

STABILITÉ DES ÉMULSIONS DOUBLES RÉALISÉES EN PRÉSENCE DES POLYMÈRES

STABILITY OF DOUBLE EMULSIONS PREPARED IN THE PRESENCE OF POLYMERS

Cristina STOIAN,^{a*} Mihaela OLTEANU,^b Gheorghe ZGHEREA^a et Sandu PERETZ^c

^aUniversité “Dunarea de Jos” de Galați, Chaire de Chimie, Rue Domneasca nr. 111, 800201 Galați, ROUMANIE,
e-mail: cstoian@ugal.ro, gzgherea@ugal.ro

^bUniversité de Bucarest, Département de Chimie Physique, Av de Regina Elisabeta nr. 4-12, 053108 Bucarest, ROUMANIE,
e-mail: oltmi@gw-chimie.mat.unibuc.ro

^cInstitut de Chimie Physique « I. Murgulescu », Département des Colloïdes, Av d'Independentei nr.202, 060021 Bucarest,
ROUMANIE, e-mail: peretz@icf.ro

Reçu le 23 Juin, 2008

On a étudié la stabilité des émulsions doubles en régime dilué, et, surtout, l'influence des polymères, utilisés comme tensioactifs, sur le mécanisme de destruction des émulsions doubles. Dans cette étude, on a préparé des émulsions doubles directes (E/H/E). On a utilisé comme tensioactif lipophile le sorbitan monooléate (Span 80) et comme tensioactif hydrophile l'acide polyacrylique ayant la masse molaire moyenne 240000 (PAA). On a préparé des émulsions doubles doublement monodisperses en deux étapes. On a comparé la stabilité des émulsions ainsi obtenues avec la stabilité des émulsions contenant le dodécylsulfate de sodium (SDS) comme tensioactif hydrophile. Pour suivre l'évolution des émulsions, dans la phase aqueuse interne on a introduit du chlorure de sodium comme marqueur. Par potentiométrie, on a déterminé l'évolution de la concentration de chlorure de sodium dans la phase aqueuse externe. On a fait plusieurs expériences, en variant la concentration du tensioactif hydrophile. On a remarqué que les émulsions doubles avec le SDS comme tensioactif hydrophile sont beaucoup moins stables quand dans le cas où le tensioactif hydrophile est un polymère, comme PAA. On a constaté que la concentration du tensioactif hydrophile influence la vitesse de destruction des émulsions doubles. On a remarqué que les émulsions doubles stabilisées avec un polymère hydrophile se détruisent par un mécanisme de diffusion, pendant que le mécanisme de destruction des émulsions doubles contenant un tensioactif hydrophile micromoléculaire est la coalescence.

The stability of the double emulsions in diluted mode have been studied, and, especially, the influence of polymers, used like emulsifier, on the obtaining and the destruction of the double emulsions. In this study the direct double emulsions (W/O/W) have been prepared. The sorbitan monooleate (Span 80) have been used like surfactant lipophilic and the polyacrylic acid having the average molar mass 240000 (PAA) have been used like direct emulsifier. The double emulsions doubling monodisperse have been prepared in two stages. One compared the emulsions obtained with emulsions containing the sodium dodecylsulfate (SDS) like surface-active absorbent. To follow the evolution of the emulsions, in the aqueous phase interns the NaCl have been introduced like marking. By potentiometry, the evolution of the NaCl concentration in the external aqueous phase has been determined. One made several experiments, by varying the concentration of surfactant. It was noticed that the double emulsions with the SDS as surfactant are much less stable when if the direct emulsifier is a polymer, like PAA. It was noted that the concentration of surfactant influence the speed of destruction of the double emulsions. It was noticed that the double emulsions stabilized with an hydrophilic polymer are destroyed by a mechanism of diffusion, while the destruction mechanism of the double emulsions containing hydrophilic micromolecular surfactant is coalescence.

INTRODUCTION

Grâce à leur structure compartimentée, les émulsions doubles directes E/H/E font possibles la libération contrôlée des substances contenues dans les gouttelettes de phase aqueuse interne, fait qui

explique leur grand potentiel applicatif. Les émulsions doubles ont plusieurs applications pratiques:^{1,2} l'administration des médicaments,³ obtention des aliments avec une longue durée de conservation,^{4,5} mais gardant les propriétés organoleptiques imposées.⁶

* Auteur correspondant: cstoian@ugal.ro

Malgré ce fait, le principal problème des émulsions doubles demeure leur stabilité,^{7, 8} dans ce domaine sont concentrés, à ce moment, les efforts du monde scientifique.^{9, 10} Dans ce travail, on veut étudier la stabilité des émulsions doubles contenant comme tensioactif hydrophile un polymère. À ce but, on a étudié le processus de destruction des émulsions doubles directes pendant lequel a lieu la libération de la substance utile, enfermée dans la phase aqueuse interne.

L'objectif de cette étude a été de trouver un polymère hydrophile permettant de suivre la cinétique de destruction des émulsions doubles pendant un délai raisonnable (quelques jours), pour pouvoir déterminer, par l'intermédiaire de la quantité d'électrolyte libérée, le mécanisme de libération de la substance contenue dans la phase aqueuse interne.

À ce moment, on a établi que la libération de la substance contenue dans la phase aqueuse interne des émulsions doubles directes réalisées en présence d'un tensioactif hydrophile micromoléculaire a lieu par un processus de coalescence.^{11, 12} Dans ce travail on a choisi un système semblable aux systèmes étudiés par Pays,¹³ mais différant de celui-ci par la nature du tensioactif hydrophile utilisé. On a utilisé un acide polyacrylique ayant une masse molaire moyenne gravimétrique suffisamment grande pour assurer la stabilité de l'émulsion double; les autres substances contenues des émulsions doubles étaient les mêmes que dans les systèmes Pays. Ce polymère est capable à réaliser des émulsions doubles; à ce moment-là, il n'y a pas de données concernant la stabilité des émulsions doubles contenant ce polymère dans la littérature spécialisée. Dans ces conditions, on a étudié la différence entre les mécanismes de destruction de ces deux types des émulsions doubles directes.

Dans ce travail on a comparé la destruction des émulsions doubles obtenues en présence d'un polymère,¹⁴ c'est à dire l'acide polyacrylique 240000 (PAA), avec la stabilité des émulsions doubles réalisées en utilisant un tensioactif hydrophile micromoléculaire – le dodécilesulfate de sodium (SDS). Pour cela on a utilisé de différentes concentrations du tensioactif hydrophile.

On a préparé des émulsions en deux étapes,¹⁵ doublement monodisperses.¹⁶ On a étudié la stabilité des émulsions doubles directes contenant comme phase dispersée une émulsion inverse ayant une fraction volumique interne inférieure à 30%v (régime dilué). La destruction de l'émulsion double est suivie par potentiométrie. À ce but, dans la phase aqueuse

interne on a introduit, comme marqueur, un sel (le chlorure de sodium) et on a mesuré, en temps, son passage dans la phase aqueuse externe.¹⁷

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Matériaux

Comme phase aqueuse interne, on a utilisé une solution du chlorure de sodium de concentration 0.4M, réalisée en partant de NaCl 99.9% (Fluka). Comme phase aqueuse externe on a utilisé une solution de glucose de concentration 10.5%*m*; la concentration de la solution de glucose a été choisie ainsi que la phase aqueuse interne et la phase aqueuse externe aie la même pression osmotique; de cette manière, la différence de pression osmotique entre les deux phases aqueuses n'influence pas la stabilité et l'évolution des émulsions doubles les contenant. Pour préparer la solution, on a utilisé du glucose anhydre C₆H₁₂O₆ (Aldrich). La phase huileuse a été le dodécane C₁₂H₂₆ (Fluka).

Dans les travaux on a utilisé comme tensioactifs hydrophiles le dodécilesulfate de sodium (SDS) et l'acide polyacrylique ayant la masse molaire moyenne gravimétrique 240000 (PAA) – Aldrich. Comme tensioactif lipophile on a utilisé le sorbitan monooléate (Span 80) – Aldrich. Dans tous les travaux on a utilisé de l'eau bidistillée.

Appareillage

Pour préparer les émulsions inverses monodisperses on a utilisé un appareil aux cylindres coaxiaux de type « COUËTTE », ayant la distance entre les deux cylindres de 200 μm. La vitesse du rotor était de 680 rot/min. On a réalisé la composition finale des émulsions inverses à l'aide d'une centrifugeuse, travaillant à 5000 rot/min. On a préparé les émulsions doubles directes doublement monodisperses au microfluidiseur réalisé dans les laboratoires du Centre de Recherche « Paul Pascal » de Pessac – France.¹⁸

On a analysé les émulsions doubles obtenues par microscopie de capture avec vidéocapteur (VEM). On a déterminé le rapport volumique entre les différentes phases par des mesures de densité. On a fait l'analyse disperse des émulsions par la diffusion statique de la lumière, à l'aide d'un granulomètre de type « MALVERN MASTERSIZER ». Les informations sur la distribution des tailles des particules colloïdales ont été fournies par l'intermédiaire de l'imprimante liée au granulomètre.

On a étudié la cinétique de destruction des émulsions doubles en suivant l'évolution de la concentration du chlorure de sodium (préalablement introduit dans la phase aqueuse interne de l'émulsion double) dans la phase aqueuse externe.^{14, 15} On a suivi la sortie du sel de la phase aqueuse interne dans la phase aqueuse externe par potentiométrie,²⁰ en utilisant un potentiomètre Mettler-Toledo. Pour suivre l'évolution des émulsions doubles, on a mesuré la différence de potentiel entre l'électrode indicatrice (Ag/AgCl) et l'électrode de référence (Hg/Hg₂SO₄).²¹

Manière de travail

Afin de s'affranchir de l'influence des facteurs tels la polydispersité des gouttelettes d'eau dans l'émulsion inverse et des globules d'émulsion inverse dans l'émulsion double, on a préparé des émulsions doublement monodisperses.

Les émulsions doubles ont été préparées en deux étapes.¹⁵
¹⁸ Pendant la première étape on a préparé l'émulsion inverse monodisperse.²² À ce but, on a réalisé au début un pré-mélange formé par 80%*m* d'eau salée (solution de chlorure de sodium de concentration 0.4M) et par 20%*m* Span 80. Ensuite on l'a cisailé fortement en le passant par le « COUETTE ». De cette manière on a obtenu de très petites gouttelettes d'eau salée (qui représentent la phase aqueuse interne de l'émulsion double), dispersées dans le Span 80.

Le pré-mélange obtenu de cette manière a été dilué avec le dodécane, puis il a été « lavé » par deux fois avec la solution de Span 80 de concentration 2%*m* dans le dodécane. Le « lavage » consiste en centrifuger l'émulsion 30 minutes et en enlever totalement la phase supérieure, qui est remplacée par une quantité égale de phase huileuse – solution de Span 80 de concentration 2%*m* dans le dodécane. De cette manière résulte l'émulsion inverse monodisperse.

L'émulsion inverse, réalisée par la dispersion de la solution de chlorure de sodium dans le dodécane en présence de

Span 80 selon la méthode décrite, est stable plus qu'un mois à la température ambiante. Pendant les manipulations, on a gardé l'émulsion inverse au froid (4°C); dans ces conditions, l'émulsion est stable plusieurs mois.

Par l'intermédiaire des mesures de la densité, on a calculé la fraction volumique interne Φ_i de phase aqueuse, qui a la valeur de 20%*v*, donc il s'agit du régime dilué. La courbe de dispersion pour l'émulsion inverse (Fig.1), obtenue au granulomètre, montre que l'émulsion est bien monodisperse, les particules dispersées étant très fines, ayant un diamètre moyen de 0,3 μm .

L'émulsion double se prépare au microfluidiseur, à une fraction volumique de 50% en émulsion inverse dans une solution aqueuse de glucose de concentration 10.5%*m*.¹⁷ Dans la solution de glucose on a dissolu le tensioactif hydrophile en très petite quantité (0.005%*m* pour le PAA 240000 et 0.01 CMC pour le SDS).

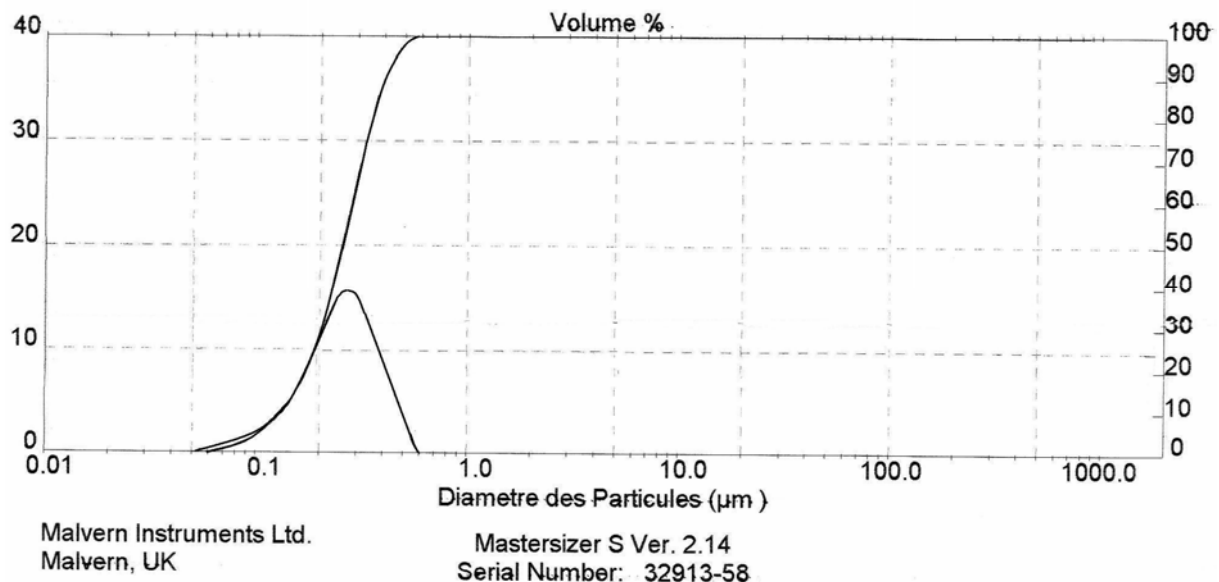


Fig. 1 – Distribution de la taille des particules colloïdales de l'émulsion inverse (gouttelettes de solution de chlorure de sodium dispersées dans le dodécane en présence de Span 80).

Pour suivre les cinétiques de destruction des émulsions doubles, celles-ci ont été diluées avec une solution de glucose 10.5%*m* jusqu'à une concentration en globules d'émulsion inverse en dessous de 20%*v*. A ce but, tout avant le commencement des cinétiques des destructions on a ajouté le supplément de solution de glucose, pour que la fraction volumique des globules Φ_g d'émulsion inverse soit 10%*v*. Dans ce supplément de solution de glucose, on a dissolu la quantité supplémentaire de tensioactif hydrophile, pour obtenir des émulsions doubles contenant 0.05%*m*, 0.1%*m*, 0.5%*m* et 1%*m* PAA dans la phase aqueuse externe, respectivement 1 CMC, 3 CMC, 6 CMC et 10 CMC SDS dans la phase aqueuse externe.^{23, 24}

La concentration de chlorure de sodium dans la phase aqueuse externe, suivie par potentiométrie, a été déterminée en utilisant des courbes d'étalonnage, qui lient la concentration des ions de chlorure et le pourcentage du sel libéré de la différence de potentiel mesurée. Pendant les mesures de potentiométrie, on a agité continuellement l'émulsion double, doucement, pour éviter l'écémage.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Pour suivre l'évolution des émulsions doubles, on a déterminé la concentration de sel libérée dans la phase aqueuse externe, rapportée à la concentration maximale qui pourrait être réalisée dans la phase aqueuse externe; la concentration maximale a été calculée compte tenu de la quantité de sel introduite comme marqueur dans la phase aqueuse interne. On a précisé le pourcentage de la quantité de sel libérée.

La destruction des émulsions doubles préparées avec PAA est décrite par les courbes précisées dans la Fig. 2.a; la Fig. 2.b présente l'évolution des émulsions doubles réalisées en présence de SDS comme tensioactif hydrophile.

Toutes les courbes, à l'exception de la courbe obtenue quand la concentration en SDS est 1 CMC, présentent deux temps caractéristiques. Au début de la cinétique de destruction, ces courbes présentent une variation exponentielle en fonction du temps (quand est éliminée la plupart du sel), donc la destruction des émulsions doubles a lieu très vite. Cette période de destruction est suivie d'une période pendant laquelle la concentration en

sel dans la phase aqueuse externe reste approximativement constante en temps – on constate l'apparition d'un processus de saturation.

On a constaté que la vitesse de destruction des émulsions doubles stabilisées avec un polymère (PAA) croît à l'augmentation, dans la phase aqueuse externe, la concentration du polymère hydrophile (de 0.05%*m* jusqu'à 1%*m*).

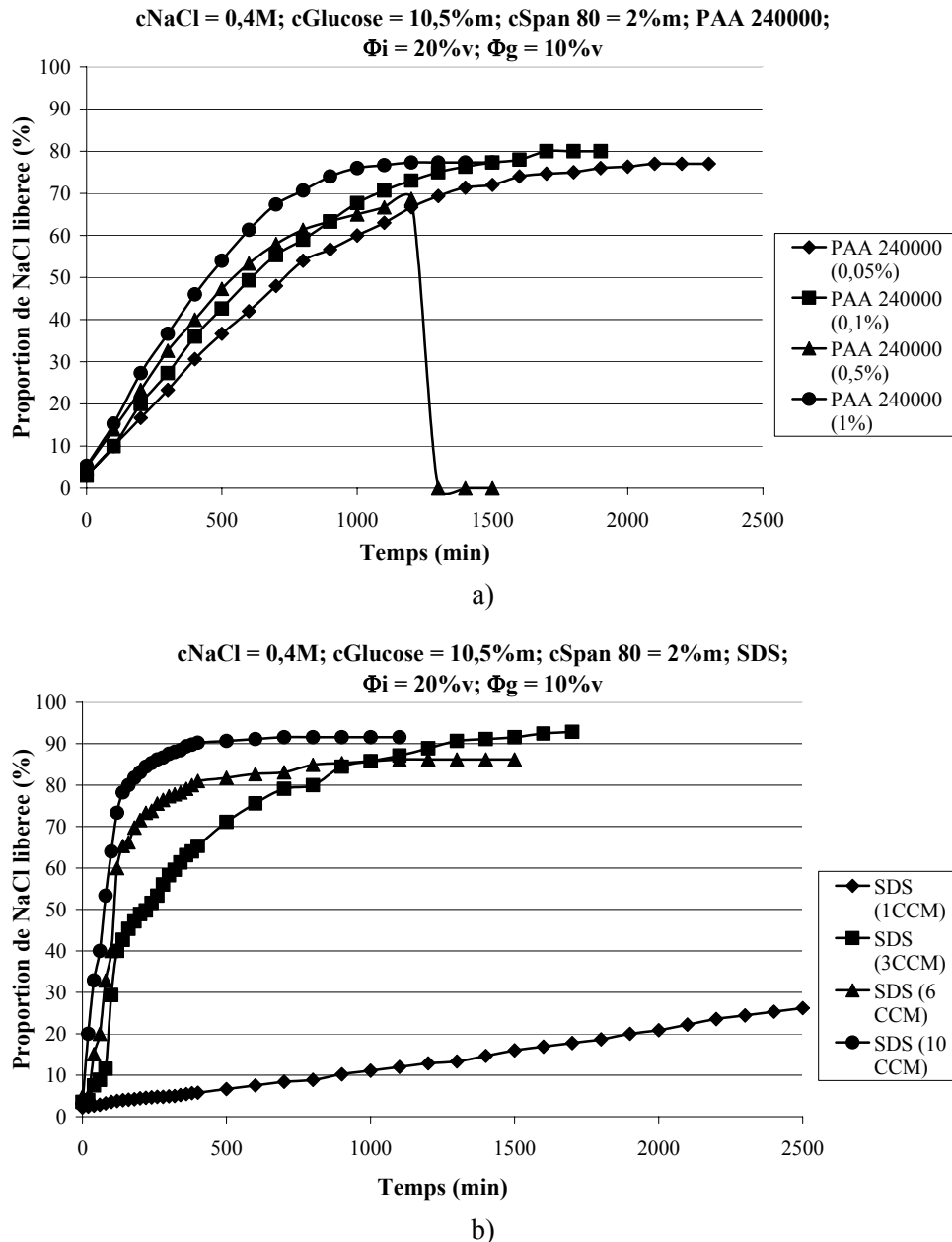


Fig. 2 – Cinétique de la fuite du sel pour les systèmes contenant 20%*v* de phase aqueuse interne (solution de chlorure de sodium 0.4 M) dans l'émulsion inverse, 10%*v* d'émulsion inverse dans l'émulsion double (contenant solution de glucose 10.5%*m* comme phase aqueuse externe), stabilisés par: a) Span80/PAA, où la concentration en PAA est 0.05%*m*, 0.1%*m*, 0.5%*m* et 1%*m* et la concentration en Span 80 est 2%*m*; b) Span80/SDS, où la concentration en SDS est 1 CMC, 3 CMC, 6 CMC et 10 CMC et la concentration en Span 80 est 2%*m*.

Le processus de destruction des émulsions doubles stabilisées avec PAA est beaucoup plus lent que le même processus enregistré pour les émulsions doubles stabilisées avec SDS – un tensioactif micromoléculaire ionique. Si on tient compte qu'on a utilisé le SDS aux concentrations plus grandes que la concentration micellaire critique (CMC), il en résulte que la déstabilisation des émulsions doubles réalisées avec SDS a lieu par la réduction des forces électrostatiques, tandis que la déstabilisation des émulsions doubles réalisées avec PAA est due à la décroissance des forces de répulsion stériques.

La concentration du sel, enregistrée dans phase aqueuse externe, est inférieure dans le cas des émulsions avec PAA que dans le cas des émulsions avec SDS. On remarque que la concentration du sel réalisée dans la phase aqueuse externe est inférieure à la concentration maximale qui peut être réalisée compte tenu de la quantité totale de sel encapsulée dans les globules d'émulsions inverse. Malgré ce fait, à la fin du processus de fuite du sel, enregistré par potentiométrie, on constate par VEM que les globules d'émulsion inverse sont vides dans le cas des émulsions doubles contenant de SDS; l'obtention des émulsions simples directes est due à un processus de coalescence.²⁵ La présence du chlorure de sodium dans la phase aqueuse externe dans une quantité plus petite que la quantité introduite dans la phase aqueuse interne a été mise sur la capacité du dodécane de dissoudre le chlorure de sodium.

Les globules d'émulsion inverse dispersées en présence de PAA ne sont pas vides à la fin du pro-

cessus de fuite du sel (Fig. 3.). Cela démontre que dans les émulsions doubles avec le PAA, le passage du sel vers l'extérieur a lieu, surtout, par un processus de diffusion (fuite passive) du sel au long du mur d'huile, sans la rupture des gouttelettes de phase aqueuse interne au voisinage de l'interface entre la globule d'émulsion inverse et la phase aqueuse externe.

Ce mécanisme diffère de celui rencontré aux émulsions doubles avec SDS, où le passage du sel se produit par un processus de coalescence externe – entre les gouttelettes de phase aqueuse interne et la phase aqueuse externe.²⁶

Pour démontrer ce mécanisme, on a réalisé l'analyse disperse des émulsions doubles avec le PAA avant la fuite du sel (Fig. 4. a) et après la fuite du sel (Fig. 4. b). On a constaté que les globules d'émulsion inverse ont le même diamètre moyen, 3 μm , dans tous les deux cas, mais après la fuite du sel la dispersion des globules est un peu plus large qu'en avant. Cela dénote que la taille moyenne des globules d'émulsion inverse ne se modifie pas, donc dans le système n'ont pas lieu de processus influençant le diamètre des globules d'une manière importante. Les variations de la distribution des particules qui se produisent sont dues, tout probablement, aux processus de coalescence externe (déterminant la réduction des diamètres) et au processus de coalescence des globules, dans l'émulsion double (déterminant l'augmentation des diamètres). On constate que le processus de coalescence externe a lieu dans une proportion très réduite en rapport avec le processus de diffusion, qui prédomine.

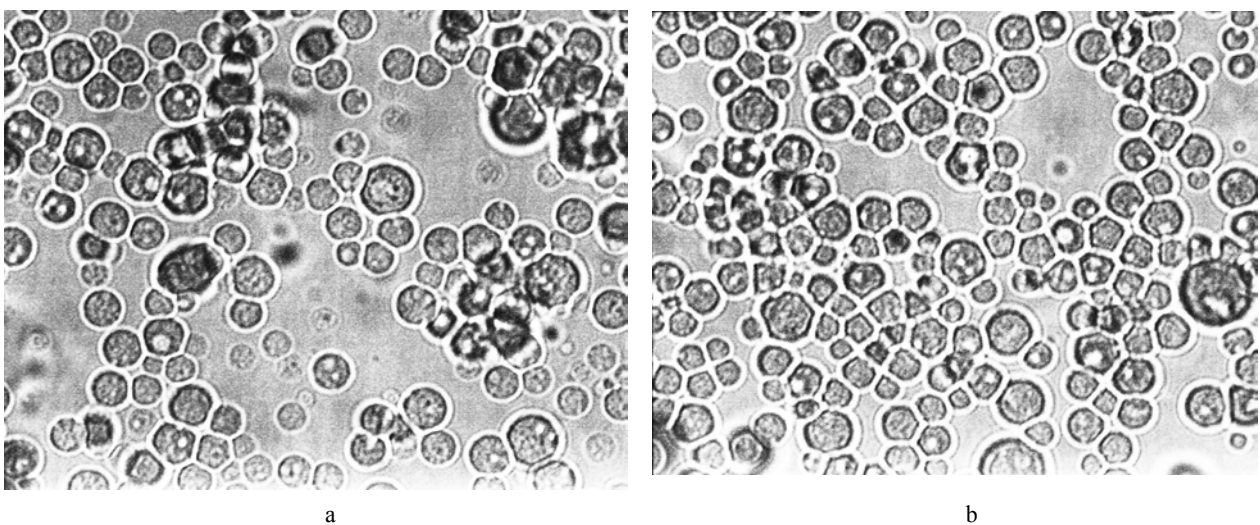
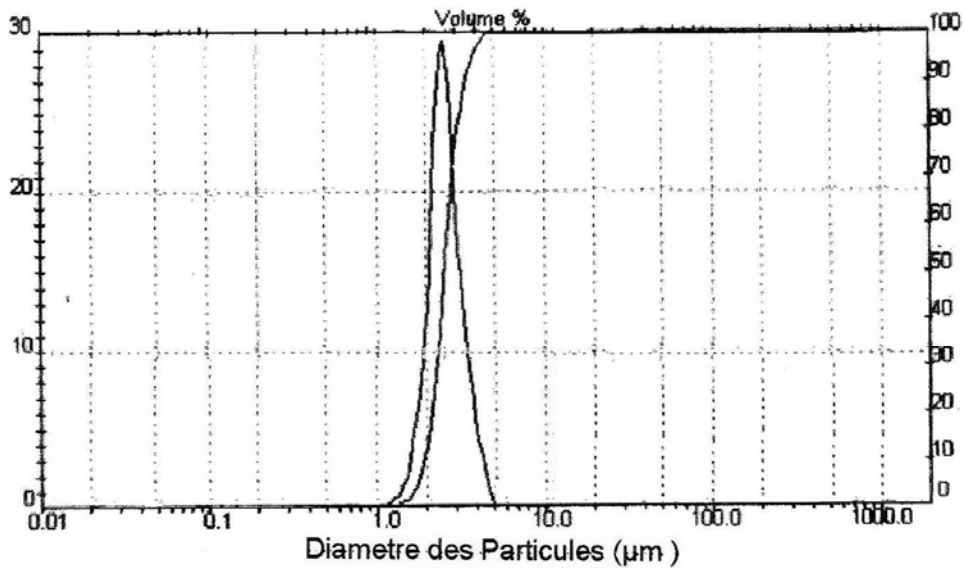
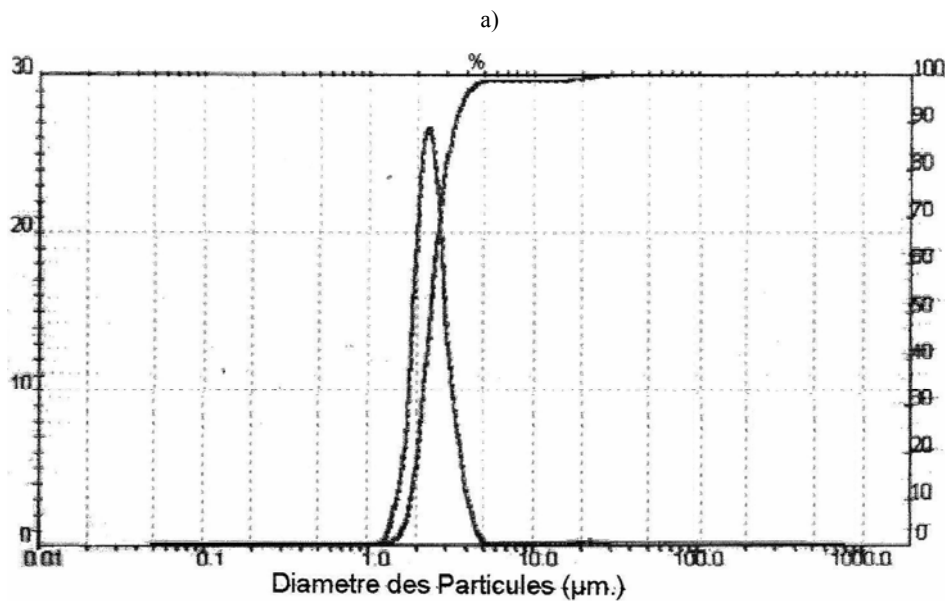


Fig. 3 – Aspect de l'émulsion double contenant 0.05%*m* PAA dans la phase aqueuse externe et 2%*m* Span 80 dans le dodécane, avec 20%*v* de phase aqueuse interne (solution de chlorure de sodium 0.4 M) dans l'émulsion inverse, 10%*v* d'émulsion inverse dans l'émulsion double (contenant solution de glucose 10.5%*m* comme phase aqueuse externe): a) avant la fuite du sel; b) après la fuite du sel.



Mastersizer S Ver. 2.14

Serial Number: 32913-58

Malvern Instruments Ltd.
Malvern, UKMastersizer S Ver. 2.14
Serial Number: 32913-58Malvern Instruments Ltd.
Malvern, UK

b)

Fig. 4 – Analyse disperse, avant (a) et après (b) la fuite du sel, de l'émulsion double contenant 0.05%*m* PAA dans la phase aqueuse externe et 2%*m* Span 80 dans le dodécane, avec 20%*v* de phase aqueuse interne (solution de chlorure de sodium 0.4 M) dans l'émulsion inverse, 10%*v* d'émulsion inverse dans l'émulsion double (contenant solution de glucose 10.5%*m* comme phase aqueuse externe).

CONCLUSIONS

En utilisant un polymère hydrophil, le acide polyacrylique 240000, dans la phase aqueuse externe, au lieu d'un tensioactif hydrophile micromoléculaire, on a obtenu des émulsions doubles direc-

tes doublement monodisperses. De cette manière, on a obtenu de nouvelles données sur la stabilité des émulsions doubles, qu'on a comparé avec les données indiquées dans la littérature spécialisée,^{11, 13} concernant la stabilité des émulsions doubles réalisées avec un tensioactif micromoléculaire de

type SDS. On a étudié le mécanisme de destruction des émulsions doubles directes ainsi réalisées et on l'a comparé avec le mécanisme de destruction des émulsions doubles directes contenant un tensioactif hydrophile micromoléculaire.^{12, 23}

On a constaté que le mécanisme de destruction des émulsions doubles directes contenant un polymère hydrophile, ayant une certaine masse molaire moyenne, diffère du mécanisme de destruction des émulsions doubles directes stabilisées avec un tensioactif hydrophile micromoléculaire. Si le marqueur introduit dans la phase aqueuse interne des émulsions doubles directes réalisées avec de SDS est éliminé par un processus de coalescence, la libération du sel contenu dans la phase aqueuse interne des émulsions doubles directes préparées avec de PAA se réalise surtout par un processus de diffusion passive. Ce processus de diffusion est accompagné par un processus de coalescence externe, mais négligeable en rapport avec la diffusion.

Le mécanisme de destruction différent pour les deux types d'émulsions doubles est mis en évidence aussi par l'aspect microscopique. À la fin du processus de libération du sel, les globules dans les systèmes avec de ont le même aspect qu'au début des cinétiques de destruction et presque la même distribution des tailles, pendant que les émulsions doubles avec de SDS se transforment dans des émulsions simples.

Le processus de libération du sel des émulsions doubles est formé par deux étapes : une étape pendant laquelle la cinétique est exponentielle (quand est éliminée la plupart de sel), suivie par une étape de « saturation », beaucoup plus lente.

Le processus de libération du sel pour les émulsions doubles réalisées en présence de PAA est plus lent que pour les émulsions doubles réalisées en présence de SDS. La vitesse du processus croît à l'augmentation de la concentration du PAA dans la phase aqueuse externe.

La libération du sel de la phase aqueuse interne dans la phase aqueuse externe n'est pas globale. Cela est dû à la capacité du dodécane de dissoudre une petite quantité de chlorure de sodium. La quantité de sel libérée est plus petite pour les émulsions doubles stabilisées avec de PAA que pour les systèmes contenant de SDS. L'augmentation de la concentration du PAA détermine la croissance de la proportion de sel libérée dans la phase aqueuse externe.

Remerciements à M. le professeur Fernando Leal-Calderon, pour son soutien à la réalisation de cette étude.

RÉFÉRENCES

1. S. Matsumoto et W. W. Kang, *J. Dispersion Sci. Technol.*, **1989**, *10*, 455-482.
2. N. Garti, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **1998**, *3*, 657-667.
3. G. T. Vladisesavljević, M. Shimizu et T. Nakashina, *J. Membr. Sci.*, **2006**, *284*, 373-383.
4. G. Muschiolik, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2007**, *12*, 213-220.
5. C. Chiang, G. C. Fuller, J. W. Frenkefeld et C. T. Rhodes, *J. Pharm. Sci.*, **1978**, *67*, 63-66.
6. A. Benichou, A. Aserin et N. Garti, *J. Dispersion Sci. Technol.*, **2004**, *23* 93-123.
7. J. Weiss, I. Scherze et G. Muschiolik, *Food Hydrocolloids*, **2005**, *19*, 605-615.
8. M. Olteanu et C. Stoian, the VIIth Symposium of Colloid and Surface Chemistry, Bucharest – România, **2002**, 30-34.
9. A. Fechner, A. Knoth, I. Scherze et G. Muschiolik, *Food Hydrocolloids*, **2007**, *21*, 943-952.
10. M. Olteanu, C. Stoian et M. Dudău, 12th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, Bucharest – Romania, **2001**, 259-264.
11. F. Leal-Calderon, V. Schmitt et J. Bibette, « Emulsion Science. Basic Principles », 2nd Ed. Springer, New York, **2007**, p. 174-188.
12. C. Stoian, M. Dudău et M. Olteanu, 3rd Colloque Franco-Roumaine de Chimie Appliquée COFrRoCA, Bacău – România, **2004**, 341-342.
13. K. Pays, J. Kahn, B. Pouligny, J. Bibette et F. Leal-Calderon, *Langmuir*, **2001**, *17*, 7758-7769.
14. Y. Sela, S. Magdasi et N. Garti, *J. Controlled Release*, **1995**, *33*, 1-12.
15. C. Stoian, M. Olteanu et Gh. Zgherea, 1st Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry, Odessa – Ukraine, **2001**, 26.
16. S. Okushima, T. Nisisako, T. Torii et T. Higuchi, *Langmuir*, **2004**, *20*, 9905-9908.
17. K. Pays, F. Leal-Calderon et J. Bibette (Bordeaux I University), *French Patent 00 05880*, May 9, **2000**.
18. S. Magdasi et N. Garti, *Colloid Surf.*, **1984**, *12*, 367-373.
19. J. Bibette, F. Leal-Calderon et P. Gorria (Bordeaux I University), *French Patent WO 0121297*, Sept. 20, **1999**.
20. S. Magdasi et N. Garti, *J. Controlled Release*, **1986**, *3*, 273-277.
21. K. Pays, J. Giermanska-Kahn, P. Pouligny, J. Bibette et F. Leal-Calderon, *J. Controlled Release*, **2002**, *79*, 193-205.
22. C. Goubault, K. Pays, D. Olea, J. Bibette, V. Schmidt et F. Leal-Calderon, *Langmuir*, **2001**, *17*, 5184-5188.
23. K. Pays, *Ph. D. Thesis*; Bordeaux I University, **2000**.
24. L. Wen et K. D. Papadopoulos, *Langmuir*, **2000**, *16*, 7612-7617.
25. C. H. Villa, L. B. Lawson, Y. Li et K. D. Papadopoulos, *Langmuir*, **2003**, *19*, 244-249.
26. H. Gonzalez-Ochoa, L. Ibarra-Bracamontes et J. L. Arauz-Lara, *Langmuir*, **2003**, *19*, 7837-7840.

