique et consommation totale) permet d'atteindre des sensibilités inégalées jusque-là avec cette matrice. En termes de fréquence de détection, le sodium est rencontré dans la moitié des échantillons prélevés, avec une forte présomption de contamination pour nombre d'entre eux. Les éléments Fe, Ag, Co et Ni sont ensuite mesurés dans un tiers des échantillons prélevés avec des teneurs parfois proche du µg/L dans l'échantillon, ce qui reste mesurable en ICP/MS avec introduction directe. Le cuivre est présent dans un sixième des échantillons analysés et les éléments Zn, Mn, In, Cr et Sr n'ont été détectés qu'une ou deux fois dans les échantillons analysés.

La conclusion principale de ces travaux est qu'un grand nombre d'éléments ont été trouvés, mais avec des concentrations très faibles et conformes aux spécifications des carburants.

Il n'est pas facile d'établir clairement l'**origine des métaux** dans le bioéthanol. Certains auteurs ont signalé qu'ils peuvent apparaître pendant le transport et le stockage du combustible [4, 8, 11, 18], ajoutés au bioéthanol final comme additif afin d'améliorer la combustion [4, 12] ou encore au cours de son processus de production [8]. Cependant, d'autres travaux ont suggéré que la principale source de métaux dans le bioéthanol est la matière première [4, 8, 20]. La teneur en métal peut dépendre de la pollution atmosphérique et du sol où la matière première s'est développée [11]. Plusieurs

travaux ont porté sur le développement de méthodologies analytiques pour effectuer la détermination des métaux dans les échantillons de bioéthanol [4, 9-10] ainsi que dans la matière première correspondant en amont à ces échantillons [19-20]. Des travaux spécifiques ont été menés en particulier lorsque la matière première a été cultivée dans un sol contaminé par des métaux lourds. Cependant, le nombre d'articles axés sur la surveillance des métaux le long du processus de production de bioéthanol est limité et il existe un manque de connaissances à cet égard.

Il était alors important de surveiller la source de bioéthanol afin de confirmer la présence et l'origine de ces éléments. La suite du travail collaboratif a inclus l'Union Nationale de Groupements de Distillateurs d'Alcool (UNGDA) dans le but de pouvoir disposer d'échantillons prélevés tout au long du processus complexe de fabrication du bioéthanol à partir de betterave sucrière (Figure 3). Une dizaine de points de prélèvement tout au long du processus a permis de suivre les teneurs en éléments chimiques de ces différents flux. Ces échantillons étant des solides ou des liquides visqueux pour certains d'entre eux, quatre protocoles différents de digestion acide ont été comparés pour solubiliser les éléments à analyser et le protocole retenu a été validé grâce à l'analyse de deux matériaux de référence certifiés biomasse (CRM). Les résultats ont révélé que, après digestion par micro-ondes à l'acide nitrique pour les produits analysés et pour deux lignées de production différentes étudiées, **la matière première est la source de contamination élémentaire la plus importante.**

Les contaminants chimiques rencontrés dans la matière première sont à des concentrations de trois à cinq ordres de grandeur supérieures à celles trouvées dans le bioéthanol (Figure 4). Au cours du processus de production de bioéthanol, les opérations de chaulage et de carbonatation des jus sucrés sont efficaces pour éliminer partiellement les métaux qui peuvent former des hydroxydes et des carbonates insolubles, respectivement. Cependant, les éléments ayant une forte solubilité ou présents à des concentrations faibles ne sont pas éliminés par cette étape et leurs concentrations dans les échantillons de sirops augmentent considérablement en raison de l'évaporation de l'eau. Enfin, lors de la distillation, les concentrations en métaux diminuent d'un facteur de 1000 à 10000, ce qui montre l'efficacité de la purification du bioéthanol final par ce procédé. Il convient de mentionner que des sources extérieures de contamination ont été découvertes le long de ce processus, principalement l'utilisation d'eau non traitée qui incorpore Ca et Mg. Cependant, cette pollution est éliminée lors de l'étape de distillation.

D'après ces résultats, on peut conclure que l'origine principale des métaux dans le bioéthanol disponible dans le commerce est la matière première. Bien que toutes les étapes du procédé semblent être efficaces pour l'élimination des métaux (chaulage, carbonatation et distillation), la distillation finale reste comme on pouvait s'y attendre, l'opération la plus efficace. Cependant,

d'autres sources de contamination ne peuvent pas être complètement éliminées car les échantillons peuvent également être pollués pendant leur stockage et leur transport.

Et si l'étape de distillation était encore plus efficace ?

Le but de cet article était de montrer l'utilité de la spectrométrie atomique pour la maîtrise de la production des carburants de demain.

Dans le cadre de la transition énergétique, l'utilisation du bioéthanol ira croissant, mais la diversité des sources potentielles de biomasse requiert une caractérisation des polluants inorganiques éventuels qui pourraient s'avérer nuisibles.

Une investigation sur les teneurs en contaminants métalliques a été menée sur un panel important des sources possibles de bioéthanol en tant que base de carburant ou base pétrochimique. Les teneurs constatées sont très faibles mais significatives : ce défi analytique devait être relevé afin garantir aux utilisateurs présents et futurs une sécurité d'usage par des contrôles réguliers déclenchant éventuellement des actions correctives en amont de la distribution.

La source de ces très faibles teneurs a été investiguée en suivant le schéma de fabrication de bioéthanol à partir de betteraves, et les résultats montrent que l'étape de distillation est particulièrement efficace pour éliminer ces contaminants, qui apparaissent en bien plus fortes concentrations, notamment dans la biomasse de départ, en amont de cette étape de purification. Cette information est cruciale pour le dimensionnement et la conduite des unités industrielles de production.

La dernière étape pour finaliser la compréhension de la présence de ces éléments dans le bioéthanol, et permettre leurs éliminations par purification, consiste à connaître sous quel forme chimique ces éléments sont présents. Les dernières investigations dans notre laboratoire semble montrer que la grande majorité des espèces est sous forme ionique.

Références

- [1] Monot F, Margeot A, Hahn-Hägerdal B, Lindstedt J, Slade R. The NILE Project — Advances in the Conversion of Lignocellulosic Materials into Ethanol. Oil Gas Sci Technol – Rev d'IFP Energies Nouv **2013**, 68, p.693
- [2] Lemos P, Mesquita FC. Future of Global Bioethanol : An Appraisal of Results , Risk and Uncertainties. Glob. Bioethanol, Elsevier Inc.; **2016**, p. 221
- [3] Nigam PS, Singh A. Production of liquid biofuels from renewable resources. Prog Energy Combust Sci **2011**, 37, p.52
- [4] Sánchez R, Sánchez C, Lienemann C-P, Todolí J-L. Metal and metalloid determination in biodiesel and bioethanol. J Anal At Spectrom, **2015**, 30, p.64
- [5] Transition énergétique : une nouvelle aube pour la chimie, Numéro spécial de l'Actualité chimique, n°408-9, juin-août 2016
- [6] Chimie durable, Numéro spécial de l'Actualité chimique, n°27-8, mars-avril 2018
- [7] Ho DP, Ngo HH, Guo W. A mini review on renewable sources for biofuel. Bioresour Technol, **2014**, 169, p.742

- [8] Santos LN, Neto JAG, Caldas NM. Simultaneous determination of Cu and Pb in fuel ethanol by graphite furnace AAS using tungsten permanent modifier with co-injection of Ir. *Fuel*, **2012**, 99, p.9
- [9] Sánchez C, Lienemann C-P, Todolí J-L. Analysis of bioethanol samples through Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with a total sample consumption system. *Spectrochim Acta - Part B At Spectrosc*, **2016**, 124, p.99
- [10] Sánchez C, Lienemann C-P, Todolí J-L. Metal and metalloid determination in bioethanol through inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy. *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc*, **2016**, 115, p.16
- [11] Donati GL, Amais RS, Schiavo D, Nóbrega J a. Determination of Cr, Ni, Pb and V in gasoline and ethanol fuel by microwave plasma optical emission spectrometry. *J Anal At Spectrom*, **2013**, 28, p.755
- [12] Saint’Pierre TD, Maranhão TDA, Frescura VLA, Curtius AJ. The development of a method for the determination of trace elements in fuel alcohol by electrothermal vaporization-inductively coupled plasma mass spectrometry using external calibration. *Spectrochim Acta - Part B At Spectrosc*, **2005**, 60, p.605
- [13] Sánchez R, Lienemann C-P, Todolí J-L., Mermet J-M., Air-segmented, 5-mL flow injection associated with a 200 C heated chamber, to minimize plasma loading limitations and difference of behaviour between alkanes, aromatic compounds and petroleum products in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *J Anal At Spectrom*, **2010**, 25, p.1888
- [14] Paredes, E., Grotti, M., Mermet, J-M., Todoli, J-L., Heated-spray chamber-based low sample consumption system for inductively coupled plasma spectrometry. *J Anal At Spectrom*, **2009**, 24, p.903
- [15] Todolí J-L., Mermet J-M., Influence of the spray chamber design for vapor-based liquid sample introduction at room temperature in ICP-AES. *J Anal At Spectrom*, **2002**, 17, p.211
- [16] Sánchez R, Lienemann C-P, Todolí J-L., Mermet J-M., Universal calibration for metal determination in fuels and biofuels by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry based on segmented flow injection and a 350 C heated chamber. *J Anal At Spectrom*, **2012**, 27, p.937
- [17] Sánchez R, Sánchez C, Lienemann C-P, Todolí J-L., Mermet J-M., Quantification of nickel, vanadium and manganese in petroleum products and biofuels through inductively coupled plasma mass spectrometry equipped with a high temperature single pass spray chamber. *J Anal At Spectrom*, **2014**, 29, p.241
- [18] Roldan PS, Alcântara IL, Castro GR, Rocha JC, Padilha CCF, Padilha PM. Determination of Cu, Ni, and Zn in fuel ethanol by FAAS after enrichment in column packed with 2-aminothiazole-modified silica gel. *Anal Bioanal Chem*, **2003**, 375, p.574
- [19] Leijenhurst EJ, Wolters W, Van De Beld L, Prins W. Inorganic element transfer from biomass to fast pyrolysis oil: Review and experiments. *Fuel Process Technol*, **2016**, 149, p.96
- [20] Vassilev S V., Baxter D, Andersen LK, Vassileva CG. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, **2010**, 89, p.913

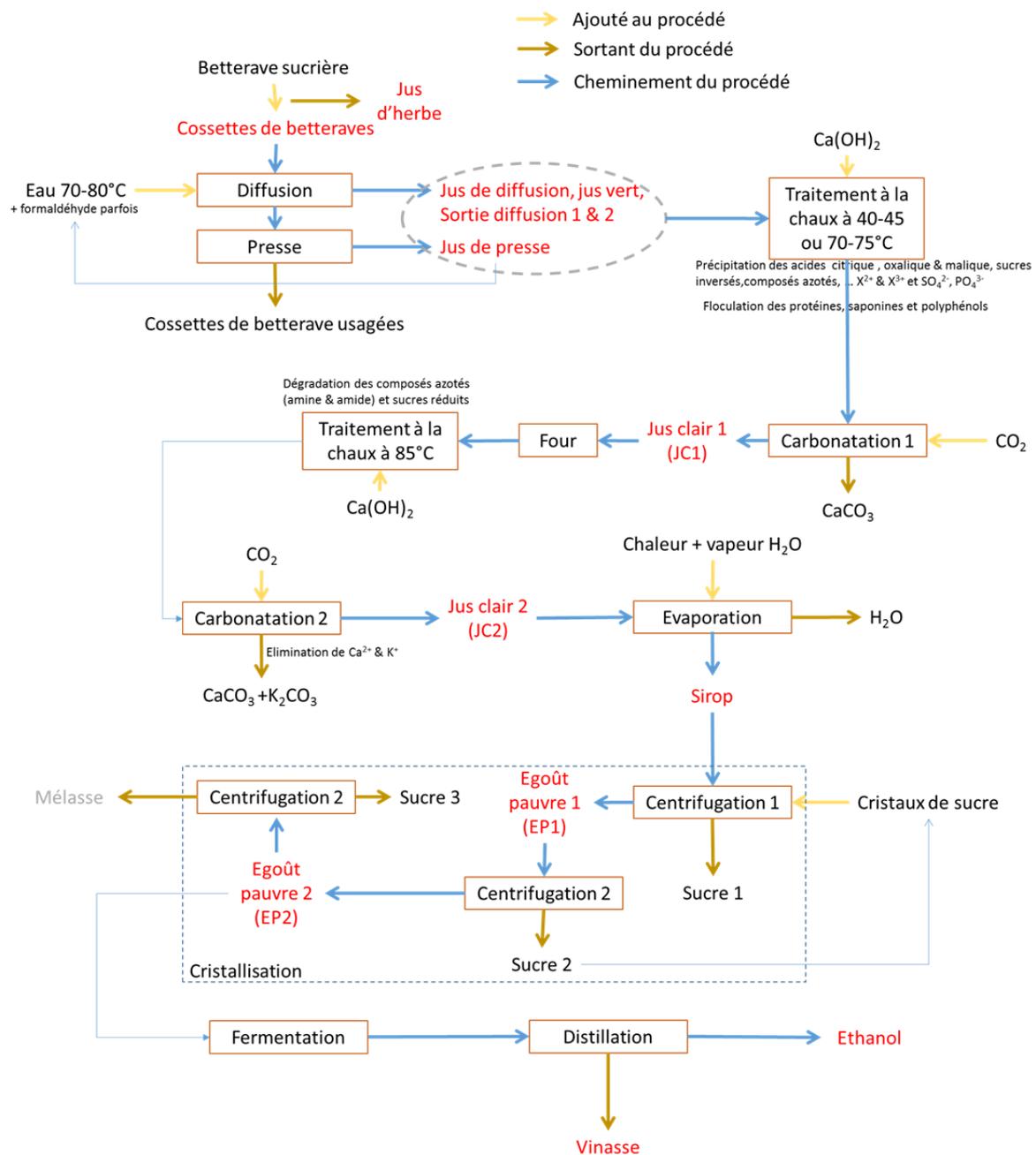


Figure 3 : Schéma de préparation du bioéthanol à partir de betterave sucrière

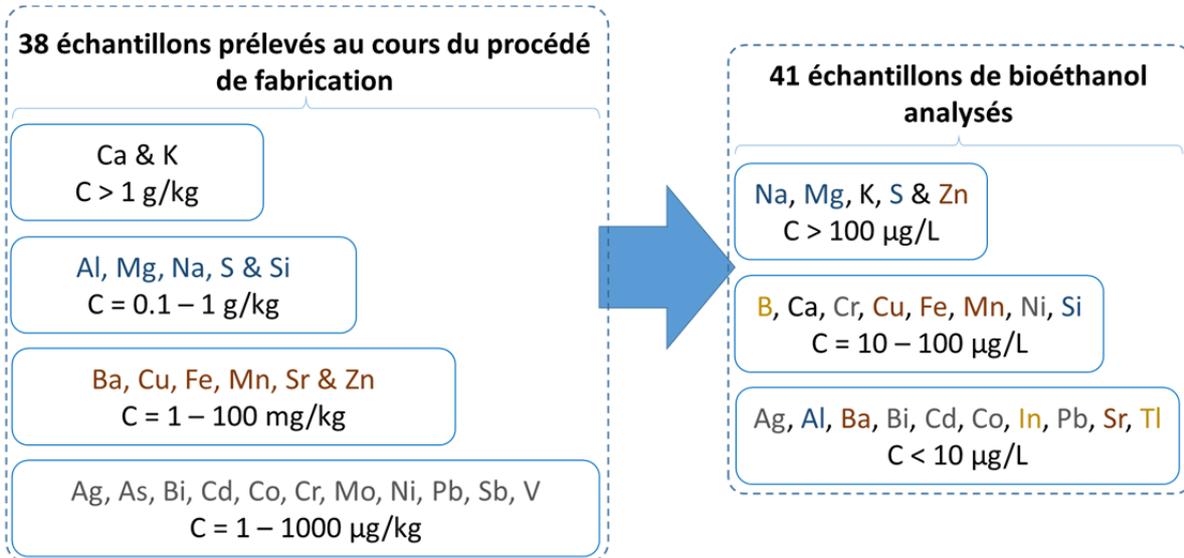


Figure 4 : Principaux éléments retrouvés dans les échantillons prélevés au cours de la fabrication du bioéthanol et devenir dans le bioéthanol.