

AVIS DE SOUTENANCE DE THÈSE EN COTUTELLE

Victor GARCIA MONTOTO

CANDIDAT(E) au DOCTORAT CHIMIE,
à **L'UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR**
EN COTUTELLE AVEC
SOUTIENDRA PUBLIQUEMENT sa THÈSE

le **21 septembre 2020 à 10h00**
à **L'UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR**
Amphithéâtre de l'IPREM

SUR LE SUJET SUIVANT :

"Analyse de spéciation dans les matières premières renouvelables et les huiles non conventionnelles"

JURY :

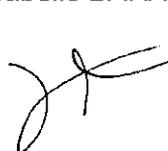
Lucie CONIGLIO, Maître de Conférences, UNIVERSITÉ DE LORRAINE
Pierre GIUSTI, Ingénieur de Recherche, TOTAL RAFFINAGE CHIMIE
Florence PANNIER, Professeur des Universités, UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR
Jorge RUIZ ENCINAR, Professeur, UNIVERSITÉ D'OVIEDO (ESPAGNE)

Pau, le 07 septembre 2020

Le Président et,
Par délégation, la Vice-Présidente de la Commission de la
Recherche

p.o.

Isabelle BARAILLE



UNIVERSITÉ
DE PAU ET DES
PAYS DE L'ADOUR
Tél. : 05 59 40 70 00
www.univ-pau.fr

Avenue de
l'Université
BP 576
64012
PAU Cedex

S. Mercier, Directrice ED 211

RESUME DE THESE

Titre de la thèse: Speciation analysis in renewable feedstocks and unconventional oils.

Nom du doctorant: Victor Garcia Montoto

Nom du directeur de thèse: Professeur Brice Bouyssiere

Nom du co-directeur de thèse: Professeur Jan H. Christensen (Université de Copenhague)

Laboratoires d'accueil: UMR 5254, Institut des Sciences Analytiques et Physico-Chimique pour l'Environnement et les Matériaux, IPREM (UPPA) and Research Center for Advanced Analytical Chemistry (RAACE) at the Department of Plant and Environmental Sciences (University of Copenhagen)

Ce manuscrit de thèse intègre l'application de plusieurs méthodologies analytiques à l'analyse de spéciation des matières premières renouvelables et des huiles non conventionnelles. Des techniques de séparation telles que la chromatographie par perméation de gel (GPC) et la chromatographie en phase liquide supercritique (SFC) ont été combinées avec la détection élémentaire fournie par la spectrométrie de masse haute résolution à plasma à couplage inductif (ICP-MS), afin d'obtenir une empreinte digitale de ces espèces d'intérêt, basé sur leur volume hydrodynamique, présent dans les échantillons à matrices complexes.

La combinaison de ces techniques de séparation avec l'ICP-MS n'a pas été une tâche facile. Cependant, afin de fournir à la plate-forme de chimie analytique de nouvelles solutions pour l'analyse de spéciation d'échantillons complexes (1), une alternative bon marché aux nébuliseurs à consommation totale actuelle, produite via l'impression 3D et dont le capillaire a été construit en PEEK, a été développé et validé pour l'analyse des éléments trace dans les matrices organiques via GPC-ICP-MS et (2) une nouvelle interface a été conçue et optimisée pour l'analyse des éléments trace via SFC-ICP-MS. Bien que des résultats très prometteurs aient été obtenus, de nouvelles expérimentations doivent être menées avec ces deux méthodologies afin de mieux comprendre les espèces inorganiques présentes dans les matières premières renouvelables et les bio-huiles.

La distribution en taille des espèces de soufre, de nickel et de vanadium dans les fractions de résidus atmosphériques a été obtenue via des analyses GPC-ICP-HRMS afin de suivre et de comprendre leur évolution au cours de deux processus industriels importants destinés à convertir ces huiles non conventionnelles en carburants de transport: l'hydrodémétallisation et l'hydrodésulfuration. En outre, les distributions de tailles des espèces contenant du phosphore, du sodium, du fer, du magnésium et du soufre dans les huiles de pyrolyse lignocellulosique et les charges d'acide gras ont également été obtenues, démontrant que des agrégats de haut poids moléculaire se forment dans ces échantillons complexes lorsqu'ils sont stockés.

Des méthodologies alternatives pour l'analyse des matières premières renouvelables ont été testées. L'utilisation de la vaporisation électrothermique couplée à la spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ETV-ICP-MS) a fourni des résultats très prometteurs. Une méthodologie qui ne nécessite pas l'utilisation de gaz fréon-R12 a été optimisée et validée pour l'analyse totale de huit éléments trace dans des échantillons complexes. De plus, la répartition des espèces contenant des éléments trace tels que P, Na, Mg et Al entre autres, en fonction de leurs températures de vaporisation, a été obtenue.

ABSTRACT

This thesis manuscript incorporates the application of several analytical methodologies to the speciation analysis of renewable feedstocks and unconventional oils. Separation techniques such as gel permeation chromatography (GPC) and supercritical fluid chromatography (SFC) have been combined with the elemental detection that inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) provides, to obtain a fingerprint of those species of interest, based on their hydrodynamic volume, present in samples with complex matrices.

The combination of these separation techniques with ICP-MS was not an easy task. However, in order to provide to the analytical chemistry platform with novel solutions for the speciation analysis of complex samples (1) a cheap alternative to the current total consumption nebulisers, produced via 3D-printing and whose capillary has been built in PEEK, has been developed and validated for the analysis of trace elements in organic matrices via GPC-ICP-MS and (2) a novel interface has been designed and optimised for the trace element analysis via SFC-ICP-MS. Although very promising results have been obtained, further experiments must be carried out with these two methodologies to obtain a better understanding of the inorganic species present in renewable feedstocks and bio-oils.

The size distribution of sulfur, nickel and vanadium species in atmospheric residue fractions has been obtained via GPC-ICP-HRMS analyses to track and understand their evolution during two important industrial processes that are destined to convert these unconventional oils into transportation fuels: hydrodemetallization and hydrodesulfurization. Furthermore, the phosphorus-, sodium-, iron-, magnesium- and sulfur-containing species' size distributions in lignocellulosic fast pyrolysis oils and fatty acid feedstocks have been also obtained, demonstrating that high-molecular aggregates are formed within these complex samples when they are stored.

Alternative methodologies for the analysis of renewable feedstocks have been tested. The use of electrothermal vaporisation coupled to inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ETV-ICP-OES) has provided with highly promising results. A methodology that does not require the use of freon-R12 gas has been optimised and validated for the total analysis of eight trace elements in complex samples. Besides, the distribution of the species containing trace elements such as P, Na, Mg and Al among others, based on their vaporisation temperatures, has been obtained.