

# Travaux pratiques

## Formulons des produits de maquillage

François Ledoux

### Formulation d'une crème teintée biologique

<b>Résumé</b>	La réalisation d'une crème teintée certifiée biologique demande un savoir-faire unique par rapport à la cosmétique traditionnelle. Il faut en effet respecter les nombreux critères induits par le label biologique, en plus des exigences entraînées par la nature du produit en lui-même. Plusieurs aspects d'une telle formule sont étudiés : la mise à la teinte, le pouvoir couvrant et la qualité sensorielle.
<b>Mots-clés</b>	<b>Maquillage, biologique, pigment, label, charge, pouvoir couvrant, diffusion de Mie, texture.</b>
<b>Abstract</b>	<b>How to formulate an organic tinted moisturizer</b> To create a certified organic tinted moisturizer is a unique hard work compared to the traditional cosmetics. In addition to the nature of the product by itself, the organic certification implies numerous criteria to fulfill. Several points of the formula are studied: shade matching, the coverage and the feeling.
<b>Keywords</b>	<b>Make-up, organic, pigment, label, coverage, Mie diffusion, texture.</b>

Le retour aux produits naturels est la tendance incontournable de la formulation cosmétique actuelle. Les produits « biologiques », « écologiques », dénommés de manière raccourcie les produits « bio », deviennent un marché très séduisant auprès des consommateurs. Ceux-ci se sentent souvent désarmés à la lecture des différents ingrédients cosmétiques sur les étiquettes, qui répondent à une nomenclature unique aux cosmétiques. Ceteth-9, méthylparabène et autre sodium laureth sulfate ne donnent aucune idée concrète de ce que peut bien contenir le cosmétique ; ce qui fait que sa composition demeure, pour la plupart des consommateurs, un vrai mystère. Ce mode de communication peu explicite dérange, d'autant plus que des doutes ont émergé sur la nocuité de certains composants, comme les parfums synthétiques ou les conservateurs, et que les contestations à propos de l'expérimentation sur les animaux, ou encore les matières premières issues d'une agriculture utilisant de nombreux pesticides, vont grandissant. Bien que les produits synthétiques ne soient ni plus, ni moins susceptibles de provoquer des effets indésirables que les produits naturels, le retour à des ingrédients issus directement du monde végétal ou minéral rassure le consommateur. À défaut de comprendre la composition du produit, le fait de savoir qu'il est fabriqué à partir d'ingrédients en partie ou en totalité naturels, dissipe les inquiétudes. L'image donnée est celle d'un produit moins nocif, plus sain, « à l'ancienne », qui puise sa source dans le monde végétal et minéral, tout comme les « recettes de grand-mère » concoctées à partir de plantes aux vertus « miraculeuses ».

Dans le monde entier sont donc apparus différents labels de qualité, réglementant de manière plus ou moins draconienne les processus de fabrication, la gestion des déchets, les expérimentations, les contrôles qualités, les ingrédients utilisés ou d'autres paramètres régissant la politique de l'entreprise. Les labels les plus en vogue en ce

moment sont évidemment ceux qui garantissent un produit « bio », et permettent de contrôler non seulement toutes les étapes de la fabrication du produit fini, mais aussi le mode de production et le choix des matières premières. La France et l'Allemagne ont fait office de pionnières dans ce domaine, car de nombreuses certifications biologiques y ont été développées. Certaines d'entre elles se sont étendues à une portée européenne, voire même internationale, comme par exemple la certification Ecocert.

L'objectif de ce TP est de répondre au cahier des charges très exigeant d'un label biologique, dans le cadre de la formulation d'une crème teintée. La majeure partie des cosmétiques bio étant des produits de soin de la peau, l'originalité de cette crème est qu'elle apporte un maquillage léger, intermédiaire par rapport aux fonds de teint liquides, tout en hydratant et en régénérant la peau. Pour le moment, peu de produits de maquillage sur le marché ont pu prétendre à la certification Ecocert. L'exemple sur lequel nous allons travailler le permet.

Nous allons donc étudier la formule et le processus de fabrication d'une crème hydratante teintée qui peut être



certifiée biologique et écologique. La cosmétologie faisant beaucoup appel au domaine du sensoriel, il est logique d'évaluer certaines propriétés de l'émulsion. Après s'être assuré que les critères de conformité d'une crème teintée sont respectés (stabilité, odeur, tenue, pH, hydratation, innocuité), nous apprécierons son pouvoir couvrant et la sensation pendant et après l'étalement, en substituant diverses matières premières, qu'il s'agisse de pigments ou d'agents de texture. Enfin un exercice de mise à la teinte sera proposé.

## Cahier des charges et évaluation des propriétés du produit formulé

Créées en 1975, les crèmes teintées se présentent généralement sous la forme d'émulsion à phase aqueuse externe (huile dans eau : H/E) et permettent de combiner un maquillage léger avec les propriétés traitantes d'une crème : hydratation, protection, anti-radicaux libres, anti-rides... Elles apportent tout le nécessaire pour améliorer l'hydratation et reconstituer le film hydro-lipidique de la peau, sa protection naturelle.

Après avoir appliqué le produit sur la peau, il demeure à la fin du « playtime » un film résiduel coloré et hydratant. Le « playtime » est le temps requis pour étaler le produit de maquillage sous forme fluide et former un film sec et homogène. Ce temps dépend de la capacité d'absorption de la peau, de la composition du maquillage et de l'environnement ambiant.

Le résidu-type, considéré comme sec après évaporation des composés volatils (solvants aqueux, alcools ou silicones volatils), est constitué de charges, de pigments et de liants essentiellement (voir encadré 1). Une crème teintée comporte comme toutes les émulsions une phase grasse, une phase aqueuse et un émulsifiant.

La crème teintée, formulée ici, répond à des exigences qui peuvent être divisées selon leurs critères en trois groupes :

### Propriétés du film déposé sur la peau

La crème teintée :

- possède un pouvoir couvrant léger, juste assez pour nuancer la tonalité chair de la peau. La couche résiduelle a

#### Encadré 1

#### Qu'y a-t-il dans le film résiduel ?

- Une **charge** est une particule solide non colorée apportant des fonctionnalités très diverses : amélioration du pouvoir glissant, absorption de l'eau ou de l'huile pour diminuer le « playtime »... Ces charges peuvent être des minéraux comme le talc, ou bien des matériaux organiques comme le nylon, le PMMA (polyméthacrylate de méthyle), le Téflon®... La granulométrie courante d'une charge s'étend de 50 nm (silice) pour la plus petite, à 30 µm pour la plus grosse comme les copolymères acryliques. Elles peuvent également intervenir dans la teinte du produit, mais ce rôle en tant que pigment est limité comparé aux agents colorants communément utilisés.
- Les **pigments** sont de petites paillettes solides inertes, généralement insolubles, qui apportent la couleur à une préparation liquide ou solide. On les préfère aux colorants car ils sont plus stables à la lumière et permettent d'atteindre une opacité supérieure.
- Un **liant** a la fonction d'enrober toutes les particules uniformément en assurant un mince film d'huile à la surface de la poudre pour maintenir une cohésion. La variété de liants est grande : dérivés liquides de lanoline, huiles minérales, myristate d'isopropyle, alcool à haute densité moléculaire...

une épaisseur moyenne inférieure à 10 µm à la surface de la peau ;

- tient 16 heures sur la peau sans s'affadir, en générant peu de transfert sur d'autres supports. Le rythme biocutané ne perturbe pas la tenue du maquillage. La transpiration est gérée par l'hydrophobie du film, tandis que l'excrétion sébacée est absorbée par les poudres (charges) dans la formule. Enfin, le produit s'enlève facilement à l'eau savonneuse, sans laisser de traces ;

- est non comédogène (ne favorise pas l'apparition de points noirs), donc il n'obstrue pas les pores de la peau et lui permet de respirer en laissant libre court aux échanges gazeux (vapeur d'eau) avec l'atmosphère. L'odeur de la crème est agréable ;

- est un soin pour la peau et évidemment n'est ni nocive, ni irritante. Tous les ingrédients sont sans danger pour la peau. Cependant, il ne faut pas les ingérer. Le pH est de 5,8 et respecte donc l'homéostasie, la biocompatibilité cutanée (le pH de la peau est de 5,5). La crème teintée est donc parfaitement neutre pour la peau. Si elle était trop acide (pH < 4) ou basique, elle serait irritante, agressive. L'hydratation de la crème est suffisante. Elle est mesurée à l'aide d'un cornéomètre, et le seuil requis pour une hydratation optimale de la peau est atteint lorsqu'on applique cette crème sur toute partie du corps.

### Comportement durant l'application

Le produit :

- est suffisamment fluide pour qu'on puisse le verser facilement dans un récipient,

- est néanmoins assez visqueux pour ne pas couler sur le visage après l'application,

- bénéficie d'un séchage ou « playtime » ni trop lent, afin de ne pas sentir une sensation d'humidité après l'application, ni trop rapide, car il serait alors trop difficile à étaler. Un trop long frottement de la crème pourrait donner suite à des irritations.

### Stabilité du produit dans le récipient

La stabilité est évaluée à partir de quatre échantillons du même batch (un batch correspondant à une fabrication, les échantillons ont donc été produits strictement dans les mêmes conditions), placés à quatre températures différentes : à température ambiante (c'est-à-dire 25 +/- 5 °C), 40 °C dans une pièce éclairée chauffée, 45 °C dans un four dans l'obscurité, et enfin à moins de 0 °C dans un compartiment à glace. Cette étude est effectuée pendant douze semaines. Chaque semaine, on relève la couleur, l'odeur, l'aspect et la masse de l'échantillon. Les études ont prouvé qu'exagérer les conditions de stockage comme augmenter la température accélère le taux de dégradation ou le changement d'état



Fond de teint émulsionné fluide.

physique d'un produit. Elles ne garantissent pas cependant qu'il n'y aura pas d'autres phénomènes qui interviendront à température ambiante à long terme. Un produit est considéré stable s'il ne se dégrade pas au cours du temps à température ambiante, au freezer et à 40 °C, avec une perte en masse maximale tolérée de 5 %. La température de 45 °C ne donne qu'une indication permettant d'anticiper sur les éventuels problèmes qui pourraient survenir à 40 °C. On peut réagir ainsi plus tôt et formuler un produit plus stable. Un échantillon placé pendant douze semaines à 40 °C permet de simuler l'évolution d'un produit stocké pendant deux ans à température ambiante. Au final, on ne doit pas observer de dégradation du produit, sinon il est rejeté.

Les résultats du test montrent que le produit est parfaitement stable à toutes les températures requises. Les ingrédients en poudre ne sédimentent pas dans le flacon. L'émulsion ne sèche pas et ne forme aucune croûte à la surface. Aucun déphasage n'a été observé. La perte en masse est négligeable devant la masse initiale. La couleur et l'odeur ne se dégradent pas. Ces tests ont été effectués sur une crème teintée contenant de l'amidon en tant que charge, mais également sur des échantillons substituant l'amidon par toute autre charge proposée dans l'exercice d'application (kaolin, silice, mica, craie, nylon 12).

La stabilité bactérienne a également été évaluée. Ce test de microbiologie a été effectué sur les échantillons ayant été placés douze semaines à 40 °C et à température ambiante pour toutes les charges. Le test TPC (« total plate count ») ou compte total aérobie vise à estimer, par dénombrement, la présence de bactéries dans un échantillon, en plaçant celui-ci dans un milieu favorable à la croissance microbienne (à base de gel agar-agar issu d'algues), de façon à détecter plus facilement toute contamination. Les résultats attestent que le seuil minimal de détection de contamination n'a pas été atteint.

NB : Le maquillage doit être disponible en plusieurs teintes, et chaque gamme doit être constante au fil des productions en termes de couleur et d'opacité.

## Cahier des charges de la certification écologique et biologique

Les organismes de certification « bio », qui garantissent au consommateur des produits fabriqués avec des quantités significatives de substances naturelles et biologiques, selon des procédures préservant l'environnement, encouragent :

- l'utilisation de produits naturels ou d'origine naturelle plutôt que toute autre origine, en particulier ceux issus de l'agriculture biologique, mis en oeuvre par un procédé de fabrication industriel respectant les valeurs écologiques ;
- la transparence vis-à-vis du consommateur en utilisant un mode de communication clair, sans ambiguïté ;
- l'application du principe de précaution sur les ingrédients douteux en matière de sécurité pour le consommateur et l'environnement, même si ces suspicions ne sont pas scientifiquement prouvées ou sont en cours d'être vérifiées, comme par exemple l'interdiction d'utiliser les parabènes et les nanoparticules < 100 nm à partir du 1<sup>er</sup> janvier 2009.

L'objectif de ce TP est de fabriquer une crème teintée pouvant être certifiée « cosmétique biologique et écologique ». Si l'on considère les critères d'Ecocert par exemple, il faut :

- 95 % minimum d'ingrédients naturels ou d'origine naturelle sur la masse totale des ingrédients,
- 95 % minimum d'ingrédients végétaux certifiés bios sur la masse totale des ingrédients végétaux,

- 10 % minimum d'ingrédients certifiés bios sur la masse totale des ingrédients.

Cependant, l'emploi d'ingrédients synthétiques peut être toléré, dans la mesure où il n'y en a pas plus de 5 % et si ces derniers sont indispensables à la formule et n'ont pas d'équivalents naturels suffisamment pertinents. On accepte ainsi certains conservateurs de synthèse comme le sorbate de potassium ou le benzoate de sodium, car les conservateurs naturels sont souvent facteurs de problèmes : pas assez efficaces, malodorants, instables...

### Exemples de restrictions

- Les ingrédients ne doivent pas contenir de contaminants. Un contaminant est une substance potentiellement polluante et toxique, qui n'est pas présente naturellement dans les matières premières brutes ou qui l'est à un taux supérieur à la normale (ex : métaux lourds, hydrocarbures, pesticides, dioxines, radioactivité, nitrate, nitrosamines...).

- Tous les ingrédients doivent évidemment être non OGM et conformes à la législation française et européenne sur les produits cosmétiques et ne doivent pas subir de traitements chimiques polluants ou dangereux (ex : éthoxylation, irradiations...).

- L'expérimentation animale et la cruauté sont prohibées. L'utilisation de produits venant d'animaux vivants est acceptée (ex : miel), mais celle entraînant leur mort est interdite. Le carmin de cochenille, colorant naturel très fréquemment employé pour les nuances de rouge et de rose dans les rouges à lèvres traditionnels, extrait du corps de la femelle d'un insecte parasite du nom de *Dactylopius coccus*, est donc banni des produits biologiques certifiés par Ecocert.

Enfin, l'entreprise doit également intégrer un processus de production respectant l'environnement. Entre autres, l'emballage doit être recyclable, la quantité et le type de déchets générés doivent être gérés selon certaines normes (ex : tri sélectif), l'équipement doit être nettoyé avec des composés biodégradables, non persistants comme l'eau et l'alcool, sans oublier des mesures concernant la gestion de l'électricité, du transport, du stockage des matières premières, etc.

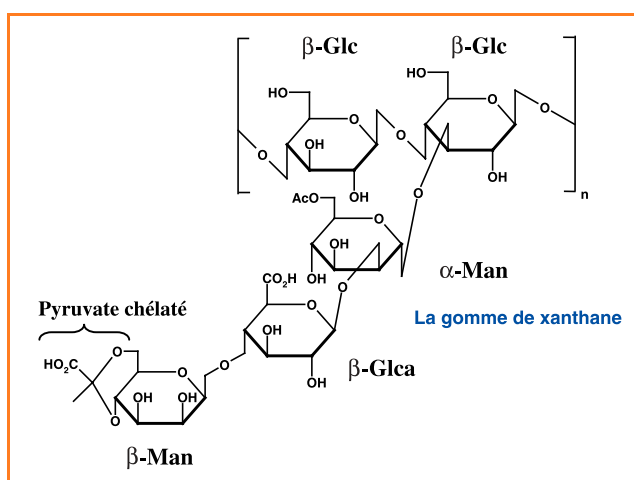
Les contraintes ainsi imposées par cette certification réduisent considérablement le choix des ingrédients que l'on peut employer.

## Description des ingrédients utilisés

### Dans la phase aqueuse

1) L'eau est un solvant et permet évidemment d'hydrater la peau à l'aide d'agents occlusifs et humectants. Elle constitue l'ingrédient le plus important en masse, et pour cette raison, les formulateurs apprécient l'usage d'une eau végétale biologique à la place de l'eau distillée, qui ne peut être certifiée bio. Cela permet ainsi d'augmenter le taux d'ingrédients végétaux biologiques et d'obtenir plus facilement une formule finale atteignant les 95 % d'ingrédients végétaux bio. L'extrait originel d'orange bio est un ingrédient tiré du fruit, mais on peut également utiliser les eaux florales, qui sont issues de l'entraînement à la vapeur des fleurs ou d'autres parties de la plante. Elles sont généralement parfumées car elles contiennent des composés volatils et des actifs similaires aux huiles essentielles. On peut ainsi revendiquer une action bienfaisante supplémentaire en rapport avec les propriétés de la plante concernée.

2) La **gomme de xanthane** est un agent de texture, stabilisant et épaississant, donc augmentant la viscosité de l'émulsion. Cet hétéropolysaccharide hydrophile de haute masse molaire (1 à plusieurs millions de Dalton) est obtenu par fermentation aérobie de sucres par une bactérie isolée du chou, le *Xanthomonas campestris*. On le retrouve aussi beaucoup dans l'alimentation en tant que gélifiant. C'est également un agent humectant, donc hygroscopique. Souvent, un humectant est une molécule avec plusieurs groupes hydrophiles, surtout des groupements hydroxyles OH. Les amines et les groupements carboxyles COOH estérifiés peuvent aussi entrer en jeu. Ces groupements ayant la capacité de former des liaisons hydrogène avec l'eau, les agents humectants peuvent donc absorber l'eau. Exemples d'humectants : acide hyaluronique (qui retient jusqu'à 1 000 fois son poids en eau), glycérine, butylène glycol, propylène glycol, polyols comme le sorbitol, xylitol, acide lactique et urée.



3) La **glycérine** (ou glycérol ou propan-1,2,3-triol) est également un agent humectant, grâce à ses trois fonctions alcools. C'est un liquide visqueux transparent, incolore et inodore, qui améliore la consistance de la crème et parfait ses propriétés hydratantes.

### Dans la phase huileuse

4) Le **polyglycéril-6 distéarate** (ou palmitostéarate de polyglycérol) est un ester de polyglycérol. Comme son nom l'indique, il s'agit d'une molécule constituée d'une chaîne de plusieurs glycérols estérifiés. Cet émulsifiant non ionique est sous forme d'une cire jaune-brune. Les esters de glycérol sont à la base des acides gras de triglycérides ayant réagi avec des alcools. Ils sont utilisés en cosmétique en tant qu'émollients – ils ramolissent et détendent la peau –, lubrifiants et agents épaississants. La balance hydrophile/lipophile (HLB) du Plurol® stéarique WL1009 est de 9, indiquant qu'il s'agit d'un émulsifiant huile dans eau. Il peut émulsionner jusqu'à 20 % de phase grasse et ne contient pas de PEG (polyéthylène glycols). Les labels bio excluent souvent leur utilisation en raison de leur mode de fabrication (éthoxylation). Ils requièrent la réaction de l'oxyde d'éthylène sur l'éthylène glycol. Or l'oxyde d'éthylène est un gaz très réactif, fortement inflammable et explosif en mélange avec l'air, neurotoxique et irritant. La fabrication des PEG nécessite donc un équipement de haute sécurité et fait partie des risques industriels majeurs.

5) L'**huile de jojoba** vient du fruit d'un buisson du désert dans les régions arides de l'Arizona et du Mexique. Elle est composée essentiellement d'acides gras insaturés en C40 et C42, estérifiés avec de simples alcools gras insaturés. L'huile de jojoba n'est en fait pas une huile mais un arrangement de cires liquides d'esters. Cet agent émoullent contient naturellement des vitamines B et E pour minimiser l'oxydation et empêcher le rancissement causé par la peroxydation des lipides. Un émoullent est une substance grasse, huileuse, qui adoucit et assouplit, détend la peau. Il hydrate la peau essentiellement par un effet occlusif : il produit un film lipidique sur la surface de la peau, pour ralentir la perte en eau. L'eau, contenue dans les couches superficielles de la peau ainsi que celle de la phase aqueuse du cosmétique, est bloquée par le film résiduel huileux. Ce dernier lubrifie la surface de la peau en la rendant plus glissante, plus douce. On peut citer des émoullents très variés : huiles de silicone, squalane, huile de paraffine, huile de ricin, lanoline, graisse minérale ou petrolatum (vaseline).

6) Le **beurre de karité** est un glycéride d'acide gras naturel extrait des noix de l'arbre de karité en Afrique. En plus de ses étonnantes propriétés réparatrices de la couche lipidique, c'est un émoullent. Ce beurre blanc fond à la température de la peau (31-38 °C), ce qui est idéal dans la formulation des rouges à lèvres.

7) La **cire de carnauba** est produite à partir des feuilles d'un palmier brésilien où elle ralentit l'évaporation de l'eau que contient la plante et évite ainsi sa déshydratation. La cire de carnauba (point de fusion 87 °C) est utilisée en tant qu'agent de consistance pour les baumes à lèvres, huiles de massage et crèmes.

8) L'**huile de pépins de framboise** est un émoullent contenant de nombreux acides gras essentiels (oméga-3 et -6), des caroténoïdes et de la vitamine E (tocophérols), qui est un agent antioxydant et anti-inflammatoire. Bénéfiques pour les couches superficielles de la peau, les vitamines aident à la régénération cellulaire et empêchent le rancissement du produit. Ces composés agissent à faible concentration comme inhibiteurs de l'action de l'oxygène ou des radicaux libres, que l'on sait particulièrement nocifs pour la peau.

9) Le **dioxyde de titane** TiO<sub>2</sub> est un pigment blanc qui sert d'agent opacifiant. Il est extrait à partir de deux minerais : l'ilménite (titanate de fer) et le rutile. C'est aujourd'hui le plus employé des pigments dans l'industrie, car son indice de réfraction de 2,5 est si élevé qu'il constitue un ingrédient de choix en tant qu'écran total pour tous les produits solaires. Sous forme de nanopigments (grains de la taille d'une centaine de nanomètres), ce photoprotecteur diffuse (diffusion de Mie), en même temps qu'il l'absorbe, les rayonnements ultraviolets A et B, dangereux pour la peau et pouvant provoquer à long terme des cancers cutanés.

10) Les **oxydes de fer** sont des pigments plus souvent utilisés dans les émulsions colorées. Les pigments minéraux naturels ont longtemps constitué la base essentielle des ocres ou des terres colorantes utilisées dans les produits de maquillage jusque vers 1960. La recherche d'une grande innocuité passant par des exigences plus strictes en matière de pureté chimique a conduit à leur abandon progressif. Les pigments minéraux utilisés dans les produits cosmétiques sont actuellement obtenus pour la plupart par voie de synthèse. La teinte chair de la crème teintée peut être obtenue à partir des trois principaux oxydes en différentes proportions pour donner plusieurs nuances : oxyde de fer rouge ou oxyde ferrique Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; oxyde de fer jaune ou oxyde



Oxydes de fer et ocres.

ferrique hydraté  $\text{Fe}_2\text{O}_3, x\text{H}_2\text{O}$  ; oxyde de fer noir ou oxyde ferrosferrique  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

11) Les **huiles essentielles** sont des huiles extraites par distillation de plantes ou de leur expression (où l'on extrait l'essence des zestes). Elles sont composées de molécules odorantes, principalement des terpènes, des terpénoïdes, des composés aromatiques et hétérocycliques. Les plus connues sont les huiles de géranium, de citron, de bois de santal, etc. Il faut se méfier de leur effet sur la stabilité de la formule, car bien qu'étant présentes en très petites quantités, elles entraînent souvent des problèmes de déstabilisation de l'émulsion. Le mélange de géranium, balsam et orange proposé est stable pendant toute la durée de conservation de la crème teintée. Leur rôle ici est de couvrir l'odeur de l'alcool, qui peut être dérangeante pour certains consommateurs.

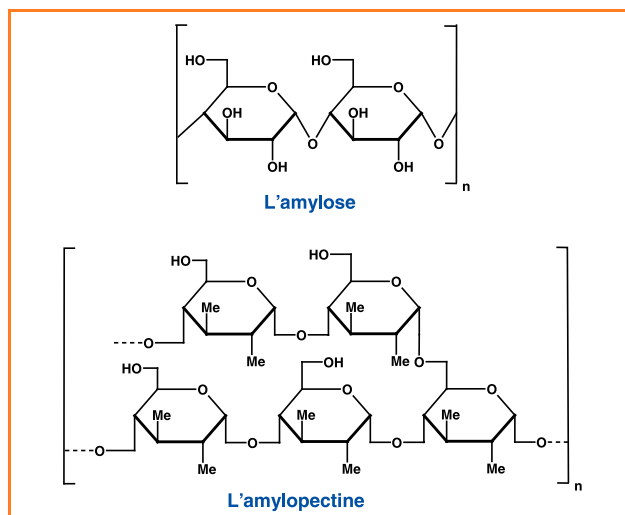
### Dans l'émulsion

12) L'**amidon de maïs** est un polysaccharide extrait par voie humide. Le maïs est trempé, puis il est broyé, avant d'être tamisé et centrifugé afin de trier les impuretés. L'amidon est un polymère très présent dans l'alimentation en tant que glucide complexe, et sert ici à épaissir et opacifier le mélange. Cette charge pulvérulente est très fine, blanche, et possède une grande capacité d'absorption de l'eau en raison de ses nombreux groupements hydrophiles. Elle nécessite des conservateurs efficaces pour éviter toute contamination bactérienne dans ce milieu très favorable au développement des microbes.

13) L'**éthanol** est un alcool incolore, miscible à l'eau en toutes proportions. Son point d'ébullition est de 78 °C. Il joue ici le rôle de conservateur. À raison d'un pourcentage supérieur à 15 % dans la formule, il est un conservateur efficace. L'éthanol biologique est utilisé pour atteindre les critères fixés par le label bio en matière de taux d'ingrédients biologiques.

### Formule et mode opératoire de l'émulsion huile dans eau

Les ingrédients énoncés dans le *tableau I* sont classiques et permettent d'obtenir une crème teintée 100 % naturelle. Pour prétendre à une certification biologique, il faut se référer



L'amidon est composé de 25 % d'amylose et 75 % d'amylopectine.

à la rubrique « ingrédients suggérés ». L'émulsifiant Plurol® stéarique WL1009 est naturel et non biologique. La gomme de xanthane est naturelle sans être biologique. Si l'on choisit les ingrédients de la formule « bio », la certification pourra donc attester que :

- 100 % des ingrédients sont naturels ou d'origine naturelle sur la masse totale des ingrédients,
- 100 % des ingrédients végétaux sont certifiés bio sur la masse totale des ingrédients végétaux,
- 91,9 % des ingrédients sont certifiés bio sur la masse totale des ingrédients.

### Ingrédients suggérés

Utiliser cette formule garantit un produit bio stable de bonne qualité. Les caractéristiques décrites dans le cahier des charges concernent une émulsion réalisée avec les ingrédients mentionnés dans le *tableau II* (p. 105). Étant donné qu'il s'agit d'ingrédients biologiques, ils n'ont donc subi aucun ou très peu de traitements et contiennent peu

Tableau I - Formule d'une crème teintée naturelle (les pourcentages sont en masse).

	Ingrédient	%
Phase A	Eau déionisée	40,50
	Glycérine	10,00
	Gomme de xanthane en poudre	0,30
Phase B	Huile de jojoba	13,00
	Polyglycéryl-6 distéarate	4,85
	Beurre de Karité	2,00
	Cire de Carnauba	1,00
	Huile de pépins de framboise	1,00
	Huiles essentielles	0,35
	Dioxyde de titane	2,42
	Oxyde de fer jaune	0,30
	Oxyde de fer rouge	0,22
Oxyde de fer noir	0,06	
Phase C	Amidon en poudre	4,00
Phase D	Éthanol	20,00

## Encadré 2

## Mode opératoire de l'émulsion huile dans eau

Selon la taille de l'homogénéiseur rotor-stator utilisé pour émulsionner, il est nécessaire d'avoir un volume minimum de liquide dans le bécher pour obtenir de meilleurs résultats. Individuellement, je conseille de confectionner 300 g d'émulsion dans un bécher de 600 mL pour que l'ensemble soit facile à disperser, sans pour autant contenir trop d'air, induit par l'agitation.

**Réalisation de la phase aqueuse (A)**

Dans un bécher en verre taré de 600 mL, disperser progressivement la gomme de xanthane dans le mélange d'eau et de glycérine. Homogénéiser à l'aide d'un agitateur mécanique à hélice, tout en chauffant jusqu'à 75 °C, jusqu'à obtenir une solution visqueuse transparente uniforme. Si la phase aqueuse contient trop d'air, de bulles à cause de l'agitation, laisser reposer en chauffant doucement vers 40 °C. Il est possible d'agiter à la spatule lentement pour faciliter le dégazage (pour une dispersion optimale, la phase aqueuse préalablement agitée avec le système hélicoïdal peut être basculée ensuite à l'homogénéiseur en attendant de recevoir la phase huileuse).

**Réalisation de la phase huileuse (B)**

Dans un autre bécher en verre de 200 mL, préparer la phase huileuse en faisant fondre l'émulsifiant (polyglycéril-6 distéarate) avec toutes les matières grasses. Homogénéiser le tout en chauffant à 75 °C. Introduire ensuite les pigments (un broyage des pigments dans un mortier à l'aide d'un pilon peut faciliter leur dispersion). Agiter jusqu'à obtenir une phase huileuse lisse et uniforme (pour ceux qui disposent d'un appareil de type Rollermill®, il est possible de disperser plus rapidement les pigments en y passant cette phase, préalablement agitée. Au contact du Rollermill®, la phase huileuse se refroidira et deviendra cireuse. Il faut donc la refondre sur une plaque chauffante à 75 °C sous agitation avant de passer à l'étape suivante).

**Réalisation de l'émulsion**

Avant de joindre les deux phases, compléter la phase aqueuse par le volume d'eau qui s'est évaporé pendant les opérations. Il est très important que la quantité d'eau dans l'émulsion soit équivalente à 40,50 %. Autrement, il pourrait en résulter une séparation des phases dans le temps, liée à une proportion d'huile trop importante dans l'émulsion. Aucune séparation et aucun dégorgeement des pigments ne doivent apparaître.

Sans changer d'agitateur pour le moment, incorporer la phase huileuse chaude dans la phase aqueuse sous agitation à 75 °C (au-dessus de la température de fusion de l'émulsifiant, afin d'appliquer la méthode de l'inversion de phase et obtenir une émulsion plus fine et plus stable). Accélérer l'agitation en raison de l'augmentation de la viscosité. Éviter cependant d'introduire trop d'air. Après 10 min d'agitation, compléter avec de l'eau le volume qui s'est évaporé durant les manipulations, et remplacer l'agitateur mécanique à hélice par un système d'agitation élevée de type homogénéiseur rotor-stator à 1 500 tr/min, qui émulsifie plus efficacement le mélange (pour ceux qui ne disposent pas d'un tel système d'agitation, il est toujours possible de conserver l'agitateur mécanique hélicoïdal, en accélérant la vitesse de rotation, mais il en va de la stabilité dans le temps de l'émulsion. Une homogénéisation insuffisante se traduit par une déstabilisation prématurée, et donc une période de conservation inférieure). Maintenir le mélange sous agitation à la température de 70 °C pendant 15 min. Incorporer la charge (l'amidon, phase C) et continuer d'agiter pendant 10 min. S'assurer que les matières premières sont toutes dans l'émulsion en raclant les parois du bécher. Après avoir vérifié que les pigments et les charges sont bien dispersés, à l'aide d'une goutte de mélange entre deux plaquettes observées au microscope, arrêter le chauffage et laisser refroidir tout en agitant. Compléter la perte d'eau et verser ensuite l'alcool (phase D) lorsque l'émulsion atteint la température de 40 °C. À 35 °C, on arrête l'agitation et on récupère le produit fini.

d'additifs susceptibles de mener à une pollution. Cela signifie qu'utiliser des ingrédients biologiques similaires venant d'autres fournisseurs, même Inci (nomenclature internationale des ingrédients cosmétiques), ne change *a priori* en rien le résultat final (stabilité, sensation, pH, odeur, tenue, innocuité...). En revanche, l'utilisation d'ingrédients synthétiques est susceptible de faire varier les paramètres du produit fini (leurs contaminants peuvent en effet interagir différemment). Il convient donc d'appliquer les mêmes tests pour s'assurer des qualités de la crème teintée.

**Applications**

Vérifier que le cahier des charges de la crème teintée est rempli. Faire les tests requis (sensoriel, visuel, olfactif, stabilité, pH, tenue...) et déterminer ses qualités et ses défauts.

**Mise à la teinte**

La teinte est l'un des paramètres les plus importants du maquillage. Il faut toujours s'assurer de sa conformité après chaque batch effectué en production. On compare donc la teinte d'un échantillon provenant du batch avec un standard, souvent formulé en laboratoire et approuvé par le service marketing. Si la teinte est différente, il faut procéder à des ajustements en laboratoire, soit avec les pigments directement, soit avec des formules monochromes (un seul pigment) du même produit de maquillage. Les quantités de pigments ou de formules monochromes donneront les ajustements à appliquer sur le batch.

Comparer les couleurs (appelées « teintes en masse ») des échantillons entre eux directement ne donne qu'une indication. Procéder à une « mise à la teinte » permet d'ajuster la teinte en comparant sur un même support la teinte du batch avec le standard. Celle-ci s'effectue généralement sur l'avant-bras. Une peau claire est souvent de rigueur car elle permet de distinguer les nuances de couleurs les plus faibles. À noter que les résultats peuvent varier pour un même produit d'une personne à une autre, en fonction de sa pigmentation, de sa capacité d'absorption et de la lumière qui éclaire l'avant-bras.

Étaler une seule couche de crème teintée du batch et du standard, sur deux endroits différents de l'avant-bras, paume vers le haut, comme le montre la photo. Les taches doivent s'accorder deux à deux à la verticale. Bien qu'il soit possible d'ajuster avec une multitude de tons de pigments, comme les ocres, les ultraviolets, etc., nous allons ici pratiquer une mise à la teinte uniquement avec les pigments rouges, blancs, jaunes et noirs.

Fabriquer la crème teintée proposée dans la formule de base. Sa couleur est chair rose et constituera la teinte de ce qu'on considèrera comme le batch. Réaliser une crème teintée standard en choisissant parmi les teintes du *tableau III*, de façon à ce qu'elle soit facilement identifiable sur la peau.

Placer le batch de crème teintée chair rose sous agitation élevée de type rotor-stator. Ajouter petit à petit les pigments dans l'émulsion et vérifier après chaque étape, sur votre avant-bras, l'avancée de l'ajustement. Ne pas oublier de

Tableau II - Ingrédients suggérés.

Coût de la manipulation pour 300 g : 3,40 € environ, sachant que le prix dépend du volume commandé et varie selon la demande, le mode de transport et l'évolution constante des prix des ingrédients sur le marché.

Ingrédient	Distributeur	Description, nom INCI	Fonction	%
Extrait originel orange bio	Gattefossé	Citrus Aurantium Dulcis (orange) fruit water : eau végétale d'orange biologique	Solvant aqueux	40,50
Glycérine biologique	IES Labo	Glycérine	Humectant	10,00
Keltrol CG TF	Arnaud Group	Xanthan gum : gomme de xanthane	Épaississant, gélifiant	0,30
Plurol® stéarique WL 1009	Gattefossé	Polyglyceryl-6 distearate	Émulsifiant naturel huile dans eau	4,85
Beurre de karité biologique	IES Labo	Butyrospermum parkii (shea butter) extract : beurre de karité biologique	Émollient, hydratant	2,00
Organic carnauba wax	Koster Keunen, LLC	Copernica cerifera : cire de carnauba biologique	Épaississant, émollient	1,00
Huile de jojoba biologique	Sictia	Simmondsia chinensis (jojoba) seed oil : huile de jojoba biologique	Émollient, hydratant	13,00
Huile biologique de pépins de framboise	IES Labo	Rubus Idaeus (raspberry) seed oil : huile de pépins de framboise	Émollient, hydratant, antioxydant	1,00
Titanium dioxide	LCW	Titanium dioxide : dioxyde de titane non irradié	Pigment	2,42
Yellow iron oxide	LCW	Oxyde de fer jaune non irradié, CI 77492	Pigment	0,30
Red iron oxide	LCW	Oxyde de fer rouge non irradié, CI 77491	Pigment	0,22
Black iron oxide	LCW	Oxyde de fer noir non irradié CI 77499	Pigment	0,06
Alcool de blé biologique	Brenntag	Éthanol biologique	Conservateur, parfum	20,00
BioScent balsam Peru oil	Bioorganic Concepts	Myroxylon balsamum var. pereirae : huile essentielle de balsam	Parfum	0,05
Bioscent geranium oil, Moroccan	Bioorganic Concepts	Pelargonium graveolens : huile essentielle de géranium	Parfum	0,15
Bioscent orange oil, natural	Bioorganic Concepts	Citrus Aurantium var. amara : huile essentielle d'orange	Parfum	0,15
Maisita : corn starch organic	Marroquin International	Amidon de maïs biologique	Agent de texture, épaississant	4,00



noter tous les ajouts et de patienter entre chacun d'eux. Les pigments les plus longs à disperser sont les plus foncés (rouge et noir).

Une fois la mise à la teinte effectuée, calculer le pourcentage réel de chacun des pigments dans l'émulsion et ramener le total sur 3 % (la crème teintée ne doit pas contenir plus de 3 % de pigments).

Refaire le batch en tenant compte des nouvelles concentrations en chaque pigment (à introduire dans la phase huileuse) et vérifier la teinte avec le standard. Cela permet de contrôler si les ajustements ont été corrects.

NB : Il est nécessaire d'utiliser la même charge pour le standard et le batch. Même si une charge joue un rôle inférieur dans la pigmentation, une teinte contenant du kaolin sera plus sombre que celle contenant de l'amidon par exemple. Cela pourrait donc fausser les résultats.

### Appréciation du pouvoir couvrant

Le pouvoir couvrant varie selon le type de produit de maquillage. Un fond de teint sera plus couvrant qu'une crème teintée par exemple. Cette opacité est essentiellement assurée par les pigments. En ce qui concerne la crème teintée, le pouvoir couvrant doit être léger pour nuancer la tonalité existante de la peau.

Tableau III.

Teinte	Chair jaune	Chair saumon	Chair pêche	Chair moyen	Chair rose clair	Bronze
% pigment blanc	2,30	2,42	2,30	2,30	2,43	1,30
% pigment jaune	0,42	0,30	0,50	0,45	0,27	1,00
% pigment rouge	0,22	0,22	0,15	0,20	0,18	0,50
% pigment noir	0,06	0,06	0,05	0,05	0,12	0,20

La technique de caractérisation de la couvrance est simple : il suffit de former un film (à l'aide d'un tire-film) d'une épaisseur donnée sur une carte de contraste (damier noir et blanc). Si le maquillage est très opaque, on ne distingue plus les cases du damier. Au contraire, une crème teintée montrera par transparence les cases. Moins on les distingue, plus le maquillage est couvrant. Une observation préalable sur l'avant-bras peut donner également une indication sur le résultat. L'exercice ci-après permet de comparer les pouvoirs couvrants de deux crèmes teintées contenant chacun un pigment blanc différent : l'oxyde de zinc et le dioxyde de titane.

### Appréciation de la texture

La texture est l'un des paramètres les plus complexes à gérer dans la formulation d'un cosmétique. Alors qu'en ce qui concerne la teinte, seuls les pigments et les charges sont en jeu, tous les ingrédients sont susceptibles d'agir sur la texture du produit. Par exemple, les huiles agissent sur la

#### Théorie

Lorsque les rayons de la lumière du jour rencontrent les pigments, ceux-ci peuvent les absorber, les réfléchir ou encore les réfracter. Si la lumière traverse le maquillage sans rencontrer de pigment ou de charge, on voit le grain de peau : c'est la transparence. L'indice de réfraction d'un milieu traduit la vitesse de propagation de la lumière dans celui-ci. Si l'on veut induire des effets par le maquillage, il faut jouer sur la composition de la couche résiduelle afin de modifier la lumière renvoyée, car c'est elle qui sera finalement perçue par l'observateur : l'indice de réfraction des grains, leur taille, leur concentration, l'indice de réfraction de l'émulsion et son épaisseur moyenne sur la peau sont les paramètres essentiels pour déterminer le pouvoir couvrant, car il dépend totalement de la façon dont les rayons lumineux interagissent avec la couche de fond de teint.

Pour simplifier les calculs, on utilise aujourd'hui des modèles physico-mathématiques qui traduisent les propriétés optiques d'absorption et de diffusion du film résiduel de fond de teint. La diffusion de la lumière est la propriété de la matière finement divisée de réémettre et disperser le rayonnement lumineux dans toutes les directions. Les pigments utilisés dans le maquillage sont sphériques et ont une granulométrie entre 100 nm et 10 µm. On parle de diffusion de Mie, une diffusion qui permet d'obtenir un pouvoir couvrant suffisant. Plus il y a de pigments dans la formule, plus la lumière sera susceptible d'être renvoyée aux yeux de l'observateur, et meilleure sera la couvrance. De plus, l'intensité de la lumière diffusée s'accroît avec la différence entre les indices de réfraction des matériaux diffusants et du milieu environnant (en général, l'indice des liants de l'émulsion avoisine 1,5).

#### Exercice

Réaliser deux crèmes teintées identiques avec la même charge et les mêmes proportions de pigments colorés. L'une contiendra comme pigment blanc du dioxyde de titane, et l'autre de l'oxyde de zinc.

- Apprécier la teinte en masse en premier lieu. Quelles sont les différences ?
- Comparer sur l'avant-bras. Qu'observe-t-on ?
- Appliquer un film d'environ 30 µm de chaque crème sur des cartes de contraste. Ce résultat confirme-t-il les précédentes observations ?
- Expliquer les différences obtenues en comparant les indices de réfractifs des matériaux.
- On veut confectionner un fond de teint à partir de la formule de la crème teintée. Quels changements doit-on apporter en priorité dans cette dernière ? Quels problèmes de stabilité cela implique-t-il ? Quelles solutions suggérez-vous pour parer à ces problèmes et qu'en déduisez-vous ?

sensation de gras, l'eau est impliquée dans le « playtime », les cires peuvent conduire à un toucher collant, les poudres assèchent le produit, etc. Une bonne sensation pendant et après l'étalement du produit provient d'une balance très précise entre tous les ingrédients de la formule. Lorsqu'on modifie la concentration d'un ingrédient ou qu'on le substitue par un autre pour conférer une meilleure stabilité au produit, on agit bien souvent sur le domaine sensoriel. Il faut alors modifier l'ensemble de la formule pour retrouver à nouveau les critères imposés par le service marketing en termes de sensation.

Les paramètres communément choisis pour caractériser la sensation d'un produit sont les suivants :

- évaluation du crissant (ou au contraire de la douceur) pendant et après l'application ;
- estimation du « playtime », éventuelles irritations causées par les frottements ;
- rugosité, homogénéité du film déposé sur la peau ;
- mise en évidence du pouvoir glissant de la crème pendant l'étalement, facilité de l'application.

Ces paramètres peuvent être calculés précisément par divers appareillages. Cependant, c'est une application directe du produit sur sa peau qui apporte les premières réponses au formulateur, parfois à différentes étapes du processus de fabrication. Cette pratique donne des données immédiates, certes subjectives, mais nécessaires en vue de guider les prochaines améliorations à engager sur la composition du produit.

L'étude porte ici sur les différences sensorielles que l'on peut obtenir en changeant un seul ingrédient de la formule telle la charge, qui présentement joue le rôle d'agent de texture (épaississant). On ne tiendra pas compte de l'effet des charges sur la teinte ou sur l'opacité.

#### Exercice

Réaliser six émulsions de crème teintée strictement similaires, en faisant varier uniquement la charge utilisée. La concentration de la charge (4 %) sera conservée pour toutes les crèmes.

La formule présentée en début de TP contient de l'amidon. Remplacer celui-ci par du carbonate de calcium, de la poudre de nylon 12, des particules de silice sphérique, du mica séricite et du kaolin. On obtient alors six crèmes teintées (amidon compris) dont il faut évaluer les paramètres sensoriels cités précédemment. Le test sensoriel sera basé sur l'application du produit sur l'avant-bras.

Les fournisseurs des charges décrites dans le *tableau IV* sont suggérés pour des résultats optimaux. Toutes les crèmes fabriquées avec ces ingrédients bénéficient d'une stabilité parfaite. L'émulsion conserve la même durée de vie et répond aux critères attendus d'une crème teintée. En revanche, contrairement à l'amidon, ces charges ne sont pas toutes naturelles (le nylon 12 est par définition synthétique). De plus, si certaines d'entre elles sont naturelles, elles ne sont pas certifiées biologiques (le kaolin est irradié pour la stérilisation).

#### Description des charges alternatives

- Le **carbonate de calcium** ( $\text{CaCO}_3$ ) est le composant principal de la craie, du calcaire et du marbre. Il possède un bon pouvoir absorbant pour l'eau et les matières grasses. Le  $\text{CaCO}_3$  précipité est une poudre fine, douce et blanche. Elle peut être parfois responsable d'une réaction alcaline irritante, rédhitoire lorsque de petites quantités de  $\text{CaCO}_3$  se dissolvent dans la transpiration. Plus la granulométrie d'une poudre est faible, plus la douceur augmente.



Tableau IV.

(Coût de la manipulation pour 300 g : 0,70 € environ, sachant que le prix dépend du volume commandé et varie selon la demande et le mode de transport).

Ingrédient	Distributeur	Description, nom INCI
Calcium carbonate albacar tech grand pcc	Brenntag	Carbonate de calcium
Nylon12-NLN1210	Argan Co.	Nylon 12, azacyclotridécan-2-one, homopolymère, taille des particules : 5 µm
Silisphère 10M	Argan Co.	Silice sphérique SiO <sub>2</sub> , taille des particules : 10 µm
288Mica Sericite M BC	Brenntag	Mica séricite (mica muscovite), KAl <sub>2</sub> [(OH) <sub>2</sub> AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ]
Kaolin	Univar	Kaolin, silicate d'aluminium hydraté Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>

- La **poudre de nylon 12** est une poudre polyamide obtenue par polymérisation du lauryle ou du caprolactame. Le nylon est un corps semi-cristallin qui est donc stable et offre une certaine résistance chimique. La poudre de nylon 12 (douze atomes de carbone) est appelée également organosol. C'est un agent de texture fortement opacifiant, qui donne des caractéristiques rhéofluidifiantes au maquillage fluide, tout en l'adoucissant et en diminuant la sensation de gras sur la peau. La douceur apportée est inférieure à celle du talc, car la structure « patatoïdale » de la poudre polyamide ne permet pas un glissement optimal, contrairement au talc qui a une structure lamellaire. Les plaquettes glissent en effet les unes sur les autres et apportent un effet soyeux. La microporosité du nylon permet d'absorber les huiles et de réguler le sébum, tout en évitant d'obstruer les pores de la peau. Cette propriété donne un aspect naturel et améliore la tenue du maquillage. Selon la granulométrie de la poudre, on peut également s'en servir d'agent de vectorisation d'actifs, par exemple des vitamines. Enfin, ce corps semi-cristallin offre une bonne résistance à l'eau car il est hydrophobe.

- La **silice sphérique** (SiO<sub>2</sub>) : on trouve surtout des silices colloïdales ou gels de silice en cosmétologie, qui ont un grand pouvoir absorbant, abrasif, lubrifiant et épaississant. Les billes sont en effet plus faciles à déplacer que des plaquettes, ce qui confère une douceur supérieure.

- Le **mica séricite** : ce silicate minéral de structure feuilletée est tiré de diverses roches métamorphiques ou volcaniques comme le granit, le gneiss et le micaschiste. Le mica muscovite est le plus employé en cosmétique. Sa formule chimique est KAl<sub>2</sub>[(OH)<sub>2</sub>AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>], un silicate de potassium et d'aluminium dihydraté. Il fut employé à l'état naturel pour la première fois sur le continent américain. Les Incas (1400-1532) l'utilisaient pour ses reflets iridescents. De plus, son pouvoir glissant grâce à sa forme lamellaire est comparable à celui du talc. Cette propriété a permis de le remplacer, lorsque l'on a appris que le talc peut pénétrer dans les plaies, se décomposant en acide silicique sous forme de particules colloïdales, pouvant ainsi causer des inflammations.

- Le **kaolin** : aussi appelée argile de Chine, cette poudre blanche fine est un silicate d'aluminium hydraté (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2H<sub>2</sub>O) et dispose comme toute argile d'un fort pouvoir absorbant. Sa structure s'apparente aux feuillets et donne une sensation de douceur. Cet ingrédient est également un agent de texture et un opacifiant.

### Questions

- Quelles sont les caractéristiques sensorielles de chaque crème (crissant/douceur, playtime, homogénéité, glissant à l'étalement) ?

- Classer ces crèmes en fonction de leur sensation, de la moins agréable à la plus confortable.

- Expliquer ce classement en fonction des données techniques sur chaque charge. Les informations sur la structure des matériaux, leurs microporosités (impliquant une capacité d'absorption huile et/ou eau), leurs granulométries, leurs surfaces spécifiques, etc. peuvent aider à justifier la réponse.

### Conclusion

Jadis, les cosmétiques étaient fabriqués avec des ingrédients simples, « bruts », provenant directement de la nature. Ces recettes, parfois empreintes de sorcellerie, ont évolué au fil du temps grâce aux découvertes scientifiques en médecine, biologie ou chimie entre autres. Devenue une science très perfectionnée, la cosmétologie connaît maintenant un retour vers le naturel, sous la forme de produits certifiés biologiques. Alors que sont désormais affichées des formules en apparence simplifiées, les contraintes imposées par les labels bio rendent la tâche pour l'entreprise bien plus compliquée. On exige ainsi du formulateur un challenge : celui d'allier des matières premières naturelles « brutes », tout en conférant au produit des qualités techniques capables de rivaliser avec leurs équivalents synthétiques déjà sur le marché, en particulier les propriétés de nature sensorielle, olfactive, visuelle ou encore d'hydratation.

# Formulation d'un mascara émulsion eau dans huile

<b>Résumé</b>	La formule du mascara doit remplir plusieurs conditions, avant d'être adaptée au type de conditionnement permettant une dépose optimale. Cette formule doit avoir une viscosité bien spécifique pour pouvoir gagner correctement les cils. L'étude de son comportement rhéologique donnera donc des informations précieuses justifiant le rôle des différents facteurs de consistance.
<b>Mots-clés</b>	<b>Maquillage, conditionnement, brosse, viscosité, rhéologie, séchage, émulsion, extrait sec, essoreur.</b>
<b>Abstract</b>	<b>Formulation of a water/oil emulsion mascara</b> The mascara formula must meet several requirements, before being adapted to the container that allows the best brushing. This formula has to be specifically viscous in order to make the eyelashes look dramatic. The study of the rheology will give valuable informations that justify the role of the different consistency agents.
<b>Keywords</b>	<b>Make-up, container, brush, viscosity, rheology, drying, emulsion, dry extract, wiper.</b>

Dans les années 1830, Eugène Rimmel, parfumeur français émigré à Londres, lance l'un des tout premiers mascaras, un mélange de poudre de charbon et de petrolatum (ou vaseline de son nom commercial). Le phénomène est tel que le mot Rimmel restera dans le langage courant. Depuis, ce produit a connu de multiples variations ; les premières évolutions ont concerné son emballage : il est apparu sous forme de cake (pain noir solide dans un boîtier muni d'une brosse que l'on mouillait préalablement), ou de tube « automatique » (le plus courant aujourd'hui). On s'intéressa ensuite à la formule : à base de résine, waterproof (grâce aux silicones), enrichie en fibres de soie, en vitamines, en protéines comme la kératine (protéine fibreuse polypeptidique torsadée et résistante ; les tissus morts remplissant des fonctions de protection contiennent de la kératine : cheveux et poil, couche cornée, ongles...), en actifs comme le collagène (glycoprotéine fibreuse la plus répandue dans l'organisme ; composée de trois chaînes polypeptidiques torsadées, elle est presque inextensible et constitue l'essentiel du tissu conjonctif), pour protéger et nourrir les cils. Enfin, la brosse est déclinée en plusieurs versions pour mieux séparer et recourber les cils : de forme conique, picots en nylons, brosses souples...

On comprend dès lors qu'une bonne formule de mascara ne suffit pas à donner un bon produit. Contrairement aux autres produits de maquillage, un mascara n'est rien sans un conditionnement adapté. Autrement dit, les performances d'un mascara dépendent entièrement de sa brosse, son contenant, ou encore son essoreur, et les résultats peuvent être très aléatoires rien qu'en jouant sur ces derniers, pour une même formule.

Pour des raisons pratiques, nous ne nous intéresserons dans ce TP qu'à la formule du mascara. Les évaluations décrites ici seront donc effectuées uniquement sur le dessus de la main. Nous étudierons alors les qualités optimales de la formule et le comportement du mascara sur la peau, sachant que le résultat sur les cils peut être très variable, en fonction du conditionnement dont vous disposez. Enfin, nous mettrons en lumière l'une des propriétés caractéristiques fondamentales du mascara : sa rhéologie.

## Cahier des charges et évaluation des propriétés du produit formulé

On peut séparer les exigences en deux parties : le conditionnement et la formule. L'action de ces deux paramètres est en revanche complémentaire : une formule

qui favorise une bonne séparation des cils ne donnera rien si la brosse et l'essoreur sont inadéquats.

### Conditionnement du tube

- L'essoreur du tube doit permettre d'étaler exactement la bonne quantité de produit. Il permet de gagner les poils de la brosse un à un tout en évitant les résidus susceptibles de sécher et de créer des « paquets » à la prochaine application.
- La brosse doit atteindre facilement tous les cils, y compris les petits cils du bas et des côtés, sans toucher la peau ni les paupières.
- L'application du film grâce à la brosse doit être régulière, homogène, épaisse, de manière à élargir les cils et donner un effet « dramatique ». Cependant, le dépôt doit être léger, sans alourdir les cils.
- La brosse doit pouvoir séparer les cils et les recourber pendant l'application du mascara. L'application doit être aisée, avec une brosse qui glisse facilement.
- L'ouverture empêche le séchage du mascara au cours du temps dans le tube, après chaque utilisation.

### Formule du mascara

Les propriétés sensorielles du mascara sont d'abord évaluées sur le dessus de la main, en appliquant un film d'une petite quantité avec le doigt. Le mascara possède les qualités suivantes :

- L'extrait sec est important (> à 50 %) : c'est la quantité de matière solide restante après évaporation des composés



© Bionessence.

volatils. La viscosité du produit est élevée. De cette façon, le film déposé sur les cils après séchage sera épais, pour un effet plus intense. Il donnera l'impression d'allonger les cils également. Enfin, la viscosité caractéristique du mascara doit l'empêcher de couler de la brosse ou en renversant le tube. Le produit doit rester sur la brosse au moment de la « construction » des cils.

- La formule est stable, lisse, uniforme, opaque, de couleur noire intense. Le mascara donne de préférence des cils sophistiqués, peu naturels. Les consommateurs privilégient de manière générale un mascara « voyant », avec un effet « dramatique ». Sa stabilité a été testée durant trois mois à température ambiante, dans un compartiment à glace, dans une pièce éclairée chauffée à 40 °C, et enfin dans un four à 45 °C. Le produit est parfaitement stable, avec une perte en masse négligeable (1,6 % après douze semaines). Les tests en microbiologie (TPC) attestent qu'aucune contamination n'a été relevée dans un échantillon placé trois mois à température ambiante et un autre placé trois mois à 40 °C dans la pièce éclairée. La durée de vie de ce mascara peut donc être certifiée au moins pendant deux ans.

- La formule sèche relativement rapidement : cela évite de former des traces sur les paupières lorsque les yeux clignent. De plus, le film sec peut accueillir ainsi une autre couche de mascara ; ce qui permettra de construire les cils à chaque passage de la brosse et donner un épaississement important. Sous l'effet de la brosse, le séchage imprime une courbure aux cils. Attention, déposer trop de mascara sur les cils peut coller les cils les uns aux autres et faire des paquets.

- Après le séchage, le film ne s'effrite pas, ne transfère pas, même si on le frotte légèrement avec le doigt. Aucune trace ne dépasse de l'endroit où il a été apposé. Cette propriété importante témoigne de la bonne tenue du mascara, qui ne restera que sur les cils, sans s'affadir, ni produire d'effet rigide, « cartonné ». Si l'on frotte davantage, un peu plus fort, le mascara ne forme pas de pelures. Ainsi sur les cils, il ne tombera pas au cours du temps et ne produira pas de paquets aux coins des yeux. Avec le temps, le mascara sur les cils ne débordera pas sur les paupières.

- Toute odeur désagréable pourrait repousser le consommateur, même s'il n'y a aucun lien de cause à effet sur la formule. Le produit en est ainsi dépourvu.

- La formule a un pH égal à 7 : il est donc parfaitement neutre et n'irrite pas la peau, ni les muqueuses. Une formule trop basique ou acide pourrait irriter les yeux au cas où, par inadvertance, du produit viendrait se loger sur les yeux. L'innocuité est parfaite, aucun produit toxique ne pouvant être toléré autour de ces muqueuses. Grâce aux protéines, les cils sont nourris et protégés.

- Lors du nettoyage, le film disparaît aisément avec de l'eau savonneuse. Sur les paupières, il ne laissera donc aucune trace et n'arrachera pas les cils. Le démaquillage est donc simple et ne cause pas d'irritations. En revanche, cela signifie qu'en cas de larmoiement, la tenue du mascara n'est pas idéale. Même s'il s'agit d'une émulsion phase huileuse externe, le mascara ne résiste pas à l'eau : ce n'est pas un produit « waterproof ».

Toutes ces observations peuvent être confirmées ensuite lorsqu'on dépose le produit sur les cils, à l'aide d'une brosse, d'un essoreur et d'un tube adapté.

NB : Dans le cas des mascaras dits « waterproof », les matières siliconées empêchent les couleurs en cas de larmoiement. Cependant, cette hydrophobie se traduit par un démaquillage plus ardu, avec des produits spécialisés.

## Description des ingrédients utilisés

### Dans la phase huileuse

- L'**huile minérale** (paraffinum liquidum) est un mélange liquide d'hydrocarbures gras et visqueux. Issu de la distillation du pétrole, cet émollit (agent occlusif) est pourvu d'un haut pouvoir lubrifiant.

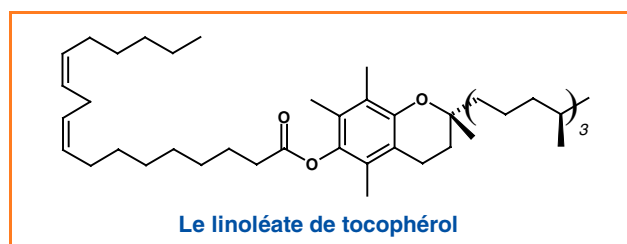
- L'**alcool cétylique** (alcool hexadécylique), alcool gras de formule  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{15}-\text{OH}$ , est un solide cristallin blanc employé comme épaississant pour les phases grasses. Son point de fusion est de 50 °C.

- L'**acide stéarique** (ou acide octadécanoïque) est un acide gras saturé qui contient 18 atomes de carbone, employé comme facteur de consistance. Sous forme de solide cireux mou blanc à température ambiante, il confère un pH acidophile aux formules, en vue de respecter la neutralité par rapport à la peau. Sa température de fusion est de 70 °C.

- L'**oléate de sorbitane** est un émulsifiant eau dans huile (HLB faible) non ionique, non éthoxylé, dérivé de l'huile d'olive. Constitué principalement d'esters d'acides gras (sorbitane) de l'huile d'olive, il structure et disperse le mélange tout en augmentant la viscosité et la stabilité de la formule. Un émulsifiant est un tensioactif qui permet de mélanger deux liquides non miscibles, par exemple de l'eau et de l'huile. Un des liquides est dispersé dans le second liquide sous forme de petites gouttelettes. Un tensioactif non ionique ne comporte aucune charge nette. Les non-ioniques sont émulsifiants et solubilisants, et sont les plus employés et les mieux tolérés de tous les tensioactifs.

- Le **linoléate de tocophérol** est un mélange de plusieurs acides gras antioxydants appartenant à la famille de la vitamine E. Ce composé, qui agit à faible concentration, inhibe, empêche et retarde l'oxydation, donc le rancissement des produits. Son action contre les radicaux libres permet également de lutter contre le vieillissement cellulaire.

- L'**oxyde de fer noir** (ou oxyde ferrosoferrique  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) est un pigment minéral, donc par définition insoluble. Il est obtenu par réduction de l'oxyde de fer rouge ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , oxyde ferrique). Il est préférable d'utiliser un oxyde de fer sans enrobage dans la formule, de manière à éviter toute interaction avec certains ingrédients qui pourraient entraîner une séparation, un dégorgement des couleurs (bleu par exemple).



- La **cire d'abeilles** est une substance sécrétée par les glandes cirières des abeilles ouvrières, qui en font les alvéoles de leur ruche. Cette cire est connue pour ses qualités filmogènes, épaississantes, hydratantes et protectrices, ainsi que pour ses propriétés assainissantes pour la peau et le cuir chevelu. Son point de fusion est aux environs de 65 °C.

- La **cire de candelilla** est une cire végétale prélevée de la surface des feuilles d'arbustes de candelilla. Ces arbustes se développent principalement dans les déserts de Coahuila et de Chihuahua le long de la frontière États-Unis/Mexique. Elle est composée majoritairement d'esters et d'hydrates de carbone. Dans les formulations cosmétiques, son rôle est

d'apporter une dureté suffisante aux baumes à lèvres ou d'épaissir la partie grasse des émulsions. Son point de fusion est de 70 °C.

- La **cire microcristalline** (cire de paraffine) est une cire blanche synthétique, issue du pétrole. Le point de fusion de cet agent de consistance est de 68 °C.

Les cires ont par définition un point de fusion supérieur à 45 °C, ce qui les distingue des huiles et des graisses.

### Dans la phase aqueuse

- La **carboxyméthylcellulose** provient de la cellulose, la base structurante des plantes. Cette poudre blanche hygroscopique est utilisée comme agent gélifiant, stabilisant et épaississant dans les produits de soin du corps et des cheveux.

- Le **polyvinylpyrrolidone (PVP)** est un polymère filmogène soluble dans l'eau. Ce polysaccharide transparent absorbe l'eau et accroît la viscosité du milieu. Il permet de former un film relativement collant de longue tenue, ce qui explique pourquoi c'est un ingrédient de choix dans l'industrie des adhésifs ou des produits coiffants. Dans le mascara, il crée facilement un film autour des cils. Il agit au même titre que d'autres agents filmogènes tels les polyacrylates de sodium (neige artificielle, couches pour bébé...) ou encore le polyméthacrylate de méthyle, qui lui en revanche présente l'inconvénient d'être plus délicat à disperser et qui donne une couleur blanche, ce qui pose problème pour obtenir un mascara intensément noir.

- La **triéthanolamine** est une amine tertiaire plus communément appelée TEA. Cette base (pH = 14) agit en neutralisant les composés acides (provenant de cires par exemple) ou les carbomères. Un carbomère est un polymère d'acide acrylique réticulé hydrosoluble qui forme un gel en présence d'une base. Le TEA permet donc d'épaissir la formule et de régler son pH. En raison de sa nature capable de donner naissance à des nitrosamines réputées cancérogènes (en présence d'agents nitrosants, à chaud), le TEA est limité à 5 % dans la formulation cosmétique en Europe. Cependant en cosmétique, il est interdit d'employer des nitrites avec une formule contenant du TEA, et ce dernier est de toute façon très peu réactif en leur présence.

- Les **parabènes**, tels que propylparabène, butylparabène, méthylparabène et éthylparabène, sont des conservateurs, des antimicrobiens. Ces esters d'acide parahydroxybenzoïques sont actifs à un pH < 8. Combinés ensemble, ils sont très efficaces contre un large spectre de bactéries et de champignons. De même, le 2-phénoxyéthanol est un éther de glycol qui détruit les microbes et empêche leur développement.

### Formule et mode opératoire de l'émulsion eau dans huile

Le *tableau V* indique les ingrédients utilisés lors des trois phases du mode opératoire (*encadré 3*).

### Ingrédients suggérés

Les ingrédients utilisés dans la formule sont simples, traditionnels pour ce type de produit dans l'industrie cosmétique (voir *tableau VI*). Mis à part l'émulsifiant à base d'olivate de sorbitane, toutes les matières premières peuvent être trouvées facilement chez plusieurs fournisseurs. Si vous ne disposez pas de Phenonip, un mélange de parabènes est

#### Encadré 3

### Mode opératoire

#### Réalisation de la phase huileuse (A)

Dans un bécher, faire fondre toutes les matières grasses ensemble (cires, émulsifiant, huiles, beurre) en chauffant à 75 °C, sous agitation mécanique simple de type agitateur à hélices. Lorsque le mélange est homogène, disperser les pigments noirs dans la phase et maintenir la température de 75 °C.

#### Réalisation de la phase aqueuse (B)

Dans un second bécher, verser l'eau déionisée et commencer à chauffer jusqu'à 75 °C, avec le même type d'agitation que la phase huileuse. Introduire progressivement la gomme de cellulose (CMC) dans l'eau jusqu'à obtenir un gel uniforme. Puis ajouter lentement le polyvinylpyrrolidone. Lorsque les ingrédients sont tous bien dissous, ajouter la triéthanolamine dans l'eau, et compléter le volume d'eau évaporé, juste avant de passer à l'émulsification (s'il y a trop d'air dans la préparation, laisser reposer le gel en agitant doucement avec la spatule pour faire échapper les bulles).

#### Réalisation de l'émulsion

Les deux phases étant à 75 °C pour une émulsification optimale, verser, sous agitation hélicoïdale, la phase aqueuse dans la phase huileuse. Une accélération de l'homogénéisation peut être requise du fait de l'augmentation de la viscosité. Après 5 min d'émulsification, arrêter le chauffage et laisser l'émulsion refroidir lentement, toujours sous agitation. Racler les parois régulièrement et aider l'émulsification à l'aide de la spatule. Lorsque le système atteint la température de 35 °C, ajouter le mélange huileux de conservateurs (phase C). L'émulsion doit être lisse et onctueuse. Si elle ne l'est pas, introduire quelques gouttes de triéthanolamine. À 30 °C, arrêter l'agitation et profiter de cette température et de cette viscosité pour remplir les tubes de mascara facilement (un passage au Rollermill® peut tout à fait finaliser les manipulations pour s'assurer de la bonne répartition des pigments).

**Attention :** ne pas rajouter d'eau lorsque l'émulsion est déjà réalisée, cela entraînerait une séparation des phases.

**NB :** Le mascara voit sa viscosité augmenter rapidement les premières heures suivant sa fabrication. Pour le tester, il est préférable de laisser le mascara « s'installer » dans le tube pendant une journée avant de l'utiliser.

Tableau V - Formule du mascara.

	Ingrédient	%
Phase A	Oxyde de fer noir	16,13
	Cire d'abeilles	7,53
	Olivate de sorbitane	5,38
	Acide stéarique	4,30
	Cire microcristalline	4,30
	Linoléate de tocophérol	1,08
	Alcool cétylique	3,23
	Cire de candelilla	2,15
	Huile minérale	1,61
Phase B	Eau déionisée	47,37
	Polyvinylpyrrolidone (PVP)	4,30
	Triéthanolamine (TEA)	1,00
Phase C	Carboxyméthylcellulose (CMC)	0,54
	Mélange de parabènes et phénoxyéthanol (soluble dans l'huile)	1,08

Tableau VI - Les ingrédients suggérés.

(Coût de la manipulation pour 200 g : 2,34 € environ, sachant que le prix dépend du volume commandé et varie selon la demande et le mode de transport).

Ingrédient	Distributeur	Description, nom INCI	Fonction	%
White carnation oil	Brenntag	Huile minérale	Émoullient	1,61
Lipocol-C	Lipo Chemicals	Alcool cétylique	Épaississant, émoullient	3,23
Pristerene 9559	Masso	Acide stéarique	Épaississant, émoullient	4,3
Olivem 900	Biologia & Tecnologia	Sorbitan olivate	Émoullifiant eau dans huile	5,38
Linoléate de tocophérol	Prod'Hyg	Linoléate de tocophérol	Vitamine E, émoullient	1,08
Creablack	Créations Couleurs	Oxyde de fer noir CI 77499	Pigment	16,13
Cire d'abeilles	Rosow Cosmetics	Cera alba : cire d'abeilles	Épaississant, émoullient	7,53
Cire de candelilla	Rosow Cosmetics	Euphorbia cerifera : cire de candelilla	Épaississant, émoullient	2,15
Cire microcristalline	Brenntag	Cire microcristalline	Épaississant, émoullient	4,3
Eau déionisée		H <sub>2</sub> O	Solvant aqueux	47,37
Cellulose gum CMC 7H-3SFPH	D-D Chemical Company	Carboxyméthylcellulose	Épaississant	0,54
PVP K-30	ISP Technologies, Inc	PVP (2-pyrrolidinone, 1-éthényl-, homopolymère)	Agent filmogène, épaississant	4,3
TEA 99 %	Sigma Aldrich, UK	Triéthanolamine	Base, ajusteur de pH	1
Phenonip	Clariant	2-phénoxyéthanol 72 % Méthylparabène 16 % Propylparabène 4 % Éthylparabène 4 % Butylparabène 4 %	Conservateur	1,08

aussi proposé par Induchem sous le nom d'Uniphen P23. Pour l'émoullifiant eau dans huile, Liposorb P de Lipo Chemicals Inc. (sorbitan palmitate) constitue une autre alternative, en conservant les mêmes proportions d'émoullifiant.

## Applications

Vérifier que le cahier des charges du mascara est rempli. Faire les tests requis (sensoriel, visuel, olfactif, stabilité, pH...) et déterminer ses qualités et ses défauts.

## Appréciation du comportement rhéologique

La viscosité du mascara est l'une des caractéristiques les plus importantes (*encadré 4*). C'est le critère prépondérant lors de son contrôle de conformité. Une viscosité inférieure ou supérieure à celle du standard peut beaucoup affecter le comportement du produit.

Le rhéomètre permet de déterminer facilement la viscosité de différentes substances en laboratoire. C'est un viscosimètre rotatif. Son système de mesure ouvert, concentrique,

### Encadré 4

#### La viscosité du mascara

On définit la viscosité dynamique du fluide :  $\eta = \tau/D$ , avec  $\eta$  la viscosité dynamique (Pa.s),  $\tau$  la contrainte de cisaillement (Pa) et  $D$  le gradient de vitesse ( $s^{-1}$ ). Pour chaque fluide, il est possible de tracer des courbes de type  $\tau = f(D)$  et  $\eta = f(D)$  appelées rhéogrammes. Ces rhéogrammes, réalisés à température et pression constantes, permettent de définir divers types de rhéologie. Il existe différents types d'écoulement (ou différents liquides polymères) à savoir :

- Les **liquides newtoniens** ou linéaires, dont la viscosité ne dépend pas du cisaillement appliqué et dont la loi de comportement est telle que :  $\tau = \eta D$

- Les **liquides non newtoniens** (ou non linéaires) :

1) Les liquides *rhéofluidifiants*, dont la viscosité diminue quand le gradient de vitesse augmente :  $\tau = KD^n$  (équation d'Ostwald), avec  $n < 1$ ,  $K$  le coefficient de consistance (égal à la viscosité pour  $D = 1 s^{-1}$ ) et  $n$  l'indice de comportement ;  $D = at^3 + ct$  (équation de Steiger-Ory).

2) Les liquides *rhéopaisissants*, dont la viscosité augmente quand le gradient de vitesse augmente :

- sans limite d'écoulement :  $\tau = KD^n$ , avec  $n > 1$  ;

- avec limite d'écoulement :  $\tau = \tau_c + KD^n$ , avec  $n > 1$  (équation de Herschel-Bulkley).

3) Les liquides *plastiques*, pour lesquels il y a écoulement au-delà d'une contrainte critique  $\tau_c$  et parmi lesquels on retrouve :

- les liquides de Bingham qui ne commencent à s'écouler qu'au-delà du seuil d'écoulement à partir duquel il a le comportement d'un fluide newtonien. Si  $\tau < \tau_c$  :  $D = 0$  ; si  $\tau > \tau_c$  :  $\tau = \tau_c + \eta D$ , avec  $\eta$  la viscosité plastique.

- le fluide de Casson qui présente un seuil d'écoulement au-delà duquel le comportement n'est pas newtonien :  $\tau = \tau_c + D\eta$   
- les liquides de Herschel-Bulkley, qui permettent aussi de modéliser ce type d'écoulement :  $\tau = \tau_c + KD^n$ , avec  $\tau_c$  la limite d'écoulement,  $K$  le facteur de consistance et  $n$  l'indice de comportement ( $n > 1$ ).

Certains fluides peuvent avoir un écoulement dont les caractéristiques dépendent des traitements antérieurs subis. La viscosité apparente du fluide ne dépend plus uniquement de  $D$  ou  $\tau$ , mais aussi du temps : on parle alors de phénomène de thixotropie ou d'antithixotropie. Tout corps dont la viscosité apparente a tendance à décroître avec le temps lorsque le gradient de vitesse est constant est dit thixotrope. Après suppression de toute contrainte la structure initiale doit être régénérée après un temps fini. Par contre, tout corps dont la viscosité apparente a tendance à augmenter avec le temps lorsque le gradient de vitesse est constant est dit antithixotrope ou rhéopectique. De même, ce phénomène doit être réversible.

permet des mesures selon le principe d'immersion. La tête de mesure et le godet de mesure sont accouplés de façon rigide, le cylindre de mesure est entraîné par un moteur à courant continu. Un microprocesseur intégré calcule les valeurs de la viscosité à partir du moment du couple généré, du taux de cisaillement imposé et du système de mesure employé. La température de l'échantillon est mesurée à l'aide d'un capteur Pt 100 immergé dans la substance.

La viscosité d'un matériau caractérise les interactions physico-chimiques existant en son sein, et dépendra de la pression et de la température. Le balayage des vitesses de cisaillement doit être réglé de façon à d'abord augmenter la vitesse puis rester à vitesse constante (par exemple  $350 \text{ s}^{-1}$ ) avant de la diminuer jusqu'à une vitesse de cisaillement nulle. Ce procédé a pour but de mettre en évidence des phénomènes d'hystérésis.

Ce test de contrôle donne des résultats très différents en fonction du jour de la mesure. En industrie, les contrôles de conformité de la viscosité du mascara sont en général effectués juste après sa fabrication, et 24 heures suivant celle-ci. Pour l'application présente, faire toutes les mesures le même jour.

#### Test de viscosité

À l'aide du rhéomètre, mesurer l'évolution de la viscosité

dynamique du mascara et de la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement appliquée. Le traitement des courbes obtenues permet de déterminer le modèle mathématique et donc le comportement rhéologique du liquide étudié. La température lors de la mesure doit être maintenue constante à l'aide d'un bain thermostaté à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

- Trouver le modèle mathématique qui s'ajuste mieux aux courbes de résultats. Donner la nature du mascara et expliquer le comportement de ce fluide.

- Donner l'équation de comportement du mascara fabriqué.

- Mettre en évidence la présence ou non d'un phénomène d'hystérésis. En déduire si le fluide est thixotrope ou non.

### Conclusion

Le mascara est l'un des produits de maquillage les plus exigeants. Il faut choisir un conditionnement adapté et fabriquer une formule en fonction de celui-ci. La formulation du mascara est aussi délicate car un chauffage trop long ou une quantité d'eau évaporée trop importante peut modifier le comportement du produit dans son intégralité. En effet, sa viscosité caractéristique conditionne l'effet recherché, sa tenue, son temps de séchage, etc. Un mascara est donc une synergie entre la formule et son applicateur.

# Formulation d'un gloss

#### Résumé

Plus tendance qu'un simple baume à lèvres pour hydrater, le gloss (brillant à lèvres) est devenu incontournable dans la trousse à maquillage. Cependant, ses propriétés restent encore très aléatoires d'un modèle à l'autre. Le taux d'hydratation est l'une des fonctions majeures qui sera quantifiée dans la formule développée ici.

#### Mots-clés

**Adhérence, brillance, tenue, hydratation, maquillage, transfert, sédimentation, pigment, émollient.**

#### Abstract

##### Formulation of a lipgloss

More trendy than a simple lipbalm in order to moisturize, the lipgloss has become unforgettable in the make-up case. However its characteristics are still random. The moisturizing rate is one of the main functions that will be determined in the formula presented here.

#### Keywords

Adherence, glossiness, hold, moisturizing, make-up, transfer, deposit, pigment, emollient.

Dans les cosmétiques récemment lancés sur le marché, le gloss (brillant à lèvres) est l'un de ceux qui ont le mieux réussi leur entrée : très vite, il a trouvé sa place dans la



© Bionessence.

panoplie classique des produits de maquillage, pouvant même se substituer à l'indispensable rouge à lèvres. Cependant, le cahier des charges d'un gloss est très difficile à remplir, et peu de marques peuvent actuellement se targuer de répondre à toutes les exigences des consommateurs. Ce produit bénéficie donc d'une grande marge de progression. Ce TP permet de découvrir une formule monophasique de gloss et d'en étudier l'une de ses propriétés : l'hydratation.

### Cahier des charges et évaluation des propriétés du produit formulé

- Le gloss décrit ici lisse, fait briller les lèvres, leur donne un aspect mouillé tout en les hydratant et les protégeant, et ce pendant plus de 5 heures sans s'affadir, sans perdre de brillance, même en frottant les lèvres l'une contre l'autre.

- Le produit reste en place au cours du temps, mais peut se transférer sur un autre support comme un verre par exemple. L'idéal serait d'avoir un produit « non transfert ».

- La sensation est bonne, elle n'est ni huileuse, ni collante. Le film déposé résiste à l'eau et à la salive grâce à son

hydrophobie, ce qui augmente la tenue. Il se retire à l'eau savonneuse, sans laisser de trace, ni teinter la muqueuse.

- L'applicateur permet de déposer un film de préférence épais pour réduire visuellement les lignes, les sillons des lèvres. Le gloss est homogène.

- Le produit est sans danger pour la santé, même si on l'ingère, et possède un goût agréable si un arôme lui a été additionné. À défaut, sans arôme, le goût est neutre.

- La stabilité bactériologique est assurée, le niveau de contamination n'ayant pas été atteint pour des échantillons placés trois mois à 40 °C et à température ambiante, et ayant été utilisés dès le premier jour de leur fabrication.

- La formule ayant reposé trois mois en stabilité à toutes les températures requises ne sépare pas. Les pigments commencent cependant à sédimenter au bout de huit semaines à 40 °C. La sédimentation observée est négligeable à la fin de la période de stabilité.

Nombre de formules sur le marché ne combinent pas toutes ces qualités. Il est fréquent d'avoir un gloss très brillant, mais qui ne tient pas longtemps sur les lèvres, ou encore un gloss très brillant avec une très bonne tenue, mais désagréable à porter car trop desséchant ou trop collant. Enfin, on peut trouver des gloss possédant une bonne tenue, sans transférer ni irriter ou coller, mais dans ce cas sa brillance est très limitée et il n'offre rien de plus qu'un rouge à lèvres.

## Description des ingrédients utilisés

Ce gloss phase huileuse est constitué principalement d'émollients. Cela signifie qu'ici toutes les matières grasses sont hydratantes par effet d'occlusion et qu'elles assouplissent et détendent la peau, tout en lubrifiant leur surface. Elles sont également toutes sans danger, même en cas d'ingestion. De plus, chaque ingrédient possède des effets plus soutenus sur une propriété particulière (voir *tableau VII*) :

- Le **polyisobutène hydrogéné** est un hydrocarbure aliphatique ramifié incolore. Sans goût, cette huile confère un toucher non gras, un effet brillant (indice de réfraction

$n = 1,45$ ) et une hydratation optimale grâce à son absorption rapide dans l'épiderme. Ses propriétés sont similaires à celles du squalane.

- Le **polyéthylène** est un homopolymère cireux blanc qui rend la formule plus épaisse, sans donner de sensation grasse. Il a un haut pouvoir émoullent.

- De couleur jaune brun, le **castor isostéarate succinate** est un polymère condensé d'huile de castor, d'acide succinique et d'acide isostéarique. Il apporte principalement de la brillance et une certaine consistance au gloss.

- Le mélange liquide d'isononyl isononanoate, de polybutène, d'huile minérale, de glycéryl isostéarate et d'alcool isostéarylique améliore la brillance grâce à son haut indice de réfraction pour un émoullent ( $n = 1,55$ ).

- Le **copolymère d'acide adipique/diéthylène glycol/glycérine** est un corps lipophile très épais, spécialement conçu pour augmenter la résistance au transfert, à l'eau, et accroître la brillance d'un gloss.

- Le **bis-diglycéryl polyacyladipate-2** peut être défini comme un substitut de lanoline (extrait de suif de mouton contenant des acides gras saturés, des esters d'acides gras, des alcools gras, des alcools cycliques aromatiques et des stérols non estérifiés). Ce mélange filamenteux d'ester d'acide gras jaune est promoteur d'adhérence sur les lèvres.

- Le mélange d'**isononyl isononanoate**, de **polybutène**, de **pentaérythryl tétraisostéarate** et d'**alcool isostéarylique** réunit toutes les propriétés énoncées jusqu'alors. Il combine brillance, adhérence, résistance à l'eau et au transfert et consistance à la formule, grâce surtout à la présence de polybutène.

Les autres ingrédients sont des substances pulvérulentes qui ajustent les dernières propriétés du gloss. Il est possible de formuler un gloss transparent sans ces poudres, mis à part les conservateurs qui eux sont indispensables. Le résultat serait davantage brillant, mais perdrait en viscosité, en épaisseur et en tenue.

- Les **micas** de type cloisonné sparkle sont enrobés de dioxyde de titane et d'oxyde de fer de manière à produire un effet scintillant. L'enrobage permet de créer différentes

Tableau VII.

(Coût de la manipulation pour 100 g : 4,05 € environ, sachant que le prix dépend du volume commandé et varie selon la demande et le mode de transport).

Ingrédient	Distributeur	Description, nom INCI	Fonction	%
Softisan 649	IMCD	Bis-diglycéryl polyacyladipate-2	Promoteur d'adhérence	35,0
Zenigloss	SACI-CFPA	Castor isostéarate succinate	Promoteur de brillance	20,0
Covaclear	LCW	Mélange d'isononyl isononanoate, polybutène, pentaérythryl tétraisostéarate, alcool isostéarylique	Agent filmogène hydrophobe brillant, promoteur d'adhérence	14,0
Cloisonne sparkle	BASF	Micas enrobé de dioxyde de titane et d'oxyde de fer	Pigment brillant à effet	10,0
Lexorez 100	Inolex	Copolymère d'acide adipique/diéthylène glycol/glycérine	Agent de résistance au transfert	6,0
Lipshine	LCW	Mélange d'isononyl isononanoate, polybutène, huile minérale, glycéryl isostéarate, alcool isostéarylique	Promoteur de brillance, émoullent	5,0
Sophim MC30	Sophim	Polyisobutène hydrogéné	Émoullent, hydratant	5,0
Asensa PR200	Honeywell	Polyéthylène	Épaississant	4,0
Arôme		Arôme soluble dans l'huile	Arôme	0,7
Propylparaben	CJ Petrow	Propylparabène	Conservateur	0,2
BHT	Denpro	Butyl hydroxytoluène	Conservateur	0,1

réfractions/réflexions successives (grâce à la grande différence d'indice de réfraction des deux matériaux :  $n_{\text{mica}} = 1,5$  et  $n_{\text{TiO}_2} = 2,5$ ) et de produire ainsi un effet d'interférence qui donne une couleur transmise différente de la couleur réfléchie. La surface plate du mica favorise de plus la brillance. L'effet produit est similaire aux paillettes.

- Le **butyl hydroxytoluène** (2,6-di-*tert*-butyl-4-méthylphénol ou 2,6-bis(1,1-diméthyléthyl)-4-méthylphénol) et le propylparabène sont tous deux des agents de conservation qui assurent un produit non contaminé par les microbes, même s'il entre en contact régulièrement avec les muqueuses.

## Formule, ingrédients et mode opératoire

Choisir à sa guise les pigments de son choix parmi la gamme Cloisonné Sparkle. Ces pigments légers ne gèlent pas trop la brillance ; utiliser d'autres pigments d'une autre gamme pourrait faire sédimenter la formule ou la matifier.

L'arôme de votre choix peut être introduit à condition qu'il soit soluble dans l'huile. Sans arôme, le goût de ce gloss est neutre.

Pour ceux qui désirent avoir un gloss plus épais, le polybutène de Lipo Chemicals Inc. (Indopol H-100) est un ingrédient de choix à introduire à la place du Covaclear de LCW, jusqu'à obtenir l'épaisseur désirée. Attention cependant, plus on ajoute du polybutène dans la formule, plus l'ensemble devient collant et très désagréable à porter ainsi qu'à démaquiller.

### Mode opératoire

Introduire simplement toutes les matières grasses dans un bécher. Faire fondre à 60 °C sous agitation mécanique. Disperser successivement les conservateurs et les pigments dans le mélange. Arrêter de chauffer lorsque le gloss est parfaitement homogène puis, lorsque la température atteint 30 °C, ajouter l'arôme. Arrêter l'agitation lorsque le système est à température ambiante. Remplir les tubes à disposition. Une dispersion plus efficace au Rollermill® peut être envisagée à la fin du mode opératoire.

## Applications

Vérifier que le cahier des charges du gloss est rempli. Faire les tests requis (sensoriel, visuel, olfactif, stabilité...) et déterminer ses qualités et ses défauts.

### Appréciation du taux d'hydratation

Dans cette application, cinq émoullissants sont comparés : le polyisobutène hydrogéné, le petrolatum, l'extrait de protéines de riz, l'huile de jojoba et le beurre de karité. Parmi ces matières premières, trois sont naturelles et deux sont synthétiques.

- Le **petrolatum blanc** est un distillat de pétrole fortement raffiné. Cette pâte incolore à blanche de texture cireuse possède un point de fusion voisin de la température de la peau (40 °C), ce qui lui permet de fondre à son contact. Il est souvent utilisé en cosmétique ou en pharmacie pour son excellente faculté d'hydratation liée à son fort pouvoir occlusif. Il est employé également comme excipient dans des gels soulageant les démangeaisons. Cependant, il peut être impliqué dans des phénomènes de comédogénicité (acné).

- L'**extrait de protéines de riz** est un ingrédient actif naturel. Il restaure la barrière cutanée, hydrate, contient des antioxydants pour lutter contre les radicaux libres responsables du vieillissement cellulaire et est particulièrement efficace pour réparer les gerçures des lèvres. Riche en phytostérols et en squalène, il nourrit les lèvres et réduit la profondeur des sillons.

- L'**huile de jojoba** et le **beurre de karité** sont décrits dans le premier TP (formulation d'une crème teintée biologique).

Pour apprécier le taux d'hydratation :

- Faire cinq formules de gloss. La première, décrite précédemment, contient du polyisobutène hydrogéné à raison de 5 %. Utiliser la même formule en substituant cet émoullissant par l'un des quatre autres proposés dans le *tableau VIII*, en conservant le même taux.

- Mesurer le taux d'hydratation sur la peau sèche de l'avant-bras à l'aide d'un cornéomètre. Appliquer ensuite les cinq gloss sur cinq zones différentes de l'avant-bras. Frotter le produit 30 secondes pour le faire diffuser. Laisser reposer le film pendant 5 minutes avant de démaquiller. Placer la sonde du cornéomètre sur les cinq zones et mesurer le taux d'hydratation.

- Comparer les résultats entre eux et les mettre en relation avec les données et des recherches sur chaque ingrédient.

NB : Une étude de la brillance sur chacune des cinq formules est également possible à l'aide d'un brillancemètre (mesure par réflectométrie à un angle de 60°).

Tableau VIII - Fournisseurs suggérés.

(Coût de la manipulation pour 100 g : 0,53 € environ, sachant que le prix dépend du volume commandé et varie selon la demande et le mode de transport).

Ingrédient	Fournisseur	Description
White petrolatum USP	Brenntag	Gelée de pétrole (vaseline blanche)
Nutrilayer phytolipids	Unipex	Oryza sativa (rice) bran oil extract : extrait de protéine de riz
Huile de jojoba	Sictia	Huile de jojoba
Beurre de karité	IES Labo	Beurre de karité

## Conclusion

Fabriquer un gloss est simple en soi. Souvent monophasique, parfois en émulsion, il contient relativement peu d'ingrédients et ne nécessite pas d'équipement complexe, ni de grandes précautions au niveau des manipulations. Mais formuler un gloss possédant toutes les qualités qu'un consommateur pourrait exiger est un véritable challenge. Ce terrain est d'ailleurs très propice pour la recherche fondamentale sur les polymères, par exemple de nouvelles silicones ou des composés perfluorés, capables d'allier sécurité, brillance, hydratation, tenue, non transfert et une sensation idéale.

## Références

- [1] Demelin M., Trebosc M.-T., *La galénique : comprendre la beauté. Histoire et conception des produits cosmétiques*, Éditions Privat, Toulouse, **2000**.
- [2] Paquet D., *Miroir mon beau miroir. Une histoire de la beauté*, Gallimard, **1997**.
- [3] Alleres D., *Industrie cosmétique – Art – Beauté – Culture*, Éditions Économica, **1986**.
- [4] Martini M.-C., *Esthétique-Cosmétique 2*, G. Peyrefitte (coord), Masson, **2002**.
- [5] Jellinek S., *Formulation and Function of Cosmetics*, Wiley Interscience, **1970**.




- [6] Flick E.W., *Cosmetic and Toiletry Formulations* (2<sup>nd</sup> ed), Noyes Publications, N.J. (E.-U.), **1989**.
- [7] Emsley J., *Sexe, bonheur et cosmétiques. Les nouveaux pouvoirs de la chimie*, Dunod, **2004**.
- [8] *The Chemistry and Manufacture of Cosmetics. Vol.III, Ingredients*, M.C. Schlossman, 3<sup>rd</sup> ed., **1988**, p. 527.
- [9] *Allured's Cosmetics and Toiletries Magazine*, Vol. 114, n° 3, mars **1999**, p. 83-88.
- [10] [www.cnrs.fr/cw/dossiers/doschim/decouv/](http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/doschim/decouv/)
- [11] Chauveau L., Chimie, un parfum de nature, *Sciences et Avenir*, janv. **2007**, p. 58.
- [12] Steinberg D.C., *Preservatives for Cosmetics*, Allured Publishing Corp., **2006**.
- [13] *Parfums Cosmétiques Actualités*, Déc. **2005**-Janv. **2006**, n° 186, p. 70.
- [14] Arraudeau J.-P., Fonds de teint et crèmes teintées : une formulation en constante évolution, *Cosmétologie*, Janv.-Mars **1998**, n° 17.
- [15] [www.skin-science.fr/int\\_fr/index.aspx](http://www.skin-science.fr/int_fr/index.aspx)



### François Ledoux

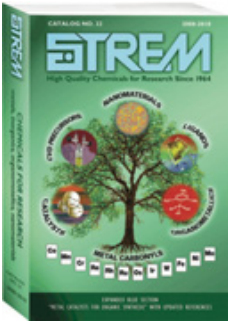
est responsable des départements Recherche et Développement et Qualité de la société « Le Comptoir Provençal des Argiles », à Hyères. Il formule des produits de maquillage, soin et hygiène hypoallergéniques et biologiques. Ingénieur chimiste spécialisé en formulation cosmétique, il est aussi médiateur scientifique au Palais de la découverte.

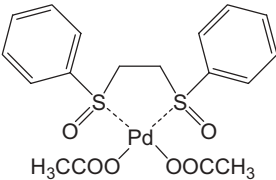
Courriel : [francoisy.ledoux@laposte.net](mailto:francoisy.ledoux@laposte.net)



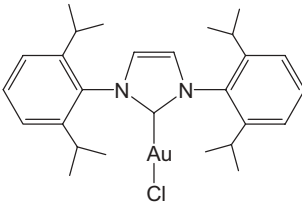
Since 1964

**Beaucoup de nouveaux produits dans ce catalogue.  
Demandez votre copie.**

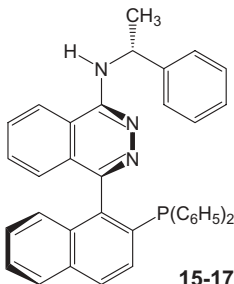




**46-0245**



**79-0200**



**15-1784**

15, rue de l'Atome, Zone Industrielle  
67800 BISCHHEIM, France

Tel.: (33) 03 88 62 52 60 • Fax: (33) 03 88 62 26 81  
email: [info.europe@strem.com](mailto:info.europe@strem.com) • [www.strem.com](http://www.strem.com)



Depuis 1988

Les Editions **D'Ile de France**

# Expérience, la différence

102, avenue Georges Clemenceau  
94700 Maisons-Alfort  
Tél. : 01 43 53 64 00 • Fax : 01 43 53 48 00  
e-mail : [edition@edif.fr](mailto:edition@edif.fr)

Régisseur exclusif  
de la revue  
**l'Actualité Chimique**

Votre contact : *André BERDAH*

Web : [www.edif.fr](http://www.edif.fr)