

# THESE DE DOCTORAT DE

LE MANS UNIVERSITE

ECOLE DOCTORALE N° 596

*Matière, Molécules, Matériaux*

Spécialité : *Chimie et physico-chimie des polymères*

Par

**Lingsam TEA**

## **Stabilisation et caractérisation des émulsions eau dans eau stabilisées par des polysaccharides linéaires**

Thèse présentée et soutenue à Le Mans, le 28 Octobre 2020 à 10h, Salle IAM

Unité de recherche : Institut des molécules et des matériaux du Mans UMR 6283

### **Rapporteurs avant soutenance :**

Camille MICHON  
Isabelle CAPRON

Professeur  
Directrice de recherche

AgroParisTech  
INRA Nantes

### **Composition du Jury :**

Examineurs :

Luc PICTON  
Isabelle CAPRON  
Camille MICHON  
Jacques DESBRIERES

Professeur Université de Rouen  
Directrice de recherche INRA Nantes  
Professeur AgroParisTech  
Professeur Université de Pau et des pays de l'Adour  
Directeur de recherche Le Mans Université  
Maître de conférences Le Mans Université

Dir. de thèse :

Taco NICOLAI

Encadrant de thèse :

Frédéric RENOÜ

---

**Titre :** Stabilisation et caractérisation des émulsions eau dans eau stabilisées par des polysaccharides linéaires.

**Mots clés :** Emulsion eau dans eau, stabilisation, chitosan, polysaccharides, séparation de phase, structure

**Résumé :**

Une émulsion est un mélange de deux liquides non miscibles. Les émulsions les plus connues sont les émulsions eau dans huile (mayonnaise, vinaigrette) ou huile dans eau (crème cosmétique), mais il est aussi possible de réaliser des émulsions eau dans eau ou encore huile dans huile. Lorsque deux solutions aqueuses de polymères hydrosolubles incompatibles sont mélangées, on forme une émulsion eau dans eau. Comme toute émulsion, les émulsions eau dans eau sont thermodynamiquement instables et tendent vers une séparation de phase. Il faut donc stabiliser ces émulsions.

Contrairement aux émulsions huile/eau, on ne peut pas stabiliser une émulsion eau dans eau par des tensioactifs moléculaires, parce que ces dernières présentent une tension interfaciale très faible, environ trois ordres de grandeur plus faible que celles des émulsions eau-huile. De plus, les émulsions eau/eau ont une interface diffuse, mesurant jusqu'à plusieurs dizaines nanomètres.

Des études sur la stabilisation des émulsions eau/eau ont été menées et les principales approches sont soit de figer la phase continue afin de ralentir, voire stopper la déstabilisation (stabilisation cinétique) soit d'utiliser des particules pour stabiliser l'interface, cette dernière méthode est nommée stabilisation par Pickering.

L'objectif de ce travail de thèse est de stabiliser les émulsions eau dans eau par des polymères présentant une affinité pour les deux phases composant l'émulsion et se localisant à l'interface. Une émulsion modèle à base de POE et de dextran est utilisée pour cette étude. Une vingtaine de polymères ont été testés pour et seules trois ont montré la capacité de stabiliser les émulsions : le chitosan, le diethylaminoethyl dextran (DEAED) et le propylene glycol alginate (PGA).

Les interactions entre ces polymères et le POE ou le dextran ont été investiguées par diffusion de la lumière et la microstructure a été étudiée par microscopie confocale. L'effet du pH, de la force ionique, de la tension interfaciale et de la concentration de polymère a été étudiée pour mieux comprendre les mécanismes de la stabilisation. Les émulsions stabilisées sont caractérisées de manière approfondie avec le LUMiSizer©, et le LUMireader© qui permettent de suivre la turbidité au cours du temps, et par rhéologie. Enfin, afin de comprendre les critères permettant à un polymère de stabiliser les émulsions, le chitosan sera modifié chimiquement pour faire varier le degré d'acétylation et ainsi changer le taux de charge et de groupements hydrophobes.

---

**Title :** Stabilization and characterization of water-in-water emulsions stabilized by linear polysaccharides.

**Keywords :** water-in-water emulsion, aqueous two phase, stabilization, mixture, structure, polysaccharides

**Abstract :**

Emulsions are formed when two non-miscible liquids are mixed. The best known are oil-water emulsions (eg cosmetic cream, mayonnaise), but it also is possible to make other types of emulsions such oil-oil or water-water (W/W) emulsions. To obtain the latter, two aqueous solutions of incompatible polymers are mixed. In order to use these kinds of emulsions for instance in the food industry, one needs to stabilize them. Unlike oil-water emulsions, the use of molecular surfactants to stabilize W/W emulsions is not possible, because they have a very low interfacial tension and a broad interface.

Stabilization of W/W emulsions is well studied in the literature, mainly by gelling of the continuous phase, or by using particles as interface stabilizers, so-called Pickering effect. In this study, the objective was to stabilize W/W emulsions by polymers that have some affinity with both phases and locate at the interface. For that purpose, we used a model emulsion made of PEO (P) and dextran (D) as incompatible polymers. It was found that out of 16 polymers tested, mainly polysaccharides, only three show a stabilizing effect of emulsions: chitosan, diethylaminoethyl dextran (DEAED) and propylene glycol alginate (PGA).

Interactions of these polymers with PEO and dextran were investigated with light scattering and the microstructures was studied by confocal laser scanning microscopy. The effects of pH, ionic strength, interfacial tension and polymer concentration were studied to understand mechanism of stabilisation. Emulsions were characterized by different techniques and especially by means of LUMisizer®, LUMiReader®, to follow turbidity as a function of time, and rheology. In order to understand why some polymers were able to stabilize water-in-water emulsions and other cannot, chemical modifications of chitosan were carried out to vary the amount of charges and hydrophobic groups. Subsequently, the effect of these modifications on the stability of the emulsions was investigated.