

Chimie et cosmétiques

Une longue histoire ponctuée d'innovations

Véronique Nardello-Rataj et Frédéric Bonté

La cosmétique est une science pluridisciplinaire associant sciences pures et sciences appliquées et intégrant connaissances en biologie, chimie, biochimie, formulation, physiologie, psychologie, sociologie, sciences neurosensorielles, pharmacie...



Cristaux de galène

Les cosmétiques les plus anciens ont été retrouvés dans les sépultures en Égypte et remontent à la 1^{ère} dynastie (vers 3100-2907 av. J.-C.) [1-4]. Si pendant longtemps, les parfums étaient réservés au culte des dieux, très vite, dès cette époque, les femmes se mirent à utiliser des onguents parfumés à base d'huiles végétales (huile de palme, huile d'olive...) mélangées à des herbes aromatiques pour protéger leur peau du vieillissement. Cléopâtre fut la

première à collecter des recettes de beauté dans un ouvrage. Le maquillage raffiné du visage apparaît ensuite ; le blanc, le rouge et le noir sont les trois couleurs utilisées que l'on retrouve pour la parure dans toutes les civilisations. Grâce aux techniques actuelles, notamment la microscopie électronique à balayage, il a été montré que les fards de l'époque étaient des mélanges complexes à base de dérivés du plomb. L'utilisation de la diffraction des rayons X a par ailleurs permis d'identifier quatre minéraux comme constituants principaux des phases minérales de ces fards : la **galène** (sulfure de plomb toxique composant les fards antiques noirs et les khôls utilisés pour le maquillage des yeux), la **cérusite** (pigment blanc naturel encore appelé « blanc de Saturne » composé de carbonate de plomb (PbCO_3) utilisé pour les teintes claires), la **laurionite** (de formule PbClOH) et la **phosgénite** (minéral constitué de chlorocarbonate de plomb (PbCl_2CO_3) [5]. La laurionite et la phosgénite existent à l'état naturel mais sont peu abondantes ; elles se forment par oxydation des minéraux de plomb en présence d'eaux carbonatées et chlorées. La preuve de leur synthèse montre que, dès 2000 avant J.-C., on utilisait la chimie des solutions pour la fabrication de matériaux entrant dans la composition des cosmétiques [6]. Les Égyptiens de l'époque jouaient donc déjà aux chimistes et obtenaient probablement ces minéraux précieux en broyant les oxydes de plomb qu'ils mélangeaient ensuite à des eaux riches en carbonate et en chlore avant de les filtrer. Ils étaient, sans le savoir, aussi rentrés dans le domaine des nanotechnologies et de la maîtrise de la lumière *via* les cristaux ! Ils utilisaient également de l'**hématite** rouge, composé minéral constitué d'oxyde de fer III (Fe_2O_3) pour colorer les joues et les lèvres. La teinte la plus populaire pour les paupières était le vert profond de Moszimit, **malachite** broyée de Syrie (carbonate minéral de formule $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$).

Un peu plus tard, les premiers pains de savon, constitués d'huile végétale ou animale, de cendres d'os ou de bois extraits de plantes parfumées, sont apparus à Pompéi où les vestiges d'une savonnerie ont d'ailleurs été exhumés. Des crèmes cosmétiques étaient utilisées comme fond de teint par les femmes romaines pour avoir un teint plus pâle. Le biochimiste Richard Evershed et son équipe (Université de Bristol) ont mis en évidence trois ingrédients majeurs dans une crème datant de 150 ans après J.-C. : de la **graisse animale** provenant

de bovins ou d'ovins, de l'**amidon**, toujours utilisé de nos jours dans les cosmétiques pour en diminuer l'aspect gras, et de l'**étain**, probablement utilisé comme pigment blanc [7]. L'acétate de plomb était fréquemment utilisé à l'époque pour obtenir cette pâleur recherchée, mais ses effets néfastes sur la santé commençant à être connus au II^e siècle, l'étain, que l'on peut trouver à l'état naturel sous forme de **cassitérite** (SnO_2), a sans doute été le produit de substitution idéal. À la même époque, la **lanoline** (graisse issue du suint à base d'oléine et de stéarine) constituait, à Athènes, la base des cosmétiques destinés à atténuer les rides. Toute la mémoire de ce raffinement de soin et de maquillage a brutalement disparu avec les guerres incessantes et les incendies successifs de Rome après 390.

La Renaissance italienne, avec la beauté botticellienne, et le Moyen Âge, où le maquillage est diabolique, seront marqués par l'utilisation de recettes de beauté dangereuses et toxiques à base par exemple de **blanc de céruse** (sulfure de plomb, PbS) ou de **rouge vermillon** (sulfure de mercure, HgS) utilisés pour améliorer le teint.

La fin du XVIII^e et le XIX^e siècle marquent un vrai retour de l'hygiène et l'apparition de nouveaux produits cosmétiques et parfumants, accompagnés de nombreux ouvrages sur les soins du visage et du corps. L'eau ne fait plus peur, la toilette sèche à base de linges imbibés perd de sa force au profit du bain et des vinaigres de toilette... Peu à peu, avec les progrès de la chimie et des sciences en général, les cosmétiques évoluent pour être de plus en plus sophistiqués. Les préparations s'industrialisent au sein d'ateliers de plus en plus perfectionnés. Les produits sont encore d'origines animale et végétale et les extraits divers proches de l'opothérapie⁽¹⁾ (moelle de bœuf, placenta, graisse d'ours) côtoient les extraits végétaux (quinquina, laitue...).

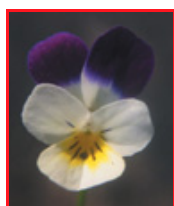
Les grandes révolutions en termes de formulation n'arriveront réellement qu'après la Première Guerre mondiale, grâce notamment à l'utilisation de dérivés issus de la chimie du pétrole puis, à partir de 1940, grâce à la synthèse de nombreux tensioactifs. Différents types de formules (légères, riches, plus ou moins onctueuses...) voient alors le jour et succèdent aux « cold cream »⁽²⁾. L'innovation dans le domaine de la formulation fait de grands bonds en termes de sensorialité, d'aspect dans le pot et d'application. Mousses craquantes, émulsions « chantantes », crèmes évanescences, textures ultra-fraîches deviennent réalité.

L'emploi de molécules réellement actives donnent leur noblesse aux produits de soin qui masquent et corrigent les imperfections du temps. Des couleurs explosent et la maîtrise de la lumière, des maquillages poudre, des fonds de teint imperceptibles donnent de l'éclat aux visages.



Les produits cosmétiques doivent leur évolution constante aux apports successifs de la chimie des solutions, de la chimie de synthèse, de la chimie des polymères et plus récemment, de la chimie des colloïdes. Les cosmétiques se répartissent en diverses catégories qui se déclinent en plusieurs types de produits : les produits de soin (hydratants, anti-rides, anti-âge, amincissants, anti-tâches, raffermissants...), les produits de maquillage des yeux (mascaras, liners...), du visage (fonds de teint, poudres...), des ongles (vernis), des lèvres (rouges et brillants à lèvres), les produits solaires (protection, autobronzants...), les produits d'hygiène corporelle (savons, douche, bain, dépilatoire, déodorants...), les capillaires (shampoings, colorations, teintures, permanentes, lotions antichute, fixatifs, laques...) et les parfums ou les hydroalcooliques (extraits, eaux de toilette, eaux de parfum...). À ces produits s'associent des principes de formulation : les émulsions ou systèmes multiphasiques, les solutions, les gels, les mélanges de corps gras, les mélanges de poudres, les aérosols et les nouvelles formes de produits (patches).

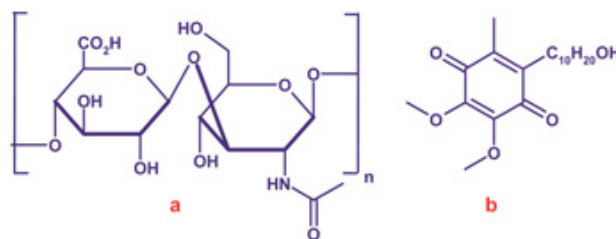
À titre d'exemple, les produits de soin « anti-âge », tels que nous les connaissons aujourd'hui et dont le marché est en croissance constante, sont apparus vers la fin des années 80. Ils sont le résultat de l'émergence d'une nouvelle vision de la biologie cutanée combinée à l'utilisation de technologies plus sophistiquées dans le domaine des actifs⁽³⁾ et de la formulation. Hydrater sa peau est unanimement reconnu depuis de nombreuses années comme le premier geste de soin anti-âge. En 2003, le biologiste américain Peter Agre recevait le prix Nobel de chimie pour ses travaux sur la circulation de l'eau dans le corps. Il avait découvert en effet l'existence des **aquaporines**, petites vannes naturelles protéiniques permettant de distribuer l'eau du corps d'un endroit à un autre, selon les besoins. Des chercheurs de l'industrie cosmétique française ont aussi démontré que ces aquaporines existent dans l'épiderme et sont en charge de son hydratation, ouvrant ainsi la voie à une véritable révolution de l'hydratation. Ces protéines, qui transportent jusqu'à trois millions de molécules d'eau par seconde, diminuent avec le photovieillessement et sous l'effet des agressions extérieures, expliquant le dessèchement de la peau [8]. Les Laboratoires Christian Dior, qui ont été les premiers à travailler sur ces canaux à eau, ont trouvé le moyen de stimuler leur nombre et leur activité, développant ainsi la première crème capable d'hydrater la peau en profondeur : il s'agissait de la gamme « Hydra-Move », à base



Viola Tricolor

d'*Ajuga turkestanica*, une plante d'Asie centrale, qui a donné naissance plus récemment à la gamme « HydrAction » [9-11]. En complément, le sérum « Super-Hydratant » d'Orlane marque une rupture en termes d'innovation scientifique et repose sur le récepteur clé de l'hydratation, le **CD44**, situé sur les membranes des cellules [12]. Le principe actif, un extrait de plante *Viola tricolor*, a le pouvoir de doper la production d'**acide hyaluronique**, seule molécule à retenir jusqu'à mille fois son poids en eau, et permet aussi d'optimiser la disponibilité de l'eau en activant les aquaporines.

Aujourd'hui dans le monde entier, les femmes veulent avoir une peau toujours plus belle. Constamment en mouvement,



(a) L'acide hyaluronique ; (b) L'idebenone.

l'industrie cosmétique, de par ses partenariats de recherche avec les grands centres hospitalo-universitaires du monde entier, a également apporté des réponses dans la lutte contre le vieillissement de la peau. Pendant des décennies, les produits apportaient à la peau des éléments pour en améliorer l'aspect et la texture. Au fil des ans et des découvertes, les cosmétologues ont petit à petit introduit dans les produits de soin des ingrédients actifs qui ont appris à la peau à s'autoréguler. Stimuler son renouvellement, augmenter ses collagènes, son acide hyaluronique, renforcer sa jonction dermo-épidermique, inhiber ses métalloprotéinases... n'ont plus de secret. Après l'emploi des liposomes, des AHA (acides α -hydroxylés), du rétinol, de la vitamine C, des stimulateurs de la synthèse du collagène, des dérivés du soja et autres actifs végétaux dits « hormon-like », des peptides « botox-like », on voit apparaître aujourd'hui au sein de galéniques de plus en plus sensorielles de nouveaux antioxydants, des polyosides à poids moléculaire contrôlé et des ingrédients actifs dans le domaine de la longévité ou de la protection des cellules souches.

Longtemps traditionnelle, la cosmétologie se caractérise aujourd'hui par une approche multiple très technologique. Le domaine des cosmétiques est particulièrement actif en recherche et innovation. L'*encadré* (p. 12) donne quelques exemples datés d'innovations en termes de produits et d'avancées scientifiques qui ont contribué au développement de ce secteur.

Désormais, les femmes, mais aussi les hommes, recherchent dans les cosmétiques de soin ou de maquillage du plaisir et des performances, associés à un retour à la nature. Le devoir des industries cosmétiques, reconnues pour leur dynamisme économique, est de répondre à leurs attentes dans des contextes réglementaires environnementaux de plus en plus exigeants et intégrant désormais les notions de « **chimie verte** », de « **développement durable** » et de « **REACH** ». Ce sont tous ces aspects que nous avons essayé de mettre en avant au travers des articles de ce numéro thématique.

Notes et références

- (1) *Opothérapie* : traitement des maladies par des organes, tissus ou glandes d'origine animale, ou par des extraits de ceux-ci.
- (2) *Cold-cream* : selon l'appellation traditionnelle de la Pharmacopée française, le cold-cream, ou le cérat cosmétique, est une formule épaisse, semi-occlusive.
- (3) *Principes actifs* : substances chimiques fonctionnelles. Pour certains actifs, leur action repose sur la physiologie et la biologie de la peau (ex : les vitamines, les antiradicalaires, les hydratants...) tandis que pour d'autres, tels que les filtres UV, leur action dépend de la fonctionnalité recherchée.
- [1] Brewster B., *A century of change: the language of raw materials, Cosmetics & Toiletries*, **2006**, 121(8), p. 37.
- [2] Greive K., *Cosmetics and life sciences*, IFSCC, **2002**, 5(4), p. 303.
- [3] Dembitsky V.M., Natural surfactants in cosmetics: from ancient times to present day, *Inform*, **2008**, 19(8), p. 577.
- [4] Lasson A., Parfums et fards dans l'Antiquité, *Parfums, Cosmétiques, Arômes*, **1991**, 96, p. 127.
- [5] Dossier SagaScience CNRS : http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/doschim/decouv/couleurs/loupe_fards4.html
- [6] Actes du colloque Pharmacie et Archéologie, *Sciences Chimiques*, CNRS, **2003**, 79.

Quelques innovations et progrès scientifiques liés à la cosmétique

- 1888** Premier déodorant (crème cireuse à base d'oxyde de zinc)
- 1900s** Utilisation des huiles minérales (aspect plus blanc et plus uniforme, moins oxydables)
- 1900** Le chimiste Isaac Lifschütz dépose le brevet de la première émulsion eau-dans-huile à base d'Eucerit® (émulsifiant à base d'alcool de lanoline hautement purifié avec une teneur élevée en cholestérol) qui conduira en 1911 à la commercialisation de la crème Nivea (du latin *nivius* qui signifie « blanc de neige »)
- 1920s** Le chimiste français Paul Baudecroux commercialise le premier rouge à lèvres « indélébile », nommé « Rouge Baiser »
- 1922** Introduction des aldéhydes en parfumerie : naissance du « N° 5 » de Chanel
- 1936** Naissance de l'huile « Ambre solaire » pour « bronzer sans brûler »
- 1932** Création du premier vernis pigmenté, « Revlon Red », qui tient et fait briller les ongles par les frères Revlon et Charles Lachman qui créèrent ensuite la société Revlon
- 1940** Développement des tensioactifs non ioniques (alcools polyéthoxylés : Tweens, Spans, Arlacels...) conduisant à de nouvelles émulsions plus stables et à la sensorialité différente
- 1946** Utilisation de la gomme de cellulose (carboxyméthylcellulose de sodium)
- 1950** Utilisation courante des parabènes (esters d'acide parahydroxybenzoïque) en tant que conservateurs
- 1965** Bangham et Watkins découvrent les liposomes [13-14]
- 1969** Stabilisation des émulsions par les cristaux liquides [15]
- 1970** Développement des pigments nacrés (micatitanes) à base de mica (minéral constitué de silicate d'aluminium et de potassium) recouvert d'une couche transparente de dioxyde de titane (TiO₂) et utilisés dans les ombres à paupières
- 1980s** Premières grandes applications des silicones en cosmétique en remplacement des huiles et des graisses
- 1985** – Utilisation de poudres ultrafines de polyamides (Orgasol® d'Arkema) dans les produits de maquillage
– Les silicones (polydiméthylsiloxanes) sont utilisées comme



- agents conditionneurs dans les « shampoings 2 en 1 »
- Apparition des liposomes à base de lécithine de soja (« Capture C » de Dior) [16]
- 1986** Premiers produits anti-âge à base de niosomes (« Niosome » de Lancôme)
- 1988** – Utilisation du dioxyde de titane (TiO₂) et de l'oxyde de zinc (ZnO) micronisés utilisés comme filtres solaires
– Émulsions microstructurées à base d'hydrogel contenant des myopeptides encapsulés en liposomes (« Myosphère » de Roc)
- 1990s** Utilisation de pigments photochromiques dans les produits de maquillage (Infinite Colors de Shiseido)
- 1993** Introduction des AHA (acides de fruit ou α -hydroxy acides) et de leurs dérivés (plus doux) comme agents exfoliants plastifiants dans les crèmes anti-rides (« Fruition » d'Estée Lauder)
- 1994** Rouges à lèvres « transfert-résistants » à base de cyclotérasiloxanes, silicones volatiles aujourd'hui interdites en raison de l'effet toxique des tétramères de silicone à fortes concentrations (« Colorstay » de Revlon)
- 1995** – Le tire-comédons de Nivea marque l'ouverture vers de nouvelles formes de produits : les patchs
– Produits à base de nanocapsules (« Primordiale » de Lancôme)
- 1996** Produits à base de nanoémulsions (« Re-Source » de Lancôme)
- 1997** – Application des peptides à l'anti-âge (microprotéine pure de « Capture Essentiel » de Dior)
– Utilisation d'élastomère réticulé de silicone (microfibre) en maquillage (fond de teint « Softex » de Helena Rubinstein)
- 1998** Le rétinol (vitamine A) et ses esters sont les nouveaux anti-rides
- 2002** Utilisation des peptides « botox-like » (« D-Contraxol Résolution » de Lancôme)
- 2005** Retour des antioxydants comme anti-âge (« Idebenone » d'Elizabeth Arden)
- 2007** Protection des cellules souches aux propriétés d'auto-réparation de la peau grâce un biovecteur : le Stemsome™ (« Capture XP » de Dior)



- [7] Evershed R.P., Berstan R., Grew F., Copley M.S., Charmant A.J.H., Barham E., Mottram H.R., Brown G., Archaeology formulation of a Roman cosmetic, *Nature*, **2004**, 432, p. 35.
- [8] Sougrat R., Morand M., Gondran C., Barre P., Gobin R., Bonté F., Dumas M., Verbavatz J.M., Fonctionnal expression of AQP3 in human skin epidermis and reconstructed epidermis, *J. Invest. Dermatol.*, **2002**, 118, p. 678.
- [9] Dumas M., Bonté F., Extrait d'Ajuga turkestanica et ses applications cosmétiques, Fr 2 801504, **2001**.
- [10] Dumas M., Godran C., Barre P., Sougrat R Verbavatz J.M., Heusele C., Schnebert S., Bonté F., Effect of an Ajuga turkestanica extract on aquaporin 3 expression, water flux, differentiation and barrier parameters of the human epidermis, *Eur. J. Dermatol.*, **2002**, 12(6), XXVI.
- [11] www.beauty.dior.com
- [12] www.orlane.fr
- [13] Bangham A.D., Standish M.M., Watkins J.C., Diffusion of univalent ions across the lamellae of swollen phospholipids, *J. Mol. Biol.*, **1965**, 13, p. 238.
- [14] Redziniak G., Liposomes et peau, passé, présent, futur, *Pathologie Biologie*, **2003**, 51, p. 279.
- [15] a) Friberg S. *et al.*, Mesomorphous phases, a factor of importance for the properties of emulsions, *J. Colloid Interface Sci.*, **1969**, 29(1), p. 155 ; b) Friberg S., A few examples of importance of phase diagrams for the

properties and behavior of emulsions, *Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology*, CRC Press, **2000**, p. 47.

[16] Brevet Dior Fr 2 521 565, **1982**.



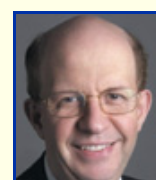
V. Nardello-Rataj

Véronique Nardello-Rataj

Véronique Nardello-Rataj est Professeur à l'Université de Lille 1^a.

Frédéric Bonté

est directeur de la communication scientifique de LVMH Recherche^b.



F. Bonté

Formulation, 59655 Villeneuve d'Ascq.
Courriel : veronique.rataj@univ-lille1.fr

^b LVMH Recherche, 185 Avenue de Verdun, F45800 Saint-Jean de Braye.
Courriel : fredericbonte@research.lvmh-pc.com