

Formulation de gels hydro-alcooliques

De l'actualité à l'enseignement confiné

Résumé Mars 2020 : l'enseignement à distance imposé par la pandémie de Covid-19 nécessite d'adapter ses méthodes pédagogiques. C'est l'occasion de proposer une situation d'apprentissage ancrée dans l'actualité. L'utilisation massive des gels hydro-alcooliques (GHA) destinés à l'antisepsie des mains amène le gouvernement à imposer des mesures concernant leur production et commercialisation. Ces évolutions réglementaires sont intégrées dans une activité proposée à des étudiants en BTS Métiers de la chimie. Objectifs visés : garantir la continuité pédagogique et favoriser la dynamique de groupe en situation de confinement. Les travaux menés essentiellement en équipe consistent à étudier la composition et la formulation des GHA. Le mécanisme de gélification de différents polymères synthétiques est relié au comportement rhéologique recherché. Le cahier des charges, les fiches de fabrication et de contrôle des GHA établis par les étudiants sont réinvestis dans le cadre de travaux pratiques dès le retour au lycée.

Mots-clés Gels hydro-alcooliques, enseignement confiné, réglementation, formulation, cahier des charges, fabrication, contrôle.

Abstract **Formulation of hydro-alcoholic gels: from current events to confined training**

March 2020: the distance learning imposed by the Covid-19 pandemic requires to adapt one's teaching methods. This is the opportunity to create a learning situation from the news. The widespread use of hydro-alcoholic gels (HAGs) for hand antisepsis has led the government to impose specific measures on their production and marketing. These changing regulations prompt to find news forms of activities for students in HND Chemistry trades. Objectives to be achieved: continue training and promote group dynamics during lockdown. The work carried out mainly in teams consists in studying the composition and formulation of HAGs. The gelling process of different synthetic polymers is linked to expected rheological behaviour. The specifications, manufacturing and control sheets of the HAG set up by the students are reinvested as part of practical work as soon as they return to High school.

Keywords Hydro-alcoholic gels, confined teaching, regulations, formulation, specifications, manufacturing, control.



Le 17 mars 2020 marque le début du premier confinement adopté en France en raison de la pandémie liée au virus SARS-CoV-2. Les professeur.e.s mettent en place la continuité pédagogique afin que les élèves poursuivent leur apprentissage à la maison [1].

Les nouvelles mesures gouvernementales concernant la production et la commercialisation des gels hydro-alcooliques (GHA) offrent une perspective d'exploitation pédagogique à destination des étudiants en BTS Métiers de la chimie. L'enseignement de formulation privilégie l'acquisition de connaissances et capacités opérationnelles directement mobilisables au laboratoire, en s'appuyant sur des pratiques professionnelles. Les concepts sont introduits à partir de

problématiques industrielles auxquelles ils permettent de répondre. L'activité proposée à distance aux étudiants en première année s'inscrit dans cet objectif de contextualisation. Elle doit leur permettre d'acquérir les compétences d'un futur technicien, privé de par le contexte des appareillages usuellement à disposition au cours de sa formation [2].

La construction du scénario pédagogique nécessite dans un premier temps le recueil des données scientifiques en lien avec ce thème d'actualité. La démarche consiste à travailler d'abord sur la formulation des gels en partant de la réglementation, puis des matières premières et de la composition. On s'intéresse ensuite au procédé de fabrication puis au contrôle du produit formulé pour s'assurer de sa conformité.

Les analyses des productions d'élèves permettent de vérifier si les travaux entrepris répondent aux objectifs attendus en termes d'apprentissage et de proposer des améliorations à partir des résultats issus de cette expérience pédagogique.

Étude de la préparation d'un gel hydro-alcoolique

Évolutions réglementaires liées à la situation sanitaire de mars 2020

Afin d'éviter une inflation de ce marché, le gouvernement décide le 5 mars 2020 d'encadrer par décret le prix des solutions et gels hydro-alcooliques vendus sur le territoire français [3].

En outre, pour subvenir aux besoins de la population, les pharmacies d'officine et les pharmacies à usage intérieur sont

autorisées à préparer des solutions hydro-alcooliques pour l'antisepsie des mains dans les conditions recommandées par l'Organisation mondiale de la santé. La formule comporte quatre ingrédients de qualité répondant à la Pharmacopée européenne : l'éthanol à 96 % (substance active), le peroxyde d'hydrogène à 3 % (inactivateur de spores), le glycérol (humectant) et de l'eau purifiée (solvant). L'étiquetage du produit porte la mention « éthanol-peroxyde-glycérol » [4].

L'arrêté du 13 mars 2020 permet d'étendre la composition à quelques matières premières supplémentaires comme l'isopropanol, avec la possibilité de proposer des hydrogels. Ce décret ouvre par dérogation ce type de formulation aux établissements de fabrication de produits cosmétiques et facilite leur mise sur le marché en les exemptant temporairement d'enregistrement biocide [5].

Pour faire face aux difficultés d'approvisionnement de certaines matières premières, comme le glycérol ou le peroxyde d'hydrogène, quatre nouvelles formules sont proposées par l'arrêté du 20 mars 2020. Plusieurs types d'éthanol sont utilisables. La glycérine peut être remplacée par du propylène glycol, du butylène glycol, du propanediol ou de la diglycérine (dimère de glycérol). Des épaississants tels que des acrylates ou des carbomères peuvent également intégrer les formules [6] (voir *annexe 1**).

Formules de GHA

Les formules de gels hydro-alcooliques homologuées par la norme européenne EN 14476 sont efficaces pour inactiver les virus nus ou enveloppés, comme le virus de la Covid-19 (famille des Coronaviridae). Selon l'Agence nationale de sécurité du médicament et des produits de santé (ANSM),

elles doivent à défaut posséder une concentration en alcool optimale comprise entre 60 et 70 % en volume pour un effet virucide sans risque de développer d'éruptions cutanées [7].

La présence d'un humectant ou d'un agent surgraissant permet d'éviter le dessèchement de la peau. L'ajout d'un parfum ou d'un actif lipophile peut nécessiter l'utilisation d'un solubilisant. Il faut toutefois vérifier que ces additifs ne troublent pas le gel dans le cas de formules transparentes.

Le gélifiant choisi pour épaissir les formules doit avoir les propriétés suivantes : bonne préhension, aspect non filant, fraîcheur à l'application, pénétration rapide, aptitude à ne pas laisser de film gras sur la peau. Les polymères naturels tels que la gomme de xanthane ne sont pas recommandés pour formuler ces gels ; ils ont pour défaut d'avoir un aspect filant (« jelly ») à forts pourcentages et peuvent entraîner l'apparition de peluches lors de l'application. Ce sont donc des polymères synthétiques qui sont utilisés comme modificateurs de rhéologie [8].

Cette composition se retrouve dans les formules indicatives de GHA proposées par les fournisseurs de matières premières tels que les sociétés Gattefossé et Seppic (voir *annexe 2*) [9-10].

Caractéristiques physico-chimiques des GHA

Les gels hydro-alcooliques sont des structures macromoléculaires tridimensionnelles de solides dilués dans un fluide, plus ou moins transparentes, visqueuses et élastiques, caractérisées par leur rigidité. La clarté relative des solutions est influencée par la taille des particules colloïdales en suspension. Les gels présentent des viscosités et comportements rhéologiques variables selon le polymère utilisé et sa dose (voir *encadré*). Généralement, une augmentation de la

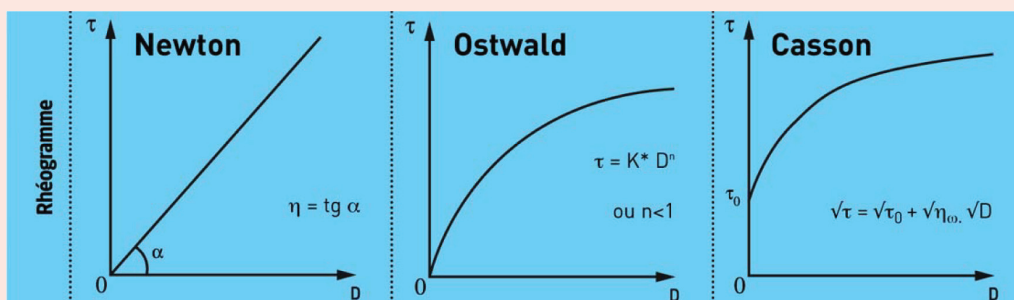
Encadré

Viscosité et rhéologie des gels

La **viscosité** permet de décrire la résistance du fluide à l'écoulement sous une contrainte donnée. Elle provient du frottement entre des couches adjacentes de fluide se déplaçant à des vitesses différentes. Pour l'écoulement laminaire, le gradient de vitesse est appelé taux de cisaillement D (ou « shear rate » en s^{-1}), et la force par unité de surface créée ou produite par l'écoulement est la contrainte de cisaillement τ (ou « shear stress » en Pa). Le rapport de la contrainte de cisaillement sur le taux de cisaillement correspond à la viscosité dynamique η du fluide (en Pa.s) : $\eta = \frac{\tau}{D}$.

Le **comportement rhéologique** s'étudie à l'aide de rhéogrammes réalisés à température et pression constantes. La courbe d'écoulement $\tau = f(D)$ permet de visualiser la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de cisaillement et d'en déduire la courbe de viscosité $\eta = f(D)$. La rigidité des macromolécules permet de classer les comportements rhéologiques des gels en trois catégories (voir *figure*) :

- comportement newtonien décrit par la relation de Newton : la solution est faiblement visqueuse et cette viscosité est constante quelle que soit la vitesse de cisaillement. Les macromolécules sont ramifiées ou globulaires et occupent un volume assez faible ;
- comportement rhéofluidifiant (dit pseudoplastique) modélisable par la relation d'Ostwald dans laquelle K représente l'indice de consistance et n l'indice d'écoulement : la solution est visqueuse et cette viscosité diminue lorsque la vitesse de cisaillement augmente. Les macromolécules sont déployées et déformables ;
- comportement à seuil d'écoulement (dit plastique) : la solution est stable tant qu'on ne lui applique pas une certaine contrainte de cisaillement qui correspond au seuil d'écoulement τ_0 . Au-delà de ce seuil, on observe un comportement rhéofluidifiant. Des modèles comme celui de Casson peuvent être employés.



Représentation et modélisation des comportements rhéologiques des gels [11].

Pour certaines substances, la diminution au cours du temps de la viscosité apparente sous contrainte constante est réversible. Une fois la contrainte relâchée, reprendre la structure d'origine nécessite une durée spécifique : ce comportement est appelé thixotropie [8].

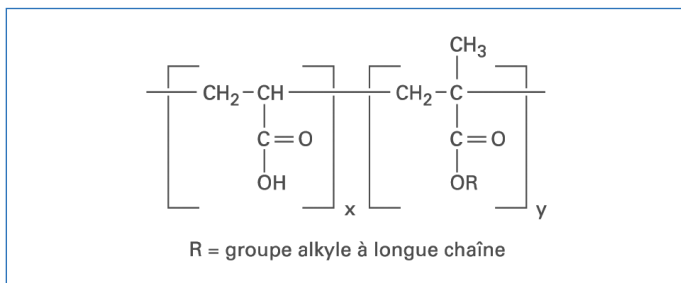


Figure 1 - Structure chimique des copolymères d'acide acrylique greffé par un groupe alkyle.

concentration en polymères induit des interactions spécifiques entre certains groupes ou segments, comme des liaisons hydrogène, hydrophobes ou des réticulations.

Les profils rhéologiques sont importants pour la stabilité des produits et l'impact sensoriel [11]. Une viscosité importante à faible gradient permet d'éviter les coulures lors de la prise en main, un comportement rhéofluidifiant facilite l'étalement du produit lors de l'application.

Mécanisme d'épaississement de différents polymères synthétiques

Plusieurs familles de polymères peuvent être employées pour formuler des GHA selon la viscosité, la transparence et la tolérance aux électrolytes souhaitées. Le mécanisme d'épaississement est étudié ici pour les polymères synthétiques présents dans les formules indicatives de l'annexe 2.

- Les **polymères Carbopol®** (INCI : « acrylates/C10-30 alkyl acrylate crosspolymer ») sont des copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique et d'une longue chaîne d'alkyl acrylate réticulé avec un éther allyle de pentaérythritol ou de saccharose. Leur structure chimique est présentée sur la figure 1.

Le greffage de chaîne alkyle crée une molécule amphiphile avec une partie hydrophile et une partie lipophile, ce qui permet d'améliorer la tolérance aux électrolytes et aux tensioactifs, la transparence et les propriétés émulsionnantes [8].

Le degré de réticulation des différents grades de Carbopol® mène à des propriétés d'écoulement différentes. Une macromolécule est dite réticulée si elle est constituée de chaînes linéaires reliées par des liaisons chimiques. La réticulation conduit à une structure en réseau plus ou moins rigide et déformable.

Lorsqu'elles sont dispersées dans l'eau, les molécules acides sèches, étroitement enroulées (figure 2a) s'hydratent et se déroulent partiellement. Les solutions de polymères Carbopol® Ultrez dispersés ont une plage de pH approximative de 2,5 à 3,5 en fonction de la concentration et présentent de très faibles viscosités. Le moyen le plus courant d'obtenir un épaississement maximal consiste à convertir les polymères acides Carbopol® en sels avec une base commune telle que l'hydroxyde de sodium (soude) ou la triéthanolamine (TEA) ; il s'agit de l'opération de neutralisation (figure 2b) [12].

Une fois qu'un neutralisant est ajouté à la dispersion, les polymères se déploient dans le milieu aqueux grâce aux répulsions électrostatiques entre les groupes carboxyles déprotonés. Les macromolécules enchevêtrées gênent la mobilité de l'eau et l'épaississement se produit progressivement. La viscosité des polymères Carbopol® est optimale pour un pH de 6,5 à 7,5. Elle commence à diminuer à partir d'un pH de 9,0 à cause des répulsions électrostatiques provoquées par la présence d'électrolytes en excès.

L'éthanol et l'isopropanol peuvent être épaissis avec des polymères Carbopol®. Le facteur critique est le choix du neutralisant en fonction de la quantité d'alcool à gélifier. Si le mauvais neutralisant est utilisé, les sels du polymère Carbopol® précipiteront car ils ne seront plus solubles dans le mélange hydro-alcoolique. Pour un taux d'alcool de 60 %, la triéthanolamine peut être utilisée ; l'aminométhyl propanol est recommandé pour un taux de 80 % [12].

- Les **polymères SEPINEO™** sont des polymères anioniques préneutralisés prêts à l'emploi. Ils permettent d'incorporer des teneurs élevées en solvants, notamment l'alcool à 95° (voir tableau) [13].

Les polymères SEPINEO™ D.E.R.M (forme concentrée en poudre obtenue après séchage) sont des latex synthétisés par polymérisation en émulsion inverse. Une phase « eau + polymère » est dispersée dans une phase « huile + tensioactif ». Au contact de l'eau, le tensioactif s'inverse et libère ainsi le polymère. La phase d'hydratation est rapide. Le grade de polymère est un acrylate couplé à un copolymère. Leur mise en œuvre est facile avec un épaississement immédiat sans neutralisation et permet une formulation à froid sans cisaillement important pour une gamme de pH comprise entre 3 et 11. Ils peuvent stabiliser 20 à 30 % de phase grasse sans ajout d'émulsifiant et sont résistants au cisaillement.

Les polymères SEPINEO™ PHD 100 (forme concentrée en poudre) sont obtenus par voie précipitante. Tout comme les

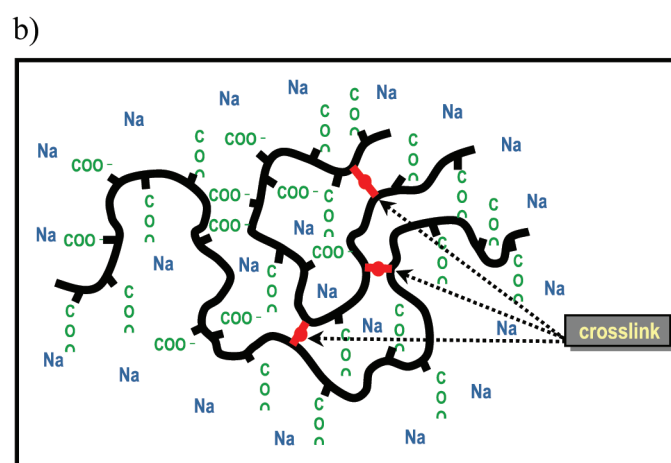
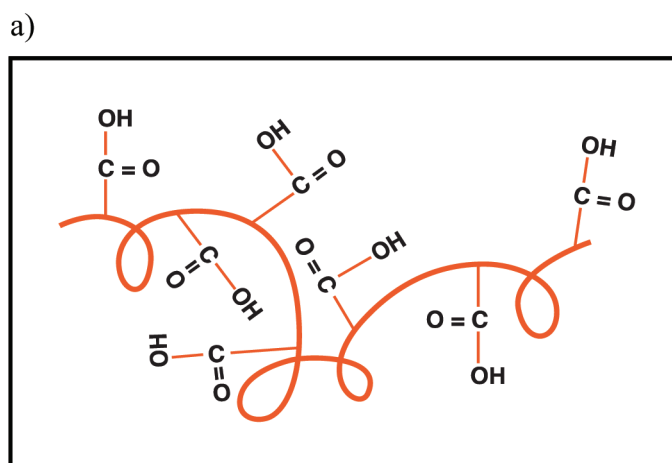


Figure 2 - Représentation schématique de la molécule de polymère Carbopol® a) à l'état enroulé et b) à l'état neutralisé et dispersé [12].

Polymère	SEPINEO™ D.E.R.M (poudre)	SEPINEO™ PHD 100 (poudre)
INCI	Hydroxyethyl Acrylate/Sodium Acryloyldimethyl Taurate Copolymer	Polyacrylate Crosspolymer-6
Compatibilité avec l'éthanol 95°	65 % p/p (~ 71,49 % v/v) à 2 %	> 95 % p/p (~ 95 % v/v) à 2,8 %
Équipement : mobiles d'agitation	Hélices à flux axial Turbines à débit radial ou tangentiel	

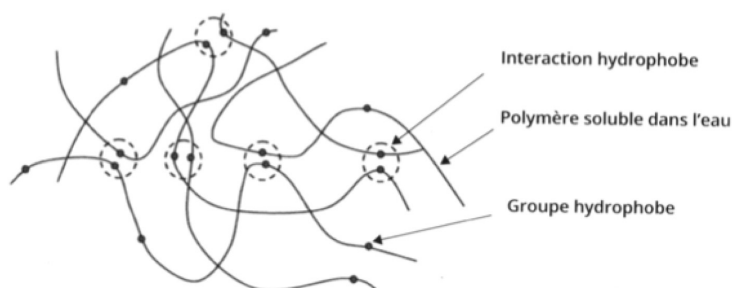
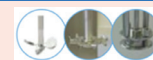


Figure 3 - Organisation des polymères associatifs [8].

carbomères, qui sont des polymères hydrophiles d'acide acrylique, ils comportent de nombreux sites ioniques et se déploient par répulsions électrostatiques. Ces polyélectrolytes présentent en outre un comportement associatif lié aux interactions hydrophobes entre les chaînes de polymères (figure 3). Les radicaux hydrophobes greffés le long du squelette hydrophile du polymère perturbe le réseau de liaison hydrogène des molécules d'eau. Les éléments hydrophobes sont alors exclus dans des micelles pour réduire l'énergie de solvation. Le réseau se forme par de très fortes interactions hydrophobes et les viscosités obtenues peuvent devenir très importantes. Plus performants par rapport à la transparence et d'un toucher plus riche, leur mise en œuvre fonctionne à froid mais nécessite un cisaillement plus important.

L'étude du mécanisme de gélification est importante pour comprendre les propriétés obtenues en termes d'apparence, de consistance, de préhension et d'application du produit. Il est donc impératif pour le formulateur de bien maîtriser les caractéristiques des différents gélifiants afin de faire un choix approprié à la problématique rencontrée [8].

Mise en situation professionnelle en BTS Métiers de la chimie

L'activité a pour objectif de proposer aux élèves, en situation de confinement, un problème professionnel d'actualité pour leur faire vivre une démarche calquée sur celle d'un laboratoire de formulation :

« Vous exercez des activités de technicien dans un laboratoire de recherche et développement d'une entreprise de cosmétiques. Suite au contexte sanitaire et à l'arrêt du 20 mars 2020, votre équipe doit mettre au point une formule de gel hydro-alcoolique en vue de sa commercialisation dans un flacon pompe. Après avoir pris contact auprès de vos fournisseurs, votre équipe sélectionne et étudie quatre formules guides en vue de les perfectionner (annexe 2).

Votre laboratoire utilise de l'eau désionisée et de l'éthanol à 96 pour cent V/V. Vous avez à votre disposition les fiches de sécurité des matières premières et les fiches techniques des polymères. »

Cette problématique générale se décline en sous-activité, chacune étayée d'intentions didactiques précises.

Élaboration du cahier des charges

La première partie du travail consiste à participer à l'élaboration du cahier des charges. Il s'agit d'analyser la demande, de contribuer à la définition du produit, d'identifier et de prendre en compte les contraintes techniques, réglementaires et économiques [14].

Les étudiants sont invités à rechercher en autonomie des informations sur les GHA et sur les évolutions réglementaires liées à la situation sanitaire de mars 2020. Il s'avère nécessaire de cibler avec eux les sites à privilégier comme ceux de legifrance.gouv.fr [3, 5-6], ansm.sante.fr [7] ou regard-sur-les-cosmetiques.fr [15]. La mise en commun des informations recueillies permet à chacun de participer à la finalisation d'un cahier des charges plus abouti. Le professeur joue le rôle de régulateur dans les échanges et centralise les apports en les inscrivant au fur et à mesure dans un tableau (voir annexe 3). Cette façon de procéder peut être facilement reproduite en classe avec une participation active des élèves.

Les propriétés attendues pour sélectionner le gélifiant sont plus difficiles à évaluer par les étudiants. Mettre à leur disposition de la bibliographie comme des extraits du chapitre sur les gels du livre *Conception des produits cosmétiques* [8] peut les aiguiller dans cette étude. Dans le cadre de cette activité proposée en situation de confinement, l'approche sensorielle est privilégiée : les étudiants doivent décrire leurs attentes lors de l'utilisation d'un GHA.

Les échanges entre pairs et avec le professeur par le biais de la classe virtuelle donnent lieu à des discussions sur la situation exceptionnelle et ses nombreuses répercussions sanitaires, économiques, mais aussi sociales. Au travers des recherches sur le sujet, les étudiants prennent la mesure des impacts de la crise sanitaire sur les industries et peuvent également s'exprimer sur leurs ressentis quant à leurs conditions de vie et de travail.

Étude des formules de GHA

La classe virtuelle, divisée en groupe de trois à quatre élèves, se voit attribuer une formule d'orientation. Chaque équipe doit comprendre le rôle des matières premières et plus particulièrement celui du polymère. L'objectif de cette tâche est de rechercher dans la documentation technique les informations pour expliquer le mécanisme d'épaississement et la formation du gel. Après concertation, chaque équipe doit ensuite tracer l'allure des rhéogrammes de la formule étudiée et expliquer les termes à employer pour décrire les axes et les profils rhéologiques.

Les étudiants ont déjà travaillé des notions de rhéologie qu'ils vont pouvoir réinvestir. Ils connaissent les définitions fondamentales et ont appris à identifier à partir de rhéogrammes

les comportements des fluides. Les différentes familles d'additifs utilisées pour modifier la rhéologie des produits formulés ont également été abordées [2].

Des aides sont apportées pour que chaque équipe puisse extraire les données utiles à la compréhension des liaisons mises en jeu lors de la formation du réseau tridimensionnel. Les confusions sont nombreuses entre les modes d'action des épaississants inorganiques et organiques non associatifs, associatifs et associants, comme en témoignent ces réponses apportées par certains étudiants : « *Lorsqu'on soumet le gel à une contrainte, il se produit facilement une rupture des liaisons hydrogène et par suite une déstructuration du réseau formé. Le comportement est donc rhéofluidifiant, avec en plus de la thixotropie, car la rupture de la structure due à la contrainte n'est pas définitive.* » Selon eux, un gel est systématiquement thixotrope et le réseau ne se forme que par des liaisons de type hydrogène. Ce comportement est caractéristique des gélifiants minéraux utilisés en phase solvant, comme les argiles modifiées. Dans les cas étudiés, il s'agit de polymères qui se déploient en phase aqueuse par répulsions électrostatiques et des réticulations ou des interactions hydrophobes résistantes au cisaillement sont également en jeu. Le profil des formules guides à ces concentrations en polymères est effectivement rhéofluidifiant, avec un seuil d'écoulement plus ou moins marqué, mais ne présente pas de thixotropie. À faible taux de cisaillement, les enchevêtrements empêchent l'écoulement sous cisaillement ; la viscosité est donc élevée. Avec l'augmentation du taux de cisaillement, les chaînes s'orientent dans le sens de l'écoulement et commencent à se démêler, et la viscosité diminue [16].

Fabrication des GHA

La troisième activité consiste à concevoir et préparer les expériences réalisables dans le laboratoire de formulation. Le guide de production locale des solutions hydro-alcooliques selon les formules recommandées par l'OMS consulté en préambule doit être adapté aux formules proposées et intégrer l'incorporation de polymères nécessitant plus ou moins de cisaillement [17].

Pour vérifier la bonne compréhension et l'appropriation des protocoles proposés par les fournisseurs (*annexe 4*), chaque groupe d'étudiants doit présenter une fiche de fabrication comprenant l'ensemble des informations nécessaires à la formulation en laboratoire de 200 g de GHA (*annexe 5*). Doivent être précisés les méthodes et les équipements sélectionnés pour réaliser les expériences, notamment le mobile d'agitation. La difficulté de ce type de formulation à froid réside dans le contrôle du cisaillement afin de ne pas incorporer de bulles d'air et d'éviter l'apparition de grumeaux dus à l'hydratation en surface d'agglomérats de polymères. Une étape de neutralisation est indispensable au déploiement des polymères Carbopol®.

Les étudiants doivent calculer les masses à peser et déterminer la quantité d'éthanol nécessaire à chaque formule en vérifiant qu'elle correspond au cahier des charges – l'occasion de revoir les titres alcoométriques volumiques et massiques avec les étudiants.

Contrôle qualité des GHA

Les étudiants participent ensuite à l'élaboration d'une fiche de contrôle (*annexe 6*), en indiquant les tests et analyses nécessaires pour établir la conformité du produit formulé. Les spécifications dépendent du cahier des charges fixé. L'objectif

est de pouvoir vérifier à l'issue des essais de formulation les fonctionnalités souhaitées.

Les descripteurs retenus pour réaliser les analyses sensorielles sur les gels sont listés en *annexe 7*.

Durant leur formation, les futurs techniciens chimistes mettent en œuvre des méthodes de contrôle de la rhéologie par viscosimétrie et rhéométrie. Afin de tester leur aptitude à analyser des résultats expérimentaux, les étudiants sont questionnés sur la signification des valeurs de viscosité des gels indiquées par les fournisseurs. Pour qu'elles soient comparables, les paramètres de mesure doivent être clairement précisés. La température, le choix de l'appareil et du mobile, la vitesse de rotation et l'histoire du produit ont une influence sur la mesure. Cette discussion permet d'établir les conditions de mesure à mettre en place au laboratoire.

Les étudiants proposent également des mesures rhéologiques : tracés des courbes d'écoulement et de viscosité, détermination des seuils d'écoulement par extrapolation de modèles, par tangente ou mesures oscillatoires, évaluation de la thixotropie par le test 3-ITT (« three interval thixotropy test »).

Conclusion sur l'activité et prolongement

Cette activité à distance s'est déroulée en plusieurs séances en fonction de l'avancement des groupes. L'objectif était de placer l'étudiant dans un contexte d'actualité favorisant une approche expérimentale de la formulation. Bien que n'ayant pas le matériel à disposition, il a été possible d'imaginer le travail à effectuer en pratique et de visualiser les manipulations et analyses à mener. La rhéologie est abordée au travers d'un cas concret avec l'exploitation des fiches techniques des polymères utilisés.

La mise en situation a permis aux étudiants de mieux s'engager dans l'activité. Le travail de groupe a été bénéfique dans ce contexte particulier bien que sa mise en œuvre soit délicate de par les problèmes de connexion ou de matériel informatique. La partie la plus difficile à aborder pour les étudiants est celle concernant le mécanisme d'épaississement des polymères. La mise en commun des informations lors des échanges ont permis de corriger certaines erreurs de compréhension et les confusions entre les familles d'additifs rhéologiques et le comportement rhéologique associé.

Les travaux réalisés en avril et mai 2020 ont été réinvestis en septembre 2020 dans le cadre de travaux pratiques en laboratoire de formulation. Chaque équipe a fabriqué et contrôlé la formule qui leur avait été confiée. Les résultats indiqués en *annexe 8* peuvent servir d'observables pour repérer si les élèves ont bien compris l'origine des propriétés rhéologiques des gels hydro-alcooliques.

Des modifications des formules guides de gel hydro-alcoolique sont envisageables pour parvenir à de meilleures performances : substitution ou ajout d'hydratants, association d'épaississants par exemple. Elles peuvent être menées à partir d'une étude de marché et en tenant compte des matières premières à disposition au laboratoire. Chaque équipe d'étudiants pourrait ainsi juger des éventuelles améliorations apportées et mettre en commun leurs observations. L'objectif ne serait pas forcément d'obtenir la meilleure formule, bien que ce défi puisse amener les élèves à se surpasser, mais plutôt d'ouvrir la discussion sur les compromis à effectuer pour parvenir à un consensus.

* Le fichier des annexes est téléchargeable librement sur www.lactualitechimique.org (page liée à cet article).

[1] Vademecum continuité pédagogique, Ministère de l'Éducation nationale, Version 20 mars 2020, www.education.gouv.fr/sites/default/files/2020-03/coronavirus-covid-19-vademecum-continuit-p-dagogique-66201.pdf

[2] Référentiel du BTS Métiers de la chimie, Ministère de l'Éducation nationale, de l'Enseignement supérieur et de la Recherche.

[3] Arrêté du 6 mars 2020 portant diverses mesures relatives à la lutte contre la propagation du virus Covid-19, *Journal officiel*, 7 mars 2020, texte 18.

[4] D. Paitraud, Solutions hydro-alcooliques : quelle formulation et quel prix de vente ?, VIDAL actualités, 19 mars 2020, www.vidal.fr/actualites/24487/solutions_hydro_alcooliques_quelle_formulation_et_quel_prix_de_vente_edit_du_24_mars_2020

[5] Arrêté du 13 mars 2020 autorisant par dérogation la mise à disposition sur le marché et l'utilisation temporaires de certains produits hydro-alcooliques utilisés en tant que biocides désinfectants pour l'hygiène humaine, *Journal officiel*, 14 mars 2020, texte 17.

[6] Arrêté du 20 mars 2020 modifiant l'arrêté du 13 mars 2020 autorisant par dérogation la mise à disposition sur le marché et l'utilisation temporaires de certains produits hydro-alcooliques utilisés en tant que biocides désinfectants pour l'hygiène humaine, *Journal officiel*, 21 mars 2020, texte 7.

[7] ANSM, Dossier Pandémie grippale – Les produits hydro-alcooliques.

[8] Gels, in *Conception des produits cosmétiques. La formulation*, A.-M. Pense-Lhéritier (coord.), Lavoisier, 2016, p. 113-130.

[9] CL-H0004B Hand Sanitizing Gel – Lubrizol, www.ulprospector.com/fr/eu/PersonalCare/Detail/77/98813/Hand-Sanitizing-Gel-Formulation-CL-H0004B

[10] Hydroalcoholic gel – Pharma Excipients, Seppic, mars 2020, www.pharmaexcipients.com/wp-content/uploads/2020/03/Hydroalcoholic-Gel-Seppic.pdf

[11] Lamy Rhéology Instruments, Notions de rhéologie, <https://lamyrheology.com/notions-de-rheologie>

[12] Lubrizol, Neutralizing Carbopol® and Premulen™* polymers in aqueous and hydroalcoholic systems, Technical data sheet TDS-237.

[13] Ressources sur les polymères SEPINEO™ P 600, SEPINEO™ D.E.R.M et SEPINEO™ PHD 100, www.seppic.com/fr/sepineo-derm

[14] J.-M. Aubry, G. Schorsch, Formulation - Présentation générale, *Techniques de l'Ingénieur*, J2 110, 1999.

[15] Le gel hydro-alcoolique, est-ce un cosmétique ?, Regard sur les cosmétiques, 2020, <https://regard-sur-les-cosmetiques.fr//nos-regards/le-gel-hydro-alcoolique-est-ce-un-cosmetique-1366>

[16] B. Le Neindre, P. Cancouët, Formulation des polymères synthétiques en cosmétique, *Techniques de l'Ingénieur*, J2 190, 2011.

[17] Vidéo pédagogique sur la fabrication locale de la solution hydroalcoolique, Formulation 1-OMS, 2015, www.youtube.com/watch?v=Cw_rx2tMGuw

Sylvie BRU*,
Professeure agrégée de physique chimie, option procédés physico-chimiques.
Elle enseigne la formulation en BTS Métiers de la chimie au lycée Albert Camus de Moux.

* sylvie.bru@ac-bordeaux.fr



L'Union des professeurs de physique et de chimie

Une association d'enseignants au service des enseignants

Tous les Bup de 1907 à ce jour
en téléchargement gratuit pour toute adhésion et abonnement

Publication numérique mensuelle
avec impression papier trimestrielle



Consultation du Bup en ligne
par articles et par numéro avec BupDoc

- ◆ Pour tous : 1907 → 2015
- ◆ Pour les abonnés : 2016 → 2020



Un congrès organisé chaque année
par une académie différente



Le site : <http://www.udppc.asso.fr>

Espace Labo
Textes statutaires et documents
Gestion du laboratoire...

Espace Collège
Actualités
Journée collège UdPPC...

Espace Lycée
Programmes 2019-2021
Réforme baccalauréat 2021...

Documents thématiques
Autour de la classification périodique
Métrologie...

Siège social et courrier : 42 rue Saint-Jacques - 75005 PARIS
Tél. : 01 40 46 83 80 - Fax : 01 46 34 76 61 - secretariat.national@udppc.asso.fr

Compléments à l'article « Formulation de gels hydro-alcooliques : de l'actualité à l'enseignement confiné », par S. Bru (L'Act. Chim., 2021, 463, p. 39).

Annexe 1 - Formules de gels hydro-alcooliques recommandées en France par l'arrêté du 20 mars 2020 [6]

Composant	Quantité	Composant	Quantité
Éthanol absolu ou 96 % v/v ou 95 % v/v ou 90 % v/v	650 à 750 mL 675 à 777 mL 681 à 786 mL 720 à 830 mL	Éthanol ou 96 % v/v ou 95 % v/v ou 90 % v/v	58 % p/p (~ 65 % v/v à 20 °C) 59,1 % p/p (~ 65 % v/v à 20 °C) 63,7 % p/p (~ 65 % v/v à 20 °C)
Glycérine	50 mL	Glycérine ou Propylène glycol ou Butylène glycol ou Propanediol ou Diglycerine	0,5 à 5 % p/p
Un polymère épaississant au choix parmi :		Polyacrylate Crosspolymer-6	0,4 à 0,8 % p/p
1. Carbomer + Aminomethyl Propanediol	1,5 à 2 mL 0,26-0,35 mL	OU Ammonium Acryloyldiméthyltaurate/ VP Copolymer	0,4 à 1 % p/p
2. Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer + Aminomethyl Propanediol	1,5 à 2 mL 0,26-0,35 ml	OU Carbomer neutralisé à l'aminométhylpropanol (AMP) ou à la soude ou à la triéthanolamine	0,2 à 1 % p/p
3. Water, Acrylates Copolymer, Sodium Lauryl Sulfate + Aminomethyl Propanediol	50-60 mL 1-2 mL	OU Acrylate copolymer neutralisé	1 à 3 % p/p
4. Ammonium Acryloyldiméthyltaurate/VP Copolymer	3,5 à 10 mL	OU Hydroxyéthyl Acrylate/ Sodium Acryloyldiméthyl Taurate Copolymer	0,5 à 2 % p/p
5. Hydroxyethyl Acrylate/Sodium Acryloyldiméthyl Taurate Copolymer, Polysorbate 60, Sorbitan Isostearate, Water	10 à 20 mL	OU Acrylamide/Sodium Acryloyldiméthyl Taurate & Isohexadécane & Polysorbate 80	1 à 4 % p/p
6. Acide Poly Acrylamidométhyl Propane Sulfonique neutralisé partiellement à l'ammoniaque et hautement réticulé	7 mL	OU Acrylates/ C10-C30 alkyl acrylate crosspolymer	0,2 à 1 % p/p
Eau désionisée microbiologiquement propre	Q. S. P. 1000 mL	Eau désionisée microbiologiquement propre	Q. S. P. 100 %



Annexe 2 - Formules d'orientation et caractéristiques de gels hydro-alcooliques proposées par :

- le fournisseur Gatefossé comportant des polymères de la société Lubrizol [9] :

Hand Sanitizing Gel * CL-H0004B INCI Name, Trade name	Weight (%)
Deionized water	38.70
Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer, <i>Carbopol® Ultrez 20 Polymer</i> - OR - <i>Carbopol® Ultrez 21 Polymer</i>	0.25
Propylene Glycol	0.50
Alcohol Denat., <i>SDA 3-C Ethanol 200 Proof</i>	60.00
PEG-33, PEG-8 Dimethicone (and) PEG-14, <i>SilSense® Copolyol-1 Silicone</i>	0.30
Triisopropanolamine	0.25

Product Properties	Carbopol® Ultrez 21 Polymer	Carbopol® Ultrez 20 Polymer
Initial values (measured immediatly)		
Appearance	Clear Gel	Clear Gel
pH	7.3 - 7.6	7.3 - 7.6
Viscosity Brookfield RVT @20 rpm, 25°C, #5 Spindle	8.000 - 12.000 mPa.s	4.000 - 6.000 mPa.s
Clarity (%T) <i>Brinkmann PC 920</i> <i>Colorimeter, 420 nm</i>	90 - 95	97 - 100
Stability	Passed 45°C, 3 months	Passed 45°C, 3 months

- la société Seppic avec polymères de la gamme SEPINEO™ [10] :

 Transparent Hydroalcoholic Gel * EU7037P		 Hydratant Hydroalcoholic Gel* AS40067A	
Aqua/Water	Up to 100%	Aqua/Water	Up to 100%
Ethanol 95°	65.00%	Glycerin	3.00%
Hydroxyethyl Acrylate/Sodium Acryloyldimethyl Taurate Copolymer SEPINEO™ D.E.R.M (powder)	1.50%	Ethanol 95°	66.00%
		Polyacrylate Crosspolymer-6 SEPINEO™ PHD 100 (powder)	0.80%
		Xylitylglucoside – Anhydroxylitol - Xylitol	1.00%
<i>Translucent gel</i> 14.000mPa.s Brookfield S3S6 68.27% v/v		<i>Transparent gel</i> 14.000mPa.s Brookfield S3S6 74.4% v/v	

*Pour des raisons de délais liés au confinement, la conformité avec la norme NF EN 14476 n'a pas été vérifiée pour ces formules par ces fournisseurs en mars 2020.

Annexe 3 - Cahier des charges d'un gel hydro-alcoolique établi par les étudiants en BTS Métiers de la chimie avec mise en commun des recherches individuelles

Critères techniques	
Fonctions d'usage : <ul style="list-style-type: none"> - primaires : - secondaires : - tertiaires 	Désinfectant pour application cutanée uniquement Ne provoque pas d'irritation cutanée Bonne préhension, aspect non filant, pénétration rapide Pas de film gras, collant ou de résidu sur la peau Odeur d'alcool ou parfumée, fraîcheur à l'application
Procédés de préparation et d'application : <ul style="list-style-type: none"> - préparation : - stockage : - utilisation : 	Gel homogène, sans bulle, limpide et incolore pH neutre pour la peau Conditionnement en flacon pompe, stocké à 15-25 °C Viscosité adaptée à la délivrance de 3 à 4 mL environ Séchage rapide permettant un temps de friction de 30 s avant l'obtention de mains sèches
Contraintes réglementaires	
Activité virucide en 30 s testée par la norme européenne EN 14476 Teneur en alcool (éthanol, propan-1-ol ou propan-2-ol) : <ul style="list-style-type: none"> - 60 à 70 % (volume/volume) - ou 530 à 630 mg/g (équivalence obtenue par approximation avec un mélange éthanol et eau) Composition et étiquetage conformes à l'arrêté du 20 mars 2020	
Contraintes économiques	
Prix de vente maximum TTC : 2 € les 50 mL, 3 € les 100 mL, 5 € les 300 mL et 15 € le litre (décret n°2020-197 du 5 mars 2020)	

Annexe 4 - Méthodes de fabrication des GHA issues des fiches techniques des fournisseurs

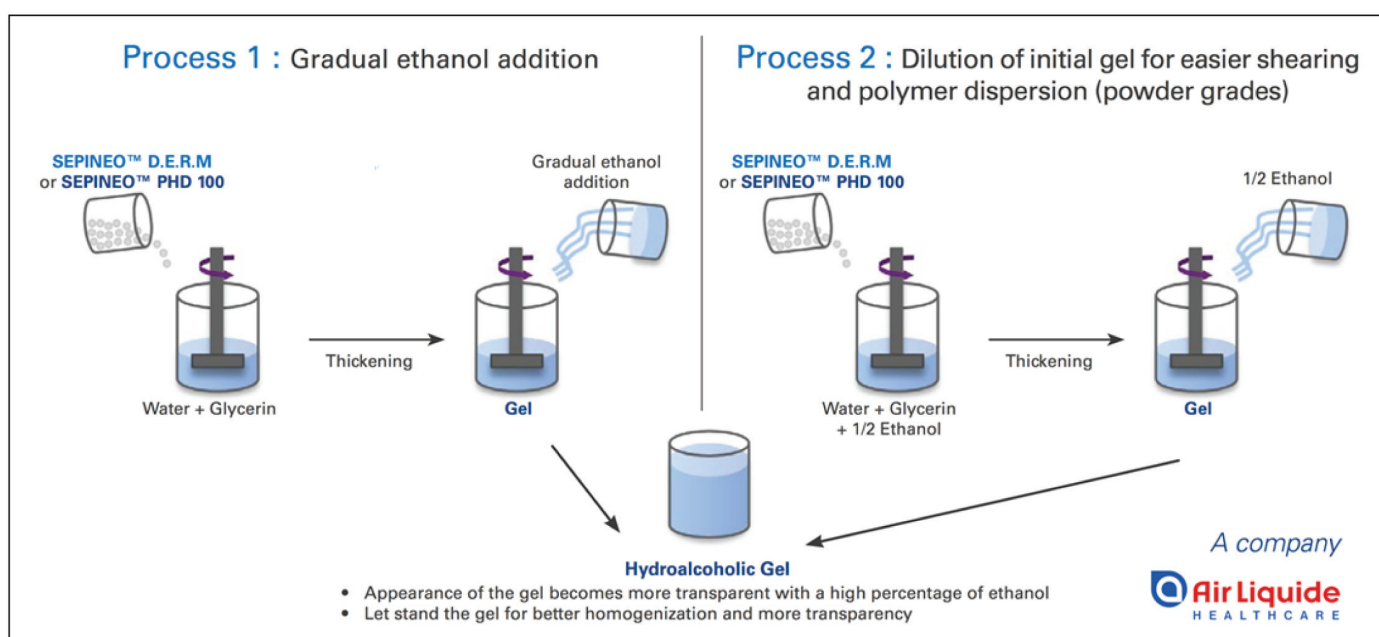
Carbopol® Ultrez Polymers: This method is made easy with Carbopol® Ultrez polymers since you simply sprinkle the polymer on the surface of the water. Allow the polymer to self wet and then begin agitation. The general procedure is described as follows:

1. Disperse the polymer into the water. Mix until smooth to insure a lump free dispersion is obtained.
2. Slowly add the alcohol with agitation and mix until homogeneous.
3. Add emollients if desired. Keep in mind that the order of addition may be critical to maintain product clarity. See “Adding Emollients” for further information.
4. Add the appropriate neutralizing agent with gentle sweeping agitation and mix until smooth.

NOTE: If production equipment constraints require the water and alcohol to be combined before the dispersion of polymer, the Carbopol® Ultrez polymers must be dispersed like a traditional polymer. The Carbopol® Ultrez grade polymers will not self wet in a solution of water and alcohol.

Formulation and Manufacturing Guidelines - Technical Data Sheet TDS-255 – Lubrizol*.

* Technical Data Sheet TDS-255, Formulating Hydroalcoholic Gels with Carbopol® Polymers, Lubrizol.



Procédés de fabrication d'un gel hydro-alcoolique comportant les polymères SEPINEO™ [13].

Annexe 5 - Exemples de fiches de fabrication de gels hydro-alcooliques

FICHE DE FABRICATION			
NOMS DES OPÉRATEURS :		Produit : Hand Sanitizing Gel	Date de fabrication :
		Référence : CL-H0004B	Poste :
Phase	Opérations – Matériel et conditions opératoires	Matières premières	Masse (g)
A	Dans un bécher de 400 mL, introduire l'eau	Eau désionisée	81,4
B	Saupoudrer le polymère à la surface de la phase aqueuse	Carbopol® Ultrez 21	0,50
	Attendre quelques minutes qu'il se disperse et s'hydrate		
	Agiter lentement à l'hélice pour éviter la formation de mousse et de bulles		
C	Après dispersion du polymère, ajouter progressivement l'alcool sous faible agitation et mélanger jusqu'à obtention d'une consistance lisse	Éthanol à 96 % V/V	116,0
D	Ajouter sous faible agitation les hydratants un à un dans la phase aqueuse	Propylène glycol	1,00
	Vérifier la clarté du mélange lors des ajouts successifs	SilSense® Copolyol-1 Silicone	0,60
E	Procéder à l'étape de neutralisation en agitant lentement et ajuster le pH	Triisopropanolamine	0,50

FICHE DE FABRICATION			
NOMS DES OPÉRATEURS :		Produit : Hydratant Hydroalcoholic Gel	Date de fabrication :
		Référence : AS40067A	Poste :
Phase	Opérations – Matériel et conditions opératoires	Matières premières	Masse (g)
A	Dans un bécher de 400 mL, introduire l'eau et la glycérine Agiter à la turbine défloculeuse	Eau désionisée Glycérine	74,40 6,00
B	Saupoudrer le polymère à la surface de la phase aqueuse sous agitation	SEPINEO™ PHD 100	1,60
C	Une fois le polymère déployé, ajouter progressivement l'alcool sous agitation de façon à obtenir un mélange homogène	Éthanol à 96 % V/V	116,0
D	Ajouter sous faible agitation l'émollient dans le mélange Laisser reposer le gel pour plus de clarté	Xylitylglucoside – Anhydroxylitol – Xylitol	2,00

Annexe 6 - Fiche de contrôle d'un gel hydro-alcoolique

FICHE DE CONTROLE				
NOMS DES OPÉRATEURS :		Produit : Gel hydro-alcoolique	Date de fabrication :	
		Référence :	Date de contrôle :	
Analyses	Spécifications	Méthode / Appareil	Contrôles sur produit fini	Conformité
Aspect et texture		Étude sensorielle avec sélection des descripteurs		
Clarté relative		Colorimètre Longueur d'onde 420 nm		
pH		pH-mètre		
Viscosité à 25 °C		Viscosimètre RV Mobile 5 à 20 rpm		
Rhéogrammes à 25 °C		Rhéomètre Montée en cisaillement		
Stabilité		Étude à froid (4 °C), à température ambiante et à chaud (45 °C)		
Densité à 25 °C		Pycnomètre		
CONFORMITÉ, JUSTIFICATION ET ACTION CORRECTIVE SI BESOIN				
DEVENIR DU LOT			VISA	

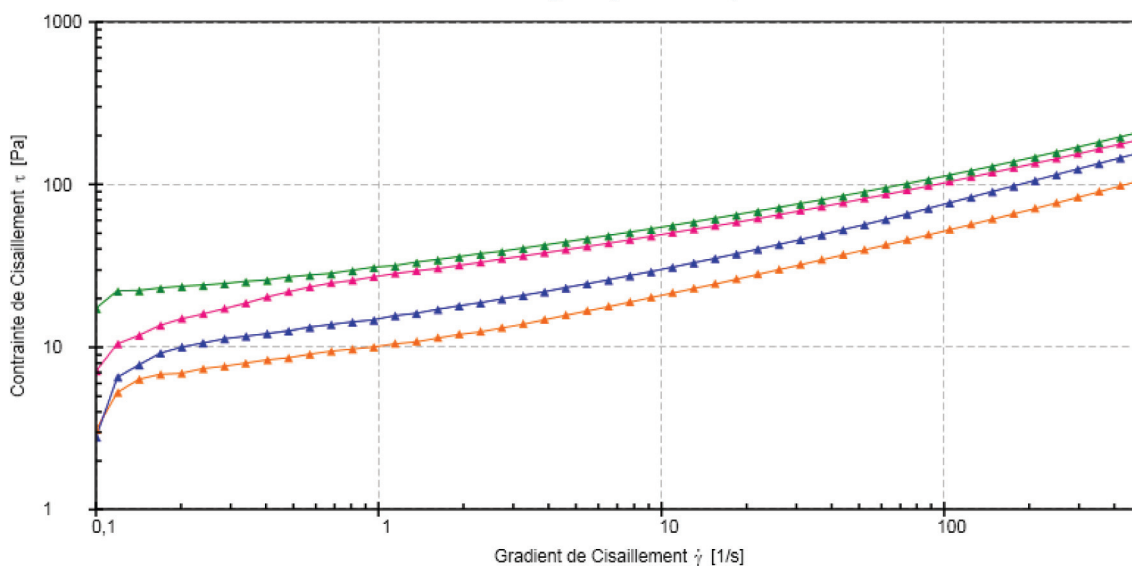
Annexe 7 - Analyses sensorielles de gels hydro-alcooliques

Phases	Action	Descripteurs
Apparence du produit avant manipulation	La lumière est totalement transmise Le produit étalé en spirale conserve sa forme	<ul style="list-style-type: none"> • Transparent • Intégrité de forme
Propriétés perçues lors de la prise en main	Le produit s'écoule facilement dans la main Il se forme un film continu en tamponnant le dos de la main avec l'index	<ul style="list-style-type: none"> • Fluide • Filant
Propriétés perçues durant l'application du produit sur la peau	Le produit facilite le déplacement des mains lors de la friction	<ul style="list-style-type: none"> • Glissant
Propriétés perçues après application sur la peau	Après 30 s de friction : Le produit a disparu et ne laisse pas de résidu Une adhésion est ressentie à la pression des mains Une sensation de tiraillement est ressentie	<ul style="list-style-type: none"> • Pénétrant • Collant • Asséchant

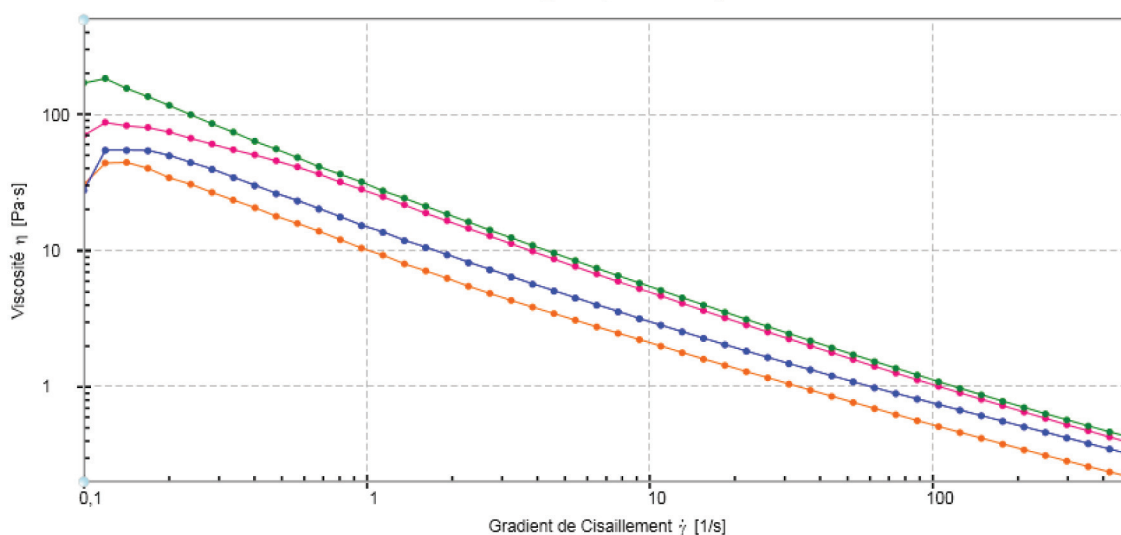
Annexe 8 - Analyses rhéologiques et sensorielles des quatre formules de GHA de l'annexe 2 fabriqués et contrôlés en septembre 2020 par les étudiants en BTS Métiers de la chimie

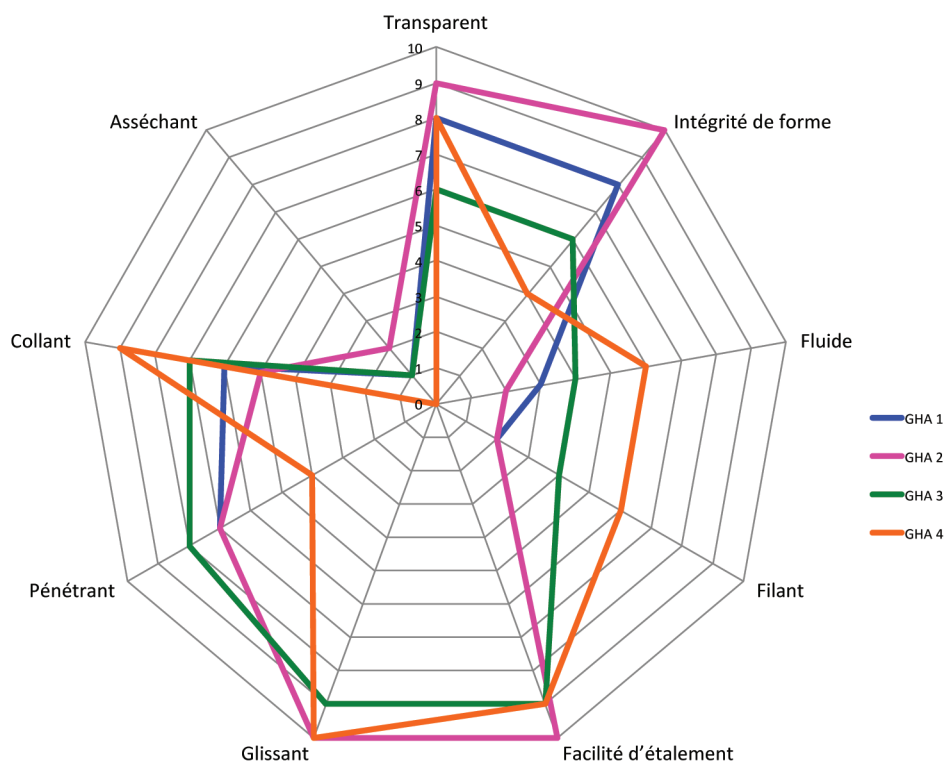
Formule	Hand Sanitizing Gel CL-H0004B		Transparent Hydroalcoholic Gel EU7037P	Hydratant Hydroalcoholic Gel AS40067A
Polymère	Carbopol® Ultrez 20	Carbopol® Ultrez 21	Sepineo D.E.R.M	Sepineo PHD 100
Légende				
Seuil d'écoulement par tangente	6,8 Pa	6,2 Pa	16,7 Pa	3,9 Pa
Thixotropie (3ITT) : reprise de structure à t = 60 s	84,8 %	96,5 %	99,3 %	99,9 %

Courbe d'écoulement des gels hydroalcooliques à 25°C



Courbes de viscosité des gels hydroalcooliques à 25°C





Les profils sensoriels des quatre gels montrent que les GHA 1 et 2, plus performants par rapport à la transparence, sont consistants, peu filants, mais plus asséchants. Le GHA 4, bien que plus fluide, pénètre difficilement ; il s'avère un peu filant mais il réduit la sensation d'assèchement et de collant. Le GHA 3 est trouble, moins glissant et plus pénétrant.