

**DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES**

**N° d'ordre : 42499**

**NOM/PRENOM DU CANDIDAT : ILLOUS Estelle**

Ecole doctorale : ED SMRE  
Laboratoire : UCCS éq. CĪSCO  
Discipline : Chimie  
Si cotutelle, établissement partenaire :

**JURY :**

- Directeur(s) de thèse : Jean-Marie AUBRY (co-encadrants : Jesus ONTIVEROS, Raphaël LEBEUF)
- Rapporteurs : Isabelle PEZRON, Werner KUNZ
- Examineurs : José GARCIA, Jérôme LE NÔTRE

**SOUTENANCE : 21 novembre 2017, 14h30, amphithéâtre Petit, ENSCL**

**TITRE DE LA THESE :**

Propriétés amphiphiles d'hydrotropes et de tensioactifs salino-résistants et biosourcés

**RESUME :**

Les tensioactifs et hydrotropes anioniques précipitent en présence de cations mono- et divalents et perdent ainsi leurs propriétés fonctionnelles. Les amphiphiles salino-résistants actuellement proposés par les industriels sont pour la plupart contraires aux 12 principes de la chimie verte et à la loi REACH. Le but de ce travail de recherche a donc été de développer de nouveaux tensioactifs et hydrotropes biosourcés, issus d'une synthèse durable et solubles en milieu salin. Pour ce faire, un classement de la salino-résistance des têtes polaires anioniques, non-ioniques, éthoxylées/anioniques et propoxylées/anioniques a été établi en mesurant l'évolution du point de Krafft ou de la température de trouble en présence de NaCl et CaCl<sub>2</sub>. Ensuite, les propriétés hydrotropiques (volatilité, solubilité, agrégation, solubilisation et salino-résistance) de trois nouvelles familles d'amphiphiles non-ioniques dérivées d'éthers de glycérol di-alkylés, d'érythritol et de pentaérythritol ont été étudiées et certaines ont été prédites par COSMO-RS. Enfin, trois nouvelles familles d'amphiphiles hybrides, dérivés d'alkylglycérylcarboxylates, ont été synthétisées et leurs propriétés physico-chimiques caractérisées. La première comporte une tête polaire partiellement biosourcée. Les dérivés aux chaînes alkyles inférieures à 8 atomes de carbones présentent des salino-résistances exceptionnelles et inattendues car ils sont solubles en présence de 20% massique de CaCl<sub>2</sub> à 25°C. Des simulations de dynamique moléculaire ont aidé à rationaliser ces résultats. Les deux autres familles de composés hybrides, issues d'une synthèse éco-compatible, présentent elles aussi des salino-résistances élevées.

**DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES**

**N° order :42499**

**NAME/SURNAME OF THE CANDIDATE: ILLOUS Estelle**

Doctoral School : ED SMRE

Laboratory : UCCS team CİSCO

Discipline : Chemistry

In case of co-tutorial thesis, provide the partner institution :

**THESIS COMMITTEE :**

- Thesis supervisor(s) : Jean-Marie AUBRY (co-supervisors : Jesus ONTIVEROS, Raphaël LEBEUF)
- Referees : Isabelle PEZRON, Werner KUNZ
- Examiners : José GARCIA, Jérôme LE NÔTRE

**DEFENSE: Tuesday 21<sup>st</sup> November 2017, 14h30, amphitheater Petit, ENSCL**

**TITLE OF THE THESIS :**

Amphiphilic properties of salt-tolerant and biobased hydrotropes and surfactants

**ABSTRACT :**

Anionic surfactants and hydrotropes precipitate in the presence of mono- and divalent cations, thus losing their functional properties. Current salt resistant amphiphiles proposed by industrial suppliers are mostly not in accordance with the twelve principles of green chemistry, as well as the REACH legislation. The objective of this research thesis was to develop new bio sourced surfactants and hydrotropes, soluble in salt rich environment and are based on a sustainable synthesis. Therefore, a ranking concerning the salt resistance of the anionic, non-ionic, ethoxylate/anionic, propoxylate/anionic polar head groups was established, by measuring the evolution of the Krafft point or Cloud point in the presence de NaCl and CaCl<sub>2</sub>. Further, the hydrotropic properties (volatility, solubility, aggregation, solubilization and salt resistance) of three new non-ionic amphiphilic families, derived from alkyl, erythritol and pentaerythritol glycerol ethers, were studied and some were predicted by COSMO-RS. Finally, three new types of hybrid amphiphiles, derived from alkyl glycerolcarboxylates were synthesized and their physico-chemical properties characterized. The first contains a polar head group partly bio sourced. The derivatives with an alkyl chain length below eight carbon atoms possess exceptional and unexpected salt resistant properties since they are soluble in water in the presence of up to 20 wt.% of CaCl<sub>2</sub> at 25°C. Molecular dynamic simulations were most helpful to rationalize these results. The other two types of hybrid compounds, based on an eco-compatible synthesis, present also an elevated salt resistant.