

# AVIS DE SOUTENANCE DE THÈSE EN COTUTELLE

## Genesis GONZALEZ

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

le **08 novembre 2021 à 15h00**  
à **L'UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR**  
**Amphithéâtre de l'IPREM**

SUR LE SUJET SUIVANT :

"Etude de l'adsorption d'asphaltènes et des sous-fractions A1 et A2 sur des nanoparticules de SiO<sub>2</sub> par des techniques métallopétroliques"

JURY :

Isabelle BARAILLE, Professeur des Universités, UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

Isabelle BETREMIEUX, Docteur, TOTALÉNERGIES

Anne GALARNEAU, Directrice de Recherche CNRS, ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE DE MONTPELLIER

Charles-Philippe LIENEMANN, Docteur HDR, IFP ÉNERGIES NOUVELLES

Mariella MOLDOVAN, Professeur, UNIVERSITÉ D'OVIEDO (ESPAGNE)

John Richard ORDONEZ-VARELA, Directeur de Recherche, TOTAL SA - CSTJF

Juan Carlos PEREIRA, Professeur, UNIVERSITÉ DE CARABOBO (VENEZUELA)

Maria Antonieta RANAUDO, Professeur, UNIVERSITÉ CENTRALE DU VENEZUELA (VENEZUELA)

Pau, le 29 octobre 2021

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

## Résumé :

Grâce à de nombreuses recherches dans l'industrie pétrolière, les fractions à plus forte valeur ajoutée (saturés, aromatiques et résines) et la fraction responsable des problèmes lors de la production, du transport et du raffinage ont été identifiées. Ce dernier correspond aux asphaltènes, qui ont tendance à s'adsorber sur les surfaces et à s'agréger, ce qui entraîne une floculation et une précipitation. Pour minimiser les effets négatifs, différentes stratégies ont été élaborées, dont certaines impliquent des investissements importants. C'est la raison pour laquelle se poursuivent les recherches où il est nécessaire de connaître la structure ou la fraction des asphaltènes responsables de cette instabilité. Pour son étude et en raison de sa complexité, des techniques de séparation des asphaltènes sont proposées, notamment le fractionnement par formation de complexes avec le p-nitrophénol, qui génère deux sous-fractions appelées A1 (insoluble dans le toluène) et A2 (soluble dans le toluène).

Dans un premier temps, l'objectif de cette thèse de doctorat est d'étudier le comportement d'agrégation des asphaltènes et de le comparer à celui de leurs sous-fractions A1 et A2. À cette fin, des asphaltènes ont été obtenus à partir de trois échantillons de caillés vénézuéliens : Hamaça, Cerro Negro et Furrial, puis leurs sous-fractions A1 et A2 ont été obtenues par formation de complexes avec du p-nitrophénol. D'après les profils de distribution de la masse moléculaire du vanadium, du soufre et du nickel par GPC-ICP HR MS, les chromatogrammes ont montré la présence de quatre régions en fonction du volume hydrodynamique des composants : région des agrégats ou SHMW, masse moléculaire élevée ou HMW, masse moléculaire moyenne ou MMW, faible masse moléculaire ou LMW. Les résultats dans les solutions THF ont montré que la sous-fraction A2 présentait une intensité plus élevée pour les trois isotopes étudiés dans la région de l'amas d'agrégats par rapport à l'asphaltène et à la sous-fraction A1. Alors que dans CHCl<sub>3</sub>, un déplacement marqué vers la région SHMW était évident, ce qui est attribué au fait que la formation d'agrégats persiste dans CHCl<sub>3</sub>, par rapport au THF, qui est un meilleur solvant pour les fractions plus polaires.

En vertu de ce qui précède et en utilisant leur capacité d'adsorption sur différentes surfaces, l'adsorption des asphaltènes sur les nanoparticules de SiO<sub>2</sub> a été étudiée en raison de son intérêt en tant que stratégie pour atténuer les effets néfastes dans l'industrie pétrolière. Pour cette raison, dans un deuxième temps, le présent travail a proposé d'étudier l'adsorption des asphaltènes et de leurs sous-fractions A1 et A2 sur des nanoparticules de SiO<sub>2</sub> comme stratégie pour évaluer l'influence de cet adsorbant sur le processus d'agrégation.

Les nanoparticules de SiO<sub>2</sub> ont été obtenues à partir de cosses de riz afin d'éviter la synthèse par la méthode de Stober. Une fois les matériaux de départ obtenus, des expériences d'adsorption ont été réalisées sur les nanoparticules à 3 % p/v pendant 72 h, dans le toluène (comme tests préliminaires du comportement des asphaltènes), dans le THF et le CHCl<sub>3</sub>, où des comparaisons ont pu être faites entre le comportement des asphaltènes et de leurs sous-fractions A1 et A2. Les solutions avant adsorption (originale), après adsorption (rémanente) et un extrait fait avec du THF (extrait) ont été analysés par GPC-ICP HR MS.

L'analyse des chromatogrammes des solutions restantes après adsorption sur les nanoparticules de SiO<sub>2</sub> a montré l'effet du solvant sur le processus d'adsorption, plus sa capacité à stabiliser les composants en solution est grande, moins ils peuvent avoir d'interaction avec la surface de l'adsorbant. Ainsi, dans le THF, il n'y a pas de tendance à l'adsorption sur la surface, alors que dans le CHCl<sub>3</sub>, les nanoparticules conservent les composants SHMW et HMMW qui sont les principaux contributeurs au processus d'adsorption.