

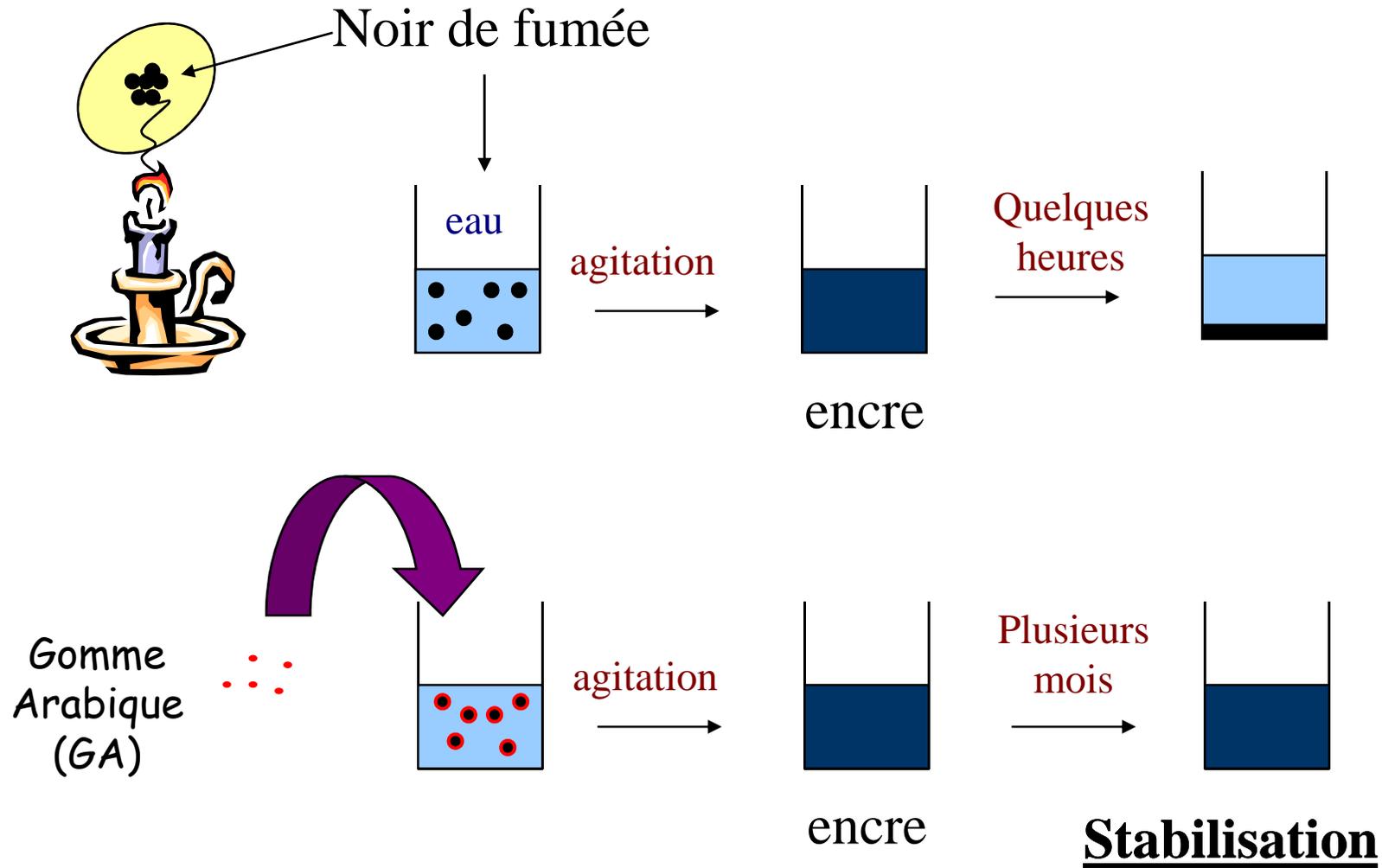
The background of the slide features a close-up of a hand holding a glass vial. The vial has a yellowish label with handwritten text, including 'Liquide', 'Liquide AOC', and 'Liquide'. In the background, a larger glass flask is visible with a label that has 'Liquide' and 'Liquide AOC' written on it. The overall scene is set against a light blue background.

# Propriétés interfaciales Emulsions Applications à la formulation

MASTER 1 Chimie Rouen  
Option Polymères - Matériaux

Luc Picton

La formulation existe depuis la 'nuit des temps'  
exemple l'encre de chine ou plutôt l'encre des Egyptiens il y a 4000 ans:

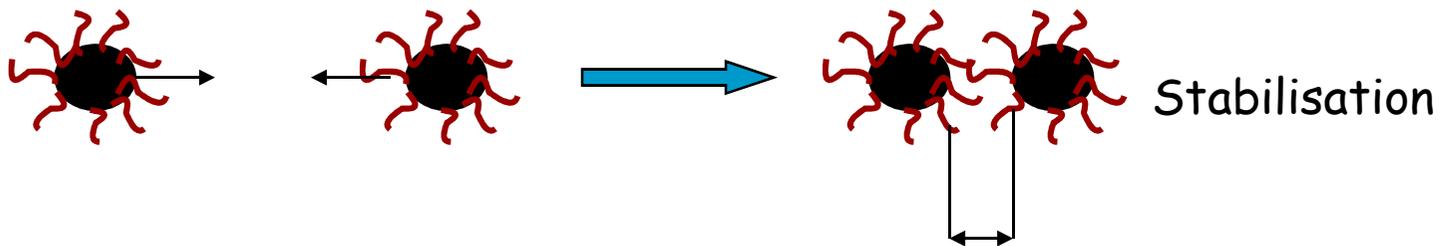


**Sans gomme arabique :**

Attraction gravitationnelle + force de Van der Waals



**avec gomme arabique :**



Adsorption de la gomme arabe sur les grains de carbone

(caractère amphiphile de GA)

Distance qui empêche la floculation

+

charges négatives en surface  
répulsions électrostatiques

## Naissance de la formulation

Nostradamus, « *Traité des fardements et senteurs* »



"excellent et moult utile opusculé à tous nécessaire  
qui désire avoir connaissance de plusieurs exquisés recettes".

*instructions pour des crèmes de beauté et autres déodorants,  
"qu'une femme brune et pleine de taches,  
fût-elle âgée de cinquante-cinq ans, en use,  
son front et ses joues paraîtra avoir douze ans".*

**Eau contre les dartres farineuses, inégalités, âpretés de la peau, et qui unit le teint.**

*Prenez fleurs de Roses et de Fèves, de chacune deux poignées ;  
vinaigre blanc une livre,  
urine d'une jeune personne qui ne boive que du vin une livre,  
suc de Plantain demie livre, Mastic, Borax,  
gomme Adragante, de chacun demie once :  
faites infuser le tout trois jours, puis distillez au Bain bouillant.  
Il faut mettre de cette eau soir et matin sur les dartres,  
et s'en laver le visage une fois la semaine.*

*Extrait de La Chymie charitable et facile, en faveur des dames,  
Marie Meurdrac, 1666; nouvelle édition, CNRS édition 1999*

*La formulation est une préparation résultant d'un **mélange** de différentes matières premières, afin de répondre à une demande exprimée, en général, en termes de propriétés.*



Hier empirique, la formulation s'est rationalisée

S'appuyant sur la connaissance des propriétés des matières premières utilisées et la maîtrise des opérations technologiques, la formulation révèle un savoir-faire qui emprunte à la science des associations

**Le problème majeur des formulations est de faire coexister dans un même système des substances qui n'ont pas les mêmes caractères de solubilité.**

La formulation recouvre l'ensemble des savoir-faire nécessaires au développement et à la fabrication d'un produit commercial

caractérisé par sa valeur d'usage et répondant à un cahier des charges préétabli.

Un produit formulé est obtenu par association et mélange de diverses matières premières d'origine synthétique ou naturelle

- les **matières actives** qui remplissent la **fonction principale recherchée**
- les **auxiliaires de formulation** qui assurent les **fonctions secondaires**

## En préambule :

Il faut noter que la formulation  
Est basée essentiellement sur une approche EMPIRIQUE

## En conséquence :

Pour un certain nombre d'ingrédients qui entrent dans  
la composition d'une formule,

il n'est pas  
toujours facile de relier de façon claire

**Le rôle (la propriété fonctionnelle)**  
et **la nature chimique (la fonctionnalité chimique)**  
de l'ingrédient.

L'enjeu de la formulation est finalement de contrôler la **STABILITE** du mélange

Ceci est rendu souvent difficile par la co-existence au sein du mélange de composés incompatibles, sources d'instabilité

## Phase dispersée

Phase continue

	Solide	Liquide	Gaz
Solide	<b>Dispersion solides</b> - matériaux composites - plastiques chargés	<b>Emulsions solides</b> - crème glace, asphalte	<b>Mousses solides</b> - mousse isolante
Liquide	<b>Suspensions</b> - peinture - encre -	<b>Emulsions</b> - vinaigrette - synthèse en émulsion	<b>Mousses</b> - mousse extincteurs
Gaz	<b>Aérosols solides</b> - fumées	<b>Aérosols liquides</b> - brouillards, nuages	

Nous nous intéresserons plus particulièrement aux phases continues liquides dans lesquelles la phase dispersée peut être :

**Solide : SUSPENSIONS (Cf cours de Didier Le Cerf)**

**Liquide : EMULSIONS (ce cours)**

## *Plan*

*- Émulsion*

*- Tension superficielle - tension interfaciale  
Tensioactifs*

*- Épaississants*

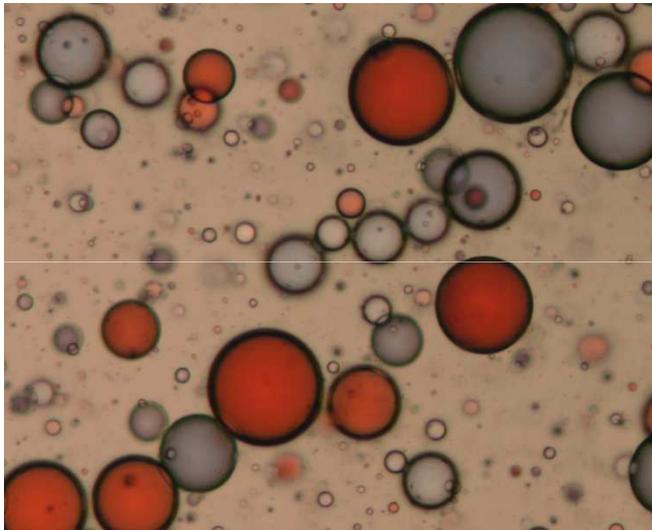
*- Additifs de formulation*

# EMULSION

## EMULSIONS

Définition : Une **émulsion** est un mélange homogène de deux substances liquides non miscibles (qui ne se mélangent normalement pas), comme l'eau et l'huile.

On distingue la phase dispersée (sous forme de petites gouttelettes)  
Dans une phase dispersante.



On a des systèmes huile/eau  
ou  
eau/huile

aspect translucide à opalescent  
selon la taille des gouttes  
: 0,1-100 $\mu$ m

*Selon l'application on désirera*

**\* *ne pas avoir d'émulsion :***

*exploitation de gisement pétrolier,  
déchuilage des eaux de rejets avant évacuation*

*action : additif ou procédés des-émulsionants*

**\* *stabiliser une émulsion***

*Contrôle d'un procédé (polymérisation en émulsion)  
Formulation d'un produit fini ou semi-fini*

**Solution :**

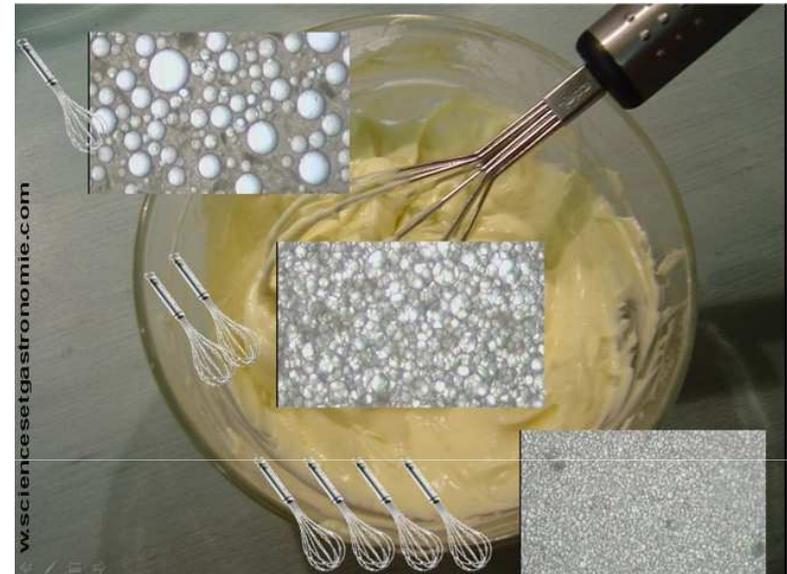
- Contrôler les interfaces à l'aide d'un agent émulsifiant  
(aspect thermodynamique)
- Contrôler et ralentir l'instabilité à l'aide d'un agent épaississant  
(aspect cinétique)

Le contrôle des émulsions concerne beaucoup de secteurs de la formulation

Cosmétique



Alimentaire



Bitume

...

## *2 phases non miscibles*

*1 phase apolaire (hydrophobe) : liquide non associé,  
seules interactions de type Lifshitz-Van der Waals (LW)*

- les huiles minérales (huiles paraffiniques, huiles naphténiques...);
- les alcools et acides gras longs ;
- les composés estérifiés (esters d'acides gras, esters de glycol, triglycérides...);
- les huiles siliconées (pentadiméthylsiloxane, hexadiméthylsiloxane...);
- les huiles fluorées ;
- les cires (que l'on émulsifie fondues) (cire de carnauba, cire d'abeille...);
- différentes phases grasses complexes (brut pétrolier, bitume).

*1 Phase polaire : liquide associé (interaction de LW) mais surtout  
interactions de type acide-bases de Lewis (AB) comme les  
liaison hydrogène*

*Essentiellement les phases aqueuses*

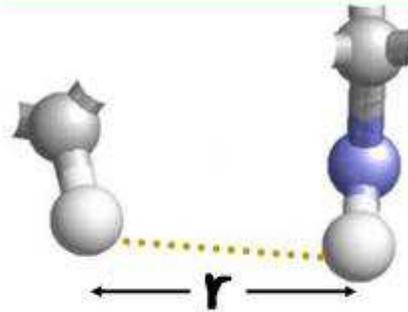
*non miscibilité : différence de polarité entre les deux phases liquides*

## Interactions en phase liquide

### liaisons hydrogènes (AB), forces de Lifshitz-Van der Waals



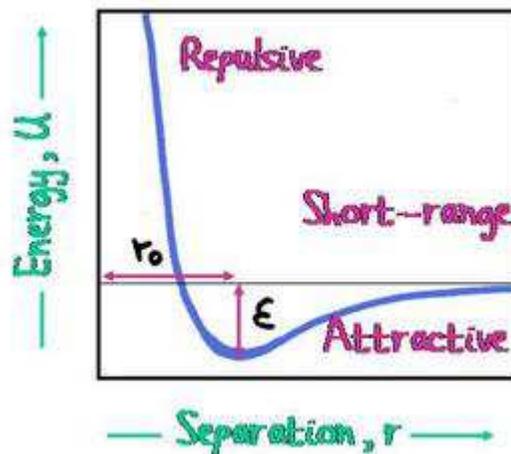
## VAN DER WAALS INTERACTION



- Weak interaction

$$U(r) = \epsilon \left[ \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$

$$\epsilon \sim 0.2 \text{ kcal/mol}, \quad r_0 = 3.5 \text{ \AA}$$



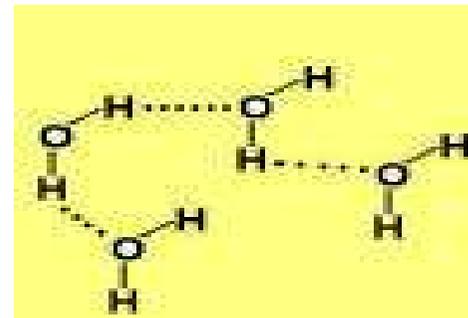
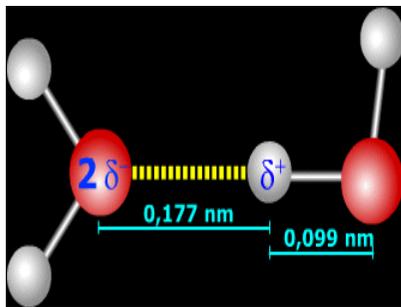
- Same form for all atoms.
- Can be large for a large molecule.

## Liaison Hydrogène :

La molécule d'eau liée par un hydrogène est le **donneur**,  
et la molécule liée par son oxygène est l'**accepteur**.  
la liaison hydrogène se fait pratiquement dans l'axe de la liaison O-H du donneur,  
ce qui correspond à la plus forte **énergie de liaison**  
(environ **20 kJ.mol<sup>-1</sup>**).

Lorsqu'elles sont si précisément orientées, les liaisons H sont responsables  
de la dureté de la glace en dessous de 0°C.  
Plus désordonnées à 20°C, elles participent encore à la fluidité de l'eau.

Au dessus de 100°C, l'agitation thermique annule  
l'énergie de liaison, et l'eau se vaporise.



## Forces de Van der Waals

Il s'agit d'interactions d'origine électriques qui, pour la plupart, proviennent des interactions entre des dipôles.

Nous pouvons décliner les forces de Van der Waals en quatre forces plus particulières.

### *Keesom :*

attraction mutuelle de 2 dipôles permanents

Si les molécules de la phase liquide possèdent un dipôle permanent (alcool, eau...), une interaction entre les dipôles  $\mu_1$  et  $\mu_2$  situés à une distance  $r$  s'établit.

(8 à 12 kJ.mol<sup>-1</sup>)

### *Debye :*

attraction mutuelle entre 1 dipôle permanent et le dipôle qu'il induit sur le groupement polarisable voisin

Une molécule dipolaire crée un champ électrique dans son voisinage.

Ce champ électrique polarise les molécules qui s'y trouvent et ces molécules sont alors attirées par les molécules polaires.

(4 à 6 kJ.mol<sup>-1</sup>)

### London :

résulte de la dissymétrie de la configuration électronique instantanée des atomes

Les molécules non polaires peuvent présenter à chaque instant un moment dipolaire dû aux mouvement relatif des électrons et des noyaux.

Si la molécule peut avoir en moyenne une moment dipolaire nul, à chaque instant elle présente un moment électrique agissant sur les voisines.

Elle y crée ainsi des dipôles induits et des forces d'attraction.

(1 à 2 kJ.mol<sup>-1</sup>)

significative pour les groupements apolaires

### Forces de répulsion:

A ces forces d'attraction il faut ajouter des forces de répulsion qui prédominent à très courte distance dès que les orbitales moléculaires tendent à s'interpénétrer.

---

*Les forces que nous venons de passer en revue sont toutes à très court rayon d'action (forces en  $1/r^6$ ).*

Pour fabriquer une émulsion, il faut apporter beaucoup d'énergie  
(Sous forme d'une vive agitation)

Le but est d'augmenter le plus possible l'aire interfaciale entre les 2 liquides

En clair on veut

Beaucoup de petites gouttes (gouttelettes)

Les molécules se trouvant à l'interface entre deux liquides ne sont pas en équilibre, car elles ne sont pas uniformément entourées de molécules de même nature.

Intuitivement on comprend que l'émulsion sera souvent instable

La thermodynamique prédit que  
l'énergie accumulée par le système va tendre à se dissiper, notamment  
En diminuant l'aire interfaciale

**En clair les gouttelettes vont souvent tendre à se rejoindre**

## Préparation d'émulsion

### Aspects énergétiques

À l'interface : pas de liaison H possibles  
(Van der Waals quasiment satisfaites)

Créer une interface huile/eau = perte de liaisons hydrogènes

↓  
c'est-à-dire qu'il faut fournir de l'énergie  
au système pour réaliser cette extension.

Les surfaces (interfaces) possèdent ainsi une énergie que l'on nomme  
**Énergie interfaciale (mJ/m<sup>2</sup>)**.

(travail à fournir pour étendre l'interface d'une unité d'aire)

Domaine	Type	Énergie (mJ/m <sup>2</sup> )
Surfaces	Eau/air	73
	Glycérol/air	50
	Huile/air	20 à 40
	Eau + tensioactifs/air	10 à 30
Interfaces	Eau/huile	50
	Eau + tensioactifs/huile	0,1 à 10

*Créer de l'interface demande donc de l'énergie :*

**Exemple** : système constitué de 30 mL ( $V_h=30 \cdot 10^{-6} \text{m}^3$ ) d'huile et de 70 mL d'eau.

Hypothèse : gouttelettes de 1  $\mu\text{m}$  de diamètre ( $R=5 \cdot 10^{-7} \text{m}$ ).

$$\text{Volume 1 goutte} = 4\pi R^3/3$$

$$\text{Aire 1 goutte} = 4\pi R^2$$

$$\text{Nombre gouttes} = \text{Volume huile} / \text{Volume 1 goutte} = V_h / (4\pi R^3/3)$$

$$\text{Interface} = \text{Aire 1 goutte} \times \text{Nombre gouttes}$$

$$= 4\pi R^2 \times V_h / (4\pi R^3/3)$$

$$= 3 \cdot V_h / R$$

$$180 \text{m}^2$$

énergie associée à cette création de surface :  $180 \text{m}^2 \times 50 \text{ mJ} = 9 \text{ J}$ .

Pour fixer les idées, rappelons  
qu'une valeur de 9J correspond environ à l'énergie nécessaire  
au fonctionnement d'une ampoule électrique de 40 W durant 1  
seconde.

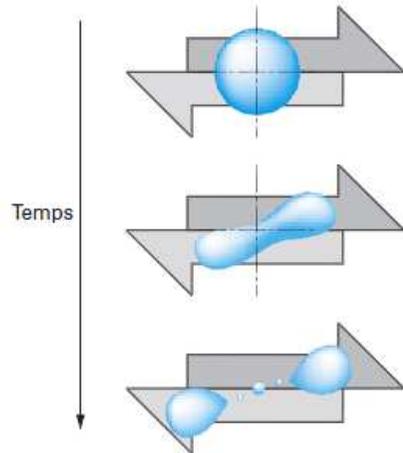
**Energie beaucoup plus faible que celle réellement dépensée pour créer  
l'émulsion**

## énergie plus importante dépensée pour fabriquer une émulsion

↓  
Dissipation visqueuse dans la phase continue.

Pour fragmenter individuellement les gouttelettes (diminuer leur taille)  
Il faut impliquer la phase continue mise en mouvement  
par le système mécanique de dispersion.

Il faut un cisaillement local suffisant qui dissipe (chaleur)  
une partie importante  
de l'énergie fournie par la turbine ou la pale.



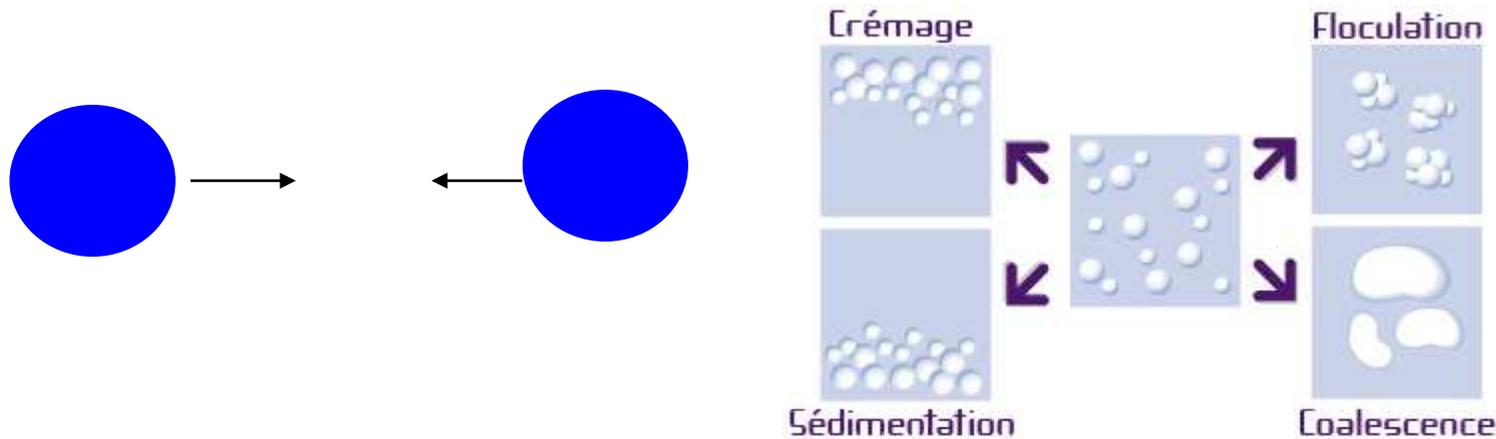
Ce mouvement s'accompagne d'une forte dissipation visqueuse (frottement des veines liquides).

il est souvent nécessaire de refroidir la formulation  
en cours d'émulsification

**Meilleure efficacité :**  
Viscosités des deux phases (dispersée et continue)  
du même ordre  
alors un cisaillement doux est suffisant

## Stabilité/instabilité

Une émulsion est 'à priori' instable  
Car la thermodynamique conduit à une diminution de l'énergie de surface  
Donc à une diminution de la surface interfaciale



### **Instabilité par floculation**

Attraction gravitationnelle et Van der Waals

(solution taille des goutte, état de charge en surface, Température, Tensioactifs)

- Déplétion et/ou pontage

(solution : éviter le confinement, contrôler la concentration en polymère)

### **Coalescence et murissement d'Ostwald**

(solution : taille des goutte, tensioactifs)

### **Sédimentation/crémage**

(moteur pesanteur, solution viscosité)

## Instabilité par floculation

- Attraction gravitationnelle et Van der Waals

(solution taille des goutte, état de charge en surface, Température, Tensioactifs)

**floculation** : souvent précurseur de sédimentation des grappes formées.

Origine : adhésivité des gouttelettes

(forces de Van der Waals / attraction gravitationnelle)

En compétition avec  $k_B T$

(agitation thermique, mouvements browniens, chocs entre gouttelettes)

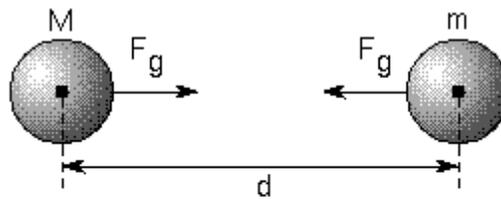
*Contrairement aux interactions moléculaires ( $1/d^6$ )*

*les interactions LW microscopiques*

*Varient en  $1/d^3$  ou  $1/d^2$  : plus fortes*

+

*Effet attraction gravitationnelle*



$$F_g = \frac{GMm}{d^2}$$

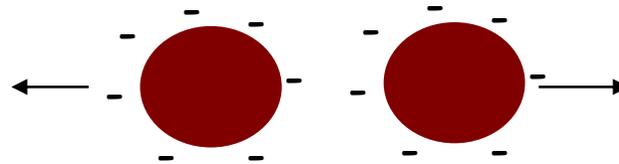
## Instabilité par floculation

- Attraction gravitationnelle et Van der Waals

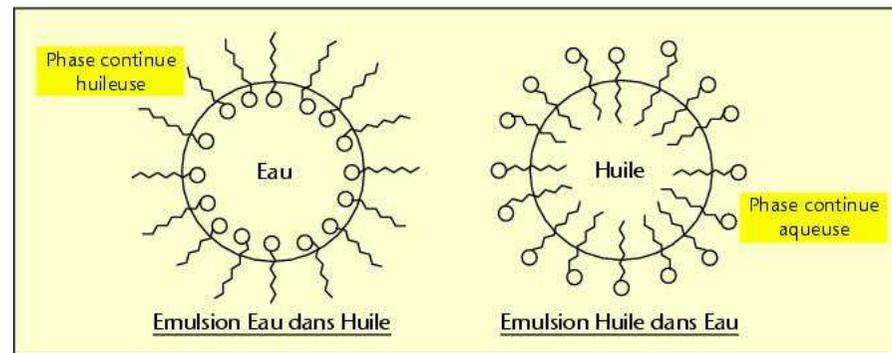
## Solution

taille des goutte / agitation thermique  
Emulsion colloïdale

état de charge en surface



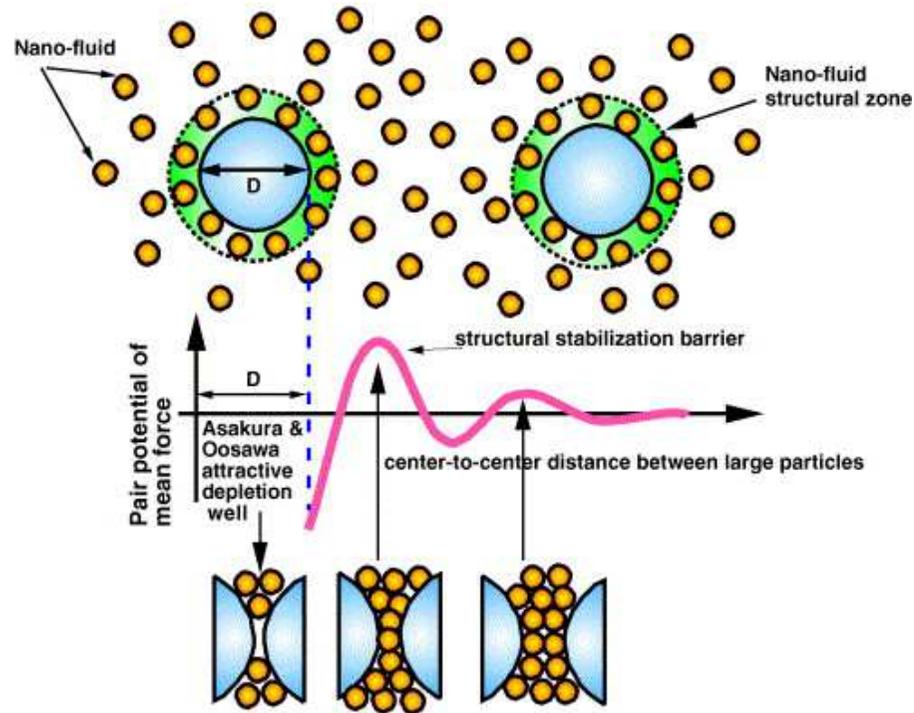
## Tensioactifs



## Instabilité par floculation (réversible)

- Déplétion et/ou pontage  
(solution : éviter le confinement, contrôler la concentration en polymère)

*déplétion*

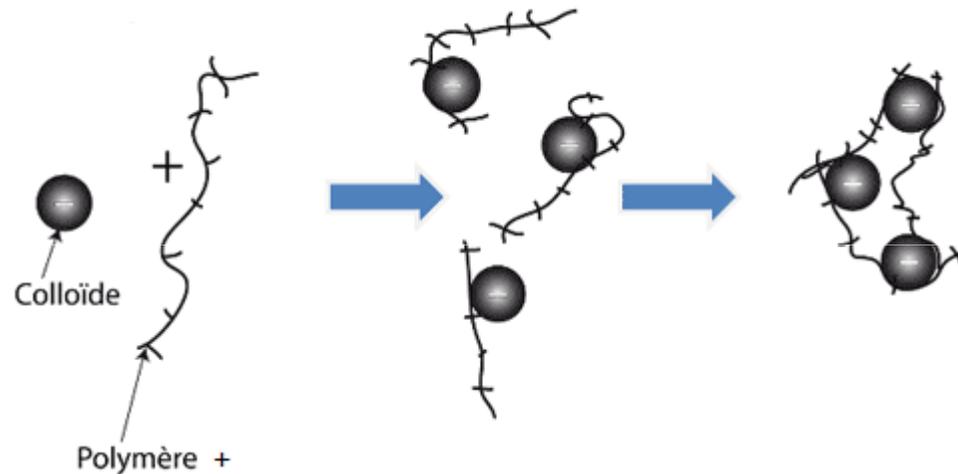


*En raison de la taille d'une fraction volumique trop importante des gouttes  
ou de la présence de soluté trop volumineux dans la phase dispersée  
La distance entre les gouttes devient insuffisante*

## Instabilité par floculation (réversible)

- Déplétion et/ou pontage  
(solution : éviter le confinement, contrôler la concentration en polymère)

*Pontage*



*Stabilité*

*pontage = instabilité*

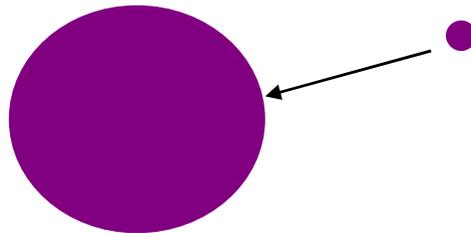
## Coalescence et mûrissement d'Ostwald (solution : taille des goutte, tensioactifs)

**Mûrissement d'Ostwald** : vieillissement des émulsions

différence de pression de Laplace entre des gouttelettes de diamètres différents

provoquer une migration des molécules de la goutte de plus petite taille  
à travers la phase continue  
et jusqu'à la goutte de plus grande taille.

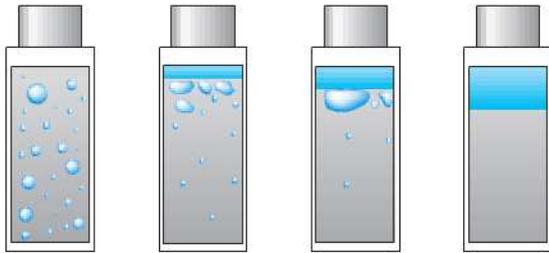
Ce phénomène entraîne une augmentation de la taille moyenne  
des gouttelettes de phase dispersée  
et un resserrement de la répartition granulométrique de l'émulsion.



## Sédimentation/crémage (moteur pesanteur, viscosité,)

Prédit la vitesse de sédimentation ou crémage d'une goutte (ou d'une particules)

*Lorsque la taille (masse) des gouttes est trop importante devant la gravité et selon la différence de densité entre les 2 phases*



*Il s'exerce une force qui met en mouvement la goutte*  
 $F=mg$

*Selon la viscosité de la phase dispersante (frottements) s'oppose la force de Stokes*  
 $R=6\pi\eta rv$

Vitesse limite de sédimentation

$$V = \frac{d^2(\rho_i - \rho_e)g}{18\eta}$$

avec  $\text{weight}=mg=\rho \frac{4}{3} \pi \left(\frac{D}{2}\right)^3$

$d$  ou  $D$  : diamètre de la goutte

$\Delta\rho$  : différence de densité des 2 phases

$g$  : accélération

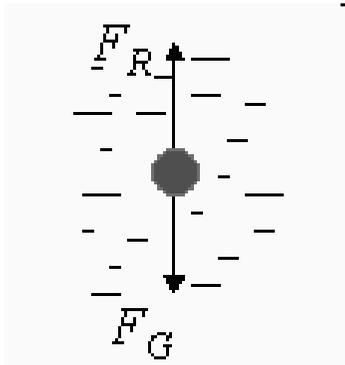
$\eta$  : viscosité de la phase dispersante

Imaginons des gouttes de  $D=100\mu\text{m}$  ( $10^{-4}\text{m}$ )  
Une différence de densité faible (huile d'orange et eau :  $1000-900\text{ kg/m}^3$ )  
L'accélération :  $\sim 10\text{m/s}^2$

Et prenons 2 milieux  
L'eau : viscosité  $10^{-3}\text{ Pa}\cdot\text{s}$   
L'eau + polysaccharide : viscosité  $100\text{ Pa}\cdot\text{s}$

Les vitesses auxquelles les gouttelettes vont sédimenter seront :  
 $0,5\text{mm/s}$  (eau)  
 $0,005\mu\text{m/s}$  (eau + polysaccharide) : beaucoup plus lentement

Les mouvements des gouttelettes sont évidemment ralentis  
dans le milieu le plus visqueux



La loi de Stokes rend compte de la  
compétition entre les forces d'attraction  
de la gravité universelle

et les forces de frottements dues  
au milieu (viscosité de la phase dispersante)

Ce moyen ne stabilise pas l'émulsion au sens thermodynamique  
mais au sens cinétique

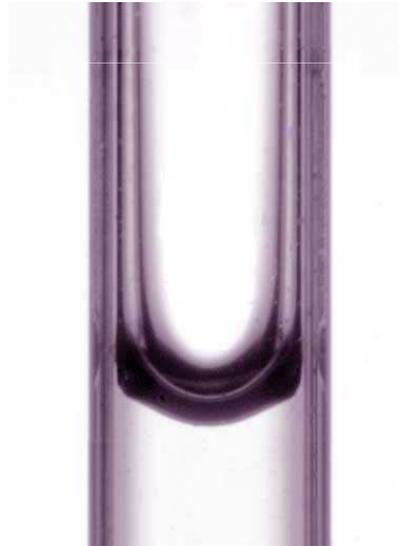
Tension superficielle - tension interfaciale

## Tension interfaciale - Tension superficielle

En statique des fluides, dans le champ de pesanteur, la surface libre d'un liquide est plane et horizontale.

Or, si l'on y regarde de plus près, nous observons une *courbure de la surface libre* au contact du liquide et des bords du récipient.

Cette courbure s'appelle un *ménisque*.



En outre, si le récipient est un tube de verre très fin  
(*tube capillaire*), nous remarquons  
une montée (liquide mouillant) ou une descente (liquide non mouillant)  
du liquide dans le tube :

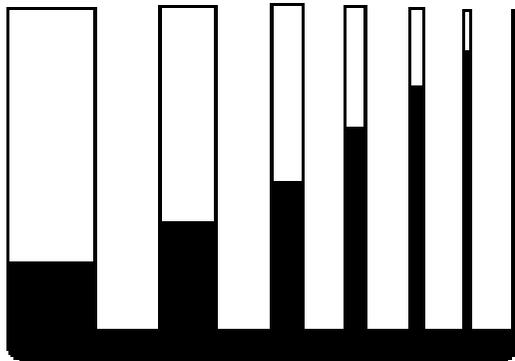
*c'est le phénomène d'ascension capillaire.*



Ou loi de Jurin

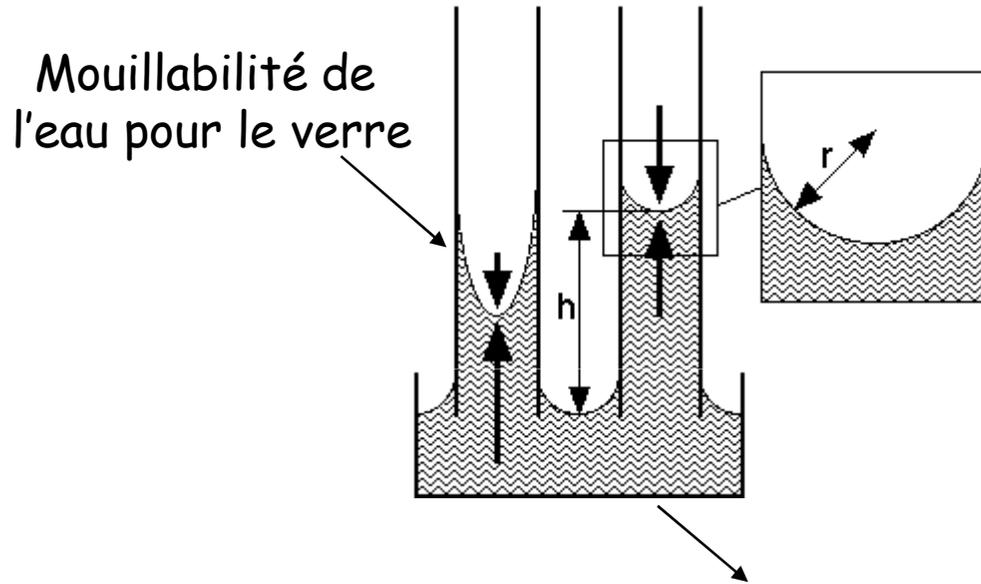
La hauteur d'ascension  $h$  d'un liquide parfaitement *mouillant*,  
de masse volumique  $\rho$  ,  
dans un tube fin de rayon intérieur  $r$ ,  
s'exprime par la loi de *Jurin* :

$$h = \frac{2 \cdot \gamma \cdot \cos(\theta)}{r \cdot \rho \cdot g}$$



$h$  hauteur de la montée du liquide  
 $\gamma$  : tension superficielle  
 $r$  : rayon du tube  
 $\rho$  : masse volumique du liquide  
 $\theta$  = angle de contact liquide/verre

En résumé, les molécules d'eau sont attirées par la paroi de verre, et c'est une colonne d'eau qui monte afin de réduire la surface d'eau libre. Mais cette montée est contrecarrée par le poids de cette colonne d'eau



A concurrence du poids de la colonne déplacée

De nombreux phénomènes de la vie courante montrent que la surface libre d'un liquide tend à être la plus petite possible.



Par exemple, en absence quasi totale d'autres forces, les gouttelettes d'eau prennent la forme de plus **petite surface** par rapport au volume, c'est-à-dire **celle d'une sphère**.

Des forces agissent comme ci elle poussaient le liquide vers l'intérieur

un insecte ou une araignée peut marcher sur l'eau car les pattes terminées par des poils hydrophobes déforment la surface de l'eau en augmentant sa surface



Ces phénomènes mettent en évidence l'apparition de forces qui  
S'établissent aux interfaces :

**forces de tension superficielle ou interfaciales**

**La tension interfaciale** est la force nécessaire à rompre la surface entre 2  
Phases non miscibles (Liq/Liq ou Liq/Sol ou Sol/Sol))

**La tension superficielle** est définie comme la force existant à la surface d'un liquide  
due à l'attraction entre les molécules qui s'opposent à la rupture  
de la surface  
Interface Liq/Gaz

C'est aussi la force de traction agissant sur un élément de surface situé dans  
Un plan tangent à la surface et qui s'oppose à la dilatation de celle-ci

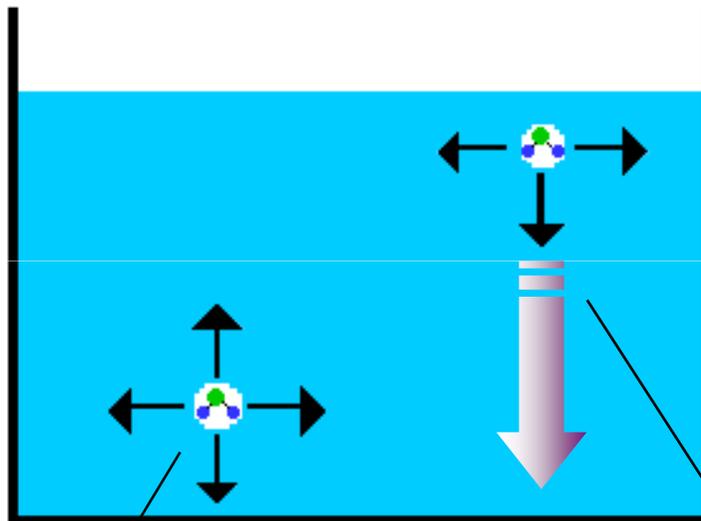
Notée  $\sigma$  ou  $\gamma$  homogène à une force par unité de longueur (N/m)

Elles permettent d'interpréter la forme des gouttes ou des bulles de savon

Quelle est la conséquence des ces forces d'interaction intermoléculaires?

## La tension de surface

La résultante des forces d'interactions entre les molécules présente  
Une différence notable si on considère la molécule dans le liquide  
Ou à l'interface



*La tension superficielle de l'eau est  
ainsi l'une des plus importante  
De tous les liquides ( $72\text{mN}\cdot\text{m}^{-2}$ )  
(hors métal fondu)*

Dans la solution:  
La composante globale  
des forces est nulle

A l'interface, la composante globale  
Des forces n'est pas nulle.  
Elle est dirigée vers le bas.  
C'est la tension de surface.

**Au sein du liquide**, les forces qui s'exercent sur une molécule et qui proviennent des molécules environnantes se compensent par symétrie.

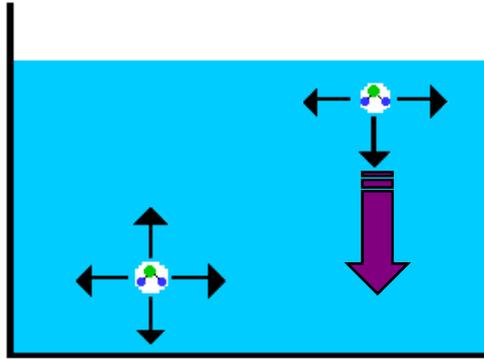
Signalons que ces attractions sont compensées par l'agitation thermique d'où un effet globalement nul.

Par contre, **à la surface**, une molécule n'est soumise qu'aux attractions des molécules situées sous elle :

la résultante est donc dirigée vers le bas.

La couche superficielle va donc avoir tendance à s'enfoncer en comprimant le liquide qui réagit pour stabiliser la surface libre.

L'équilibre en surface n'est que macroscopiquement apparent. Les molécules sont en agitation perpétuelle et il y a un échange continu avec le gaz (tension de vapeur) situé au dessus du liquide. Les surfaces se renouvellent ainsi plusieurs milliers de fois par seconde.



Comme l'indique la figure précédente,  
les molécules au sein du liquide et en surface n'ont pas le même environnement.

Cela a plusieurs conséquences :

- ⇒ Une modification des distances intermoléculaires
- ⇒ Une modification de l'orientation des molécules quand elles sont anisotropes
- ⇒ Une modification de la composition d'un mélange

On dit alors qu'il y a adsorption positive ou négative d'un constituant  
selon qu'il est en excès ou en défaut par rapport  
à la composition au cœur de la phase.

**Conclusion** : la tension de surface est essentiellement la conséquence  
des forces d'interactions moléculaires de la phase liquides.

En intégrant tous les potentiels créés par les molécules, on constate que le potentiel résultant au sein même du liquide est constant et qu'il ne varie que sur une très faible épaisseur à l'interface

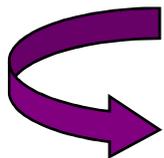
(une épaisseur de quelques molécules au plus).

Il en résulte au niveau macroscopique un effet de tension superficielle, dû en fait à la tendance des molécules à 'entrer' dans le sein du liquide.

---

Les phénomènes de surface s'ils peuvent être caractérisés par leurs effets purement mécaniques, peuvent aussi être comparés à des réactions physico-chimiques correspondant à des changements dans les liaisons intermoléculaires.

Leurs effets peuvent être considérés comme des variations de Certaines fonctions thermodynamiques.



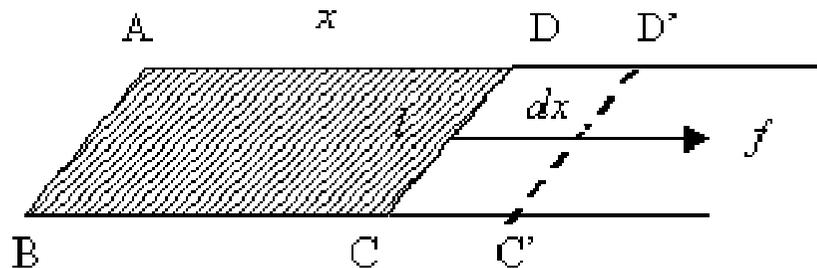
Approche thermodynamique : mise en équation du phénomène

Un liquide a toujours tendance à prendre une forme lui donnant  
**la plus faible surface** ;  
ainsi, en apesanteur, une goutte prend la forme d'une sphère.  
Cette propriété est quantifiable par deux grandeurs :



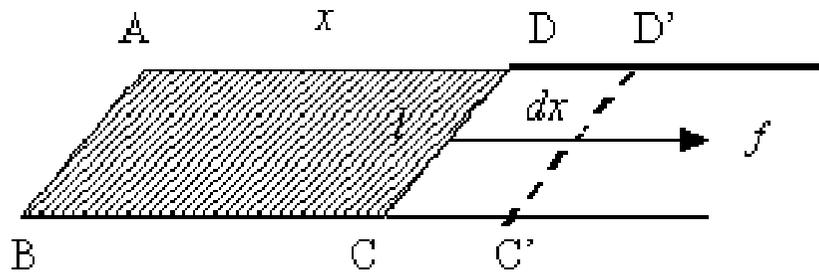
- **Tension superficielle**

Supposons une lame de savon formée dans un fin cadre métallique ABCD dont l'un des côtés CD (l) est mobile.



***Une lame liquide étirée***

La surface totale de la lame, compte tenu de ses deux faces est : **2lx**



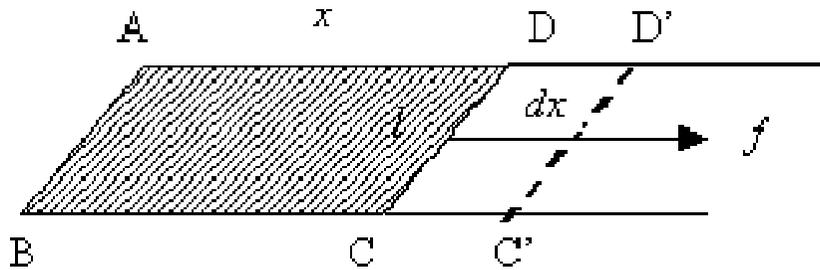
La lame a tendance à se rétracter pour maintenir sa surface constante,  
 il faut exercer sur CD une force  $f$   
 La tension superficielle est alors définie de façon statique par :

$$\sigma = \frac{f}{2l} \quad (\text{N.m}^{-1})$$

$\sigma$  est homogène à la **force** (parallèle à la surface) **par unité de longueur**,  
 qu'il faut exercer perpendiculairement  
 à un élément de la limite de la surface d'un liquide en équilibre,  
 à température et pression constante,  
**pour maintenir la surface constante.**

• Travail de surface - Énergie libre de surface

On peut aussi introduire l'énergie libre de surface.  
Reprenons l'exemple précédent d'un point de vue énergétique.



Pour déplacer le côté CD d'une longueur  $dx$  dans des conditions réversibles,  
il faut fournir le travail  $dW$ :

$$dW = f \cdot dx$$

Ce déplacement, à température et volume constant,  
correspond à un accroissement de la surface du liquide de :

$$dA = 2 \cdot l \cdot dx$$

*(toujours le facteur 2 car il y a les 2 interfaces (dessus/dessous))*

Le travail fourni par unité de surface sera donc :

$$\frac{dW}{dA} = \frac{f \cdot dx}{2 \cdot l \cdot dx} = \frac{f}{2l} = \sigma$$

Il est dès lors évident que cela s'exprime aussi par la **Tension superficielle !**

N.B. : *l'unité de tension superficielle est aussi le  $J.m^{-2}$*

- L'existence d'une surface apporte donc au liquide un supplément d'énergie qui peut être, dans certaines conditions, recueilli sous forme de travail.

• Il sera d'autant plus facile de créer de la surface avec un liquide à faible coefficient de tension superficielle

Exemple : Bulle de savon



## Équation de Laplace

Utilisons une autre illustration simple : la goutte liquide.

En l'absence de gravité, une goutte est sphérique puisque, nous l'admettrons, c'est la forme qui correspond au minimum de la surface et, par conséquent à l'énergie libre minimale de surface pour un volume donné.



Soit  $R$  le rayon de la goutte,  $A$  son aire.

Alors son énergie libre de surface ( $E_s$ ) s'exprime par :

$$E_s = A \cdot \sigma = 4\pi R^2 \cdot \sigma$$

Supposons que pour une raison ou pour une autre, son rayon augmente de  $dR$  ;  
son énergie libre de surface est alors augmentée de

$$dE_s = \sigma \cdot dA = \sigma \cdot 8\pi R \cdot dR$$

Si la variation  $dr$  est une diminution de la surface  
On a donc une contraction qui entraîne une diminution d'énergie de surface,

à l'équilibre, cette tendance à la contraction doit être contrebalancée  
par une augmentation de pression (surpression  $\Delta p$ ) dans la goutte.

Cet équilibre va être obtenu quand  
l'énergie totale du système {volume + surface} est minimale :

Le travail ( $W$ ) dû à l'augmentation de pression est  $W_p = -\Delta p \cdot dV$

Avec

$$\begin{aligned}dE &= -\Delta p \cdot dV + \sigma \cdot dA = 0 \\dV &= d\left(\frac{4\pi R^3}{3}\right) dR = 4\pi R^2 dR \\dE &= -\Delta p \cdot 4\pi R^2 dR + \sigma \cdot 8\pi R dR = 0\end{aligned}$$

On arrive à

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{R}$$

Équation de Laplace

Lecture de  $\Delta p = \frac{2\sigma}{R}$



- Une faible tension de surface  
(eau + savon comparée à eau pure)

Entraîne une diminution de la pression  
À l'intérieur de la goutte

- Une diminution de la taille de la goutte

Entraîne une augmentation de la pression  
À l'intérieur de la goutte

Remarque : ici on considère la tension superficielle (entre liquide et air).

Dans le cas d'une interface liquide/liquide : on considèrera **la tension de surface**  
 $\sigma_{1,2}$  entre les 2 liquides, le reste des équations étant applicables

Remarque 1 :

Dans le cas d'une bulle de savon, il faut bien sûr tenir compte de la face intérieure et extérieure de la bulle.

Cela double la surface, donc d'autant l'énergie de surface et la surpression qui devient :

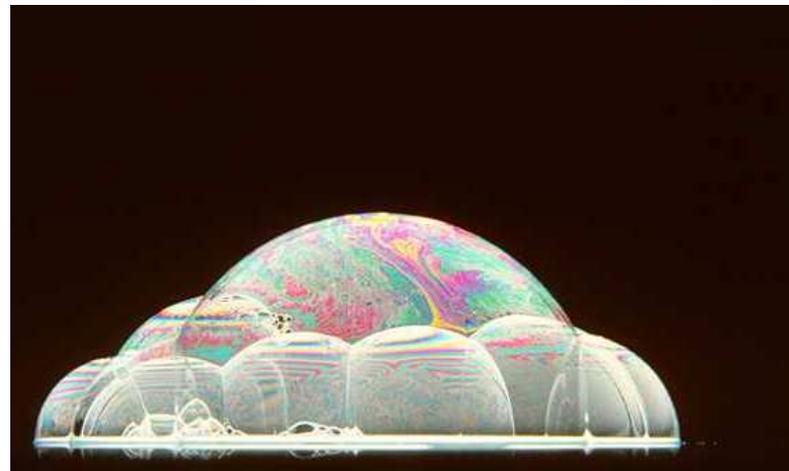
$$\Delta p = \frac{4\sigma}{R}$$



Remarque 2 :

Quand l'interface n'est pas sphérique, pour un élément de surface courbe quelconque caractérisé par deux rayons de courbures  $R_1$  et  $R_2$  :

$$\Delta p = \sigma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$



Quelques tensions superficielles :

Matériau	Température (°C)	Tension superficielle (mN/m)
Eau	20°C	72.8
Alcanes	20°C	17.5 à 22.5
Benzène	20°C	28.5
Toluene	20°C	28
Alcool gras	20°C	22 à 25
Glycerine	20°C	63
Sulfure de carbone	20°C	33
Etain	230°C	523
Plomb	335°C	450
Mercure	15°C	480

Remarque :

L'eau pure à une tension superficielle hors du commun  
(2,5 à 3 fois plus élevée que les autres produits hors métaux liquides).

L'explication réside dans la forte énergie de cohésion des liaisons Hydrogène

## Effets de la température sur la tension superficielle

Les résultats expérimentaux mettent en évidence une diminution de la **tension superficielle** lorsque la température augmente.

$\sigma$ (mN/m ou mJ/m <sup>2</sup> )	0°C	20°C	40°C	60°C	80°C	100°C
Eau	75,64	72,75	69,56	66,18	62,61	58,85
Benzène	31,60	28,90	26,30	23,70	21,30	
Toluène	30,74	28,43	26,13	23,81	21,53	19,39
CCl <sub>4</sub>		26,80	24,30	21,90		
Méthanol	24,50	22,65	20,90			15,70
Éthanol	24,05	22,27	20,60	19,01		
Acétone	26,21	23,70	21,16	18,60	16,20	

Une loi approchée peut être donnée sous la forme :

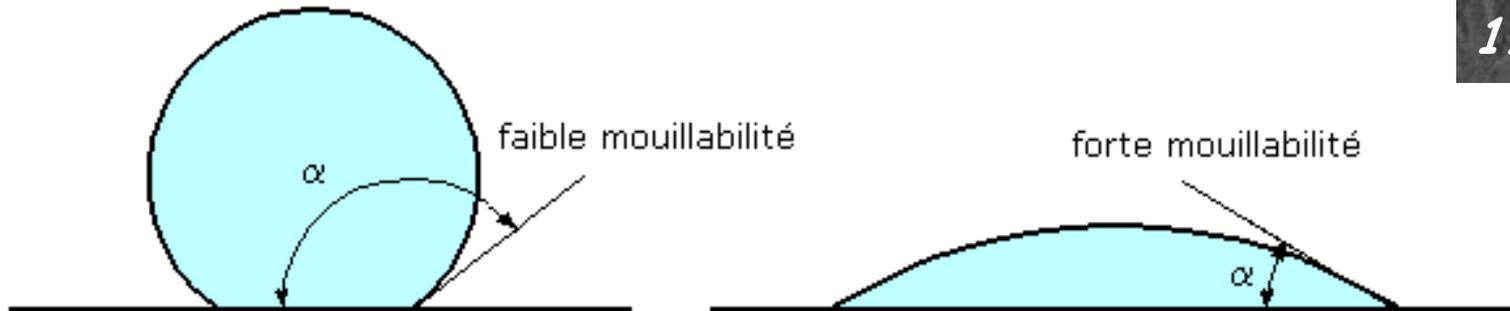
$$\sigma_{\theta} = \sigma_0(1 - \beta\theta)$$

où  $\theta$  est exprimée en °C et dont on pourra vérifier la validité en calculant le coefficient  $\beta$  à partir du tableau précédent.

## Interface liquide solide gaz : équation d'Young



Les phénomènes de surface permettent aussi d'expliquer pourquoi l'eau aura tendance à s'étaler sur une surface en verre alors que le mercure reste sous forme d'une goutte



Alcool gras/verre  
Ou eau/PE

Figure 10 - L'angle de contact d'un liquide avec un solide est généralement utilisé comme l'index de mouillabilité. Pour  $\alpha < 90^\circ$ , le liquide mouille la paroi (exemple: de l'eau sur le verre), pour  $\alpha > 90^\circ$  le liquide ne mouille pas la surface (exemple : du mercure sur du verre). Si  $\alpha = 0^\circ$  la mouillabilité du liquide pour cette surface est totale.

Alcool gras/PE  
Ou eau/verre

Sur une plaque de Polyéthylène on dépose une goutte d'eau et une goutte d'alcool.

Leurs profils ne sont pas les mêmes :

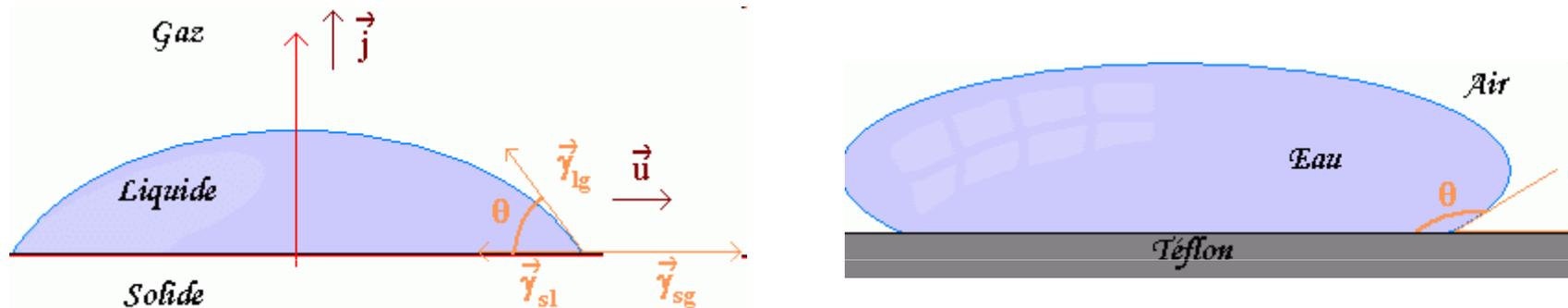
l'alcool s'étale davantage, on dit qu'il mouille plus le Polyéthylène.

Si l'on reprend l'expérience avec une goutte d'eau déposée sur une plaque de verre, nous remarquons que l'eau mouille davantage le verre que le Polyéthylène.

## Interface liquide solide gaz : équation d'Young

La mouillabilité résulte de la compétition entre

Les forces de cohésion des molécules qui constituent le liquide  
Et les forces d'adhésion entre les molécules du liquide et celle du solide



L'angle de raccordement  $\theta$  peut facilement, mais imparfaitement, être mesuré.  
Nous pouvons distinguer quatre cas de figure :

L'angle est nul	Le liquide est parfaitement mouillant pour la surface
L'angle est inférieur à $90^\circ$	Le liquide mouille imparfaitement la surface
L'angle est supérieur à $90^\circ$	Le liquide est imparfaitement non mouillant.
L'angle vaut $180^\circ$	Le liquide est parfaitement non mouillant.

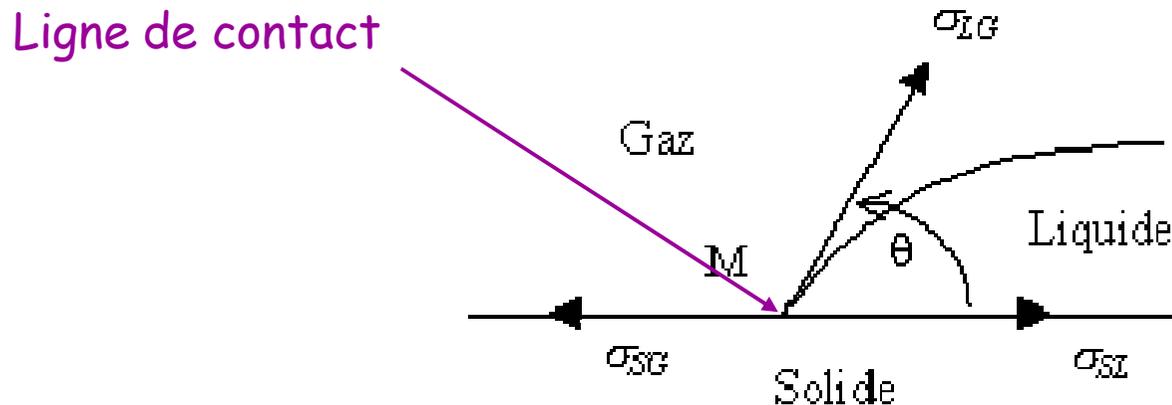
On remarque que l'angle de raccordement se retrouve au niveau d'un ménisque qui apparaît sur les bords d'un tube

### Condition d'équilibre de la ligne de contact entre trois phases

Considérons trois phases en équilibre ;  
l'intersection des trois interfaces s'appelle  
la **ligne de contact entre les trois phases**.

Dans le cas d'une goutte **liquide (L)** étalée sur une **surface plane solide (S)**  
dans une **atmosphère gazeuse (G)**,

les directions des tensions interfaciales  $\sigma_{SL}$  et  $\sigma_{SG}$  sont alignées  
sur la tangente au point M à la surface du solide.



Exprimons l'immobilité de la ligne de raccordement où se rencontrent les trois phases S, L et G pour un élément  $d$  de la ligne triple.

$$\sigma_{SG} \vec{dl} + \sigma_{SL} \vec{dl} + \sigma_{LG} \vec{dl}$$

En projection dans le plan de la plaque, (projection horizontale) l'équilibre du liquide à la surface du solide s'exprime par la condition de Young :

$$\sigma_{SG} = \sigma_{SL} + \sigma_{LG} \cos \theta$$

Young-Dupré

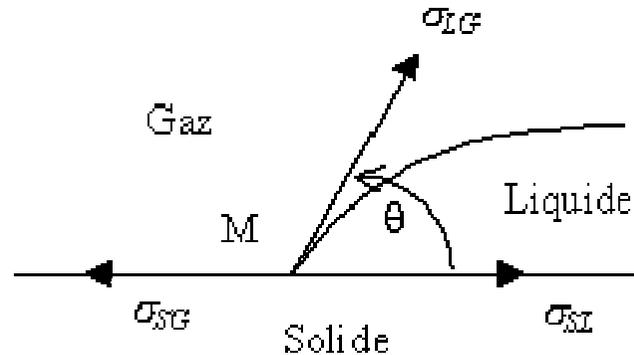
Cette loi permet de faire des prévisions. En effet, si l'on connaît 2 valeurs et un angle, la 3<sup>ème</sup> valeur peut être connue.

Pour l'équilibre eau/Téflon, nous relevons dans des tables :

$$\begin{aligned}\sigma_{SG} &= \sigma_{\text{téflon/air}} = 19 \text{ mJ/m}^2 ; \\ \sigma_{LG} &= \sigma_{\text{eau/air}} = 73 \text{ mJ/m}^2 ; \\ \sigma_{SL} &= \sigma_{\text{téflon/eau}} = 50 \text{ mJ/m}^2 ,\end{aligned}$$

l'angle de raccordement vaudrait « 115° » si les conditions de surfaces étaient parfaites.

*Remarque* : Si on effectue la **projection verticale** de la condition d'équilibre  
**le terme  $\sigma_{LG} \sin\theta$  n'est pas compensé !**



En clair la goutte devrait 's'envoler' !!!  
Bien sur, ce n'est pas ce qui est observé

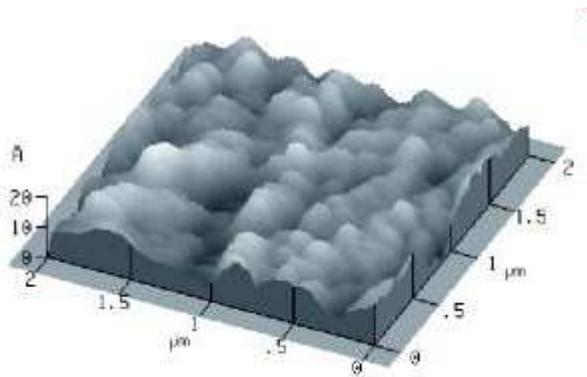
➡ A moins que l'on fasse intervenir une **force verticale vers le bas**  
qu'exercerait le solide sur la goutte écrasée.  
**Cette force est bien réelle !**

On peut bien sûr invoquer le poids ;  
mais cela n'explique pas qu'une goutte d'eau  
reste "collée" au carreau par jour de pluie.

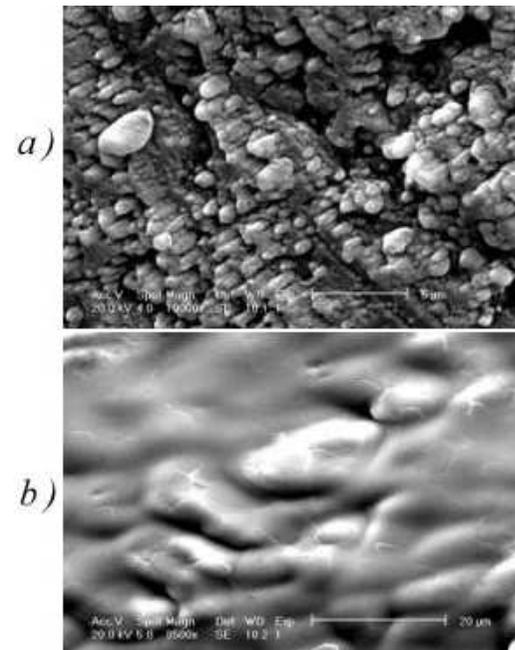
Hormis le poids, les deux substances ont tendance à adhérer l'une à l'autre :

on introduit **la pression en équilibre au sein de la goutte (Laplace)**  
**et les forces d'adhésion,**  
éminemment importante quand il s'agit de colles et d'adhésifs.

Et l'on verrait à leur étude qu'elle n'explique pas tout,  
que là aussi l'état de surface importe,  
qu'il faut tenir compte de **micro bulles d'air**  
coincées entre le substrat et la colle qui,  
jouant le rôle de **ventouses**, améliorent l'adhésion...



Surface de silice



# Les agents de surfaces

« Tensioactifs, SURFace ACTive AgeNT (Surfactant) »

# Agent de surface ou tensioactifs

## Type de tensioactifs

### Tensioactifs Anioniques

savons

alkyl sulfate (-yl)

Alkyl ethoxylé sulfate (-eth)

### Tensioactifs cationique

alkyl Ammonium

Alkyl ammonium quaternaire et alkyl pyridinium

### Tensio actifs neutres

Alkyl etholxylés (PEG, PPG)

AlkylPolyGlucosides (APG)

Tensio actifs naturels (alimentaire : lécithine, phospholipides...)

## Comportement et propriétés

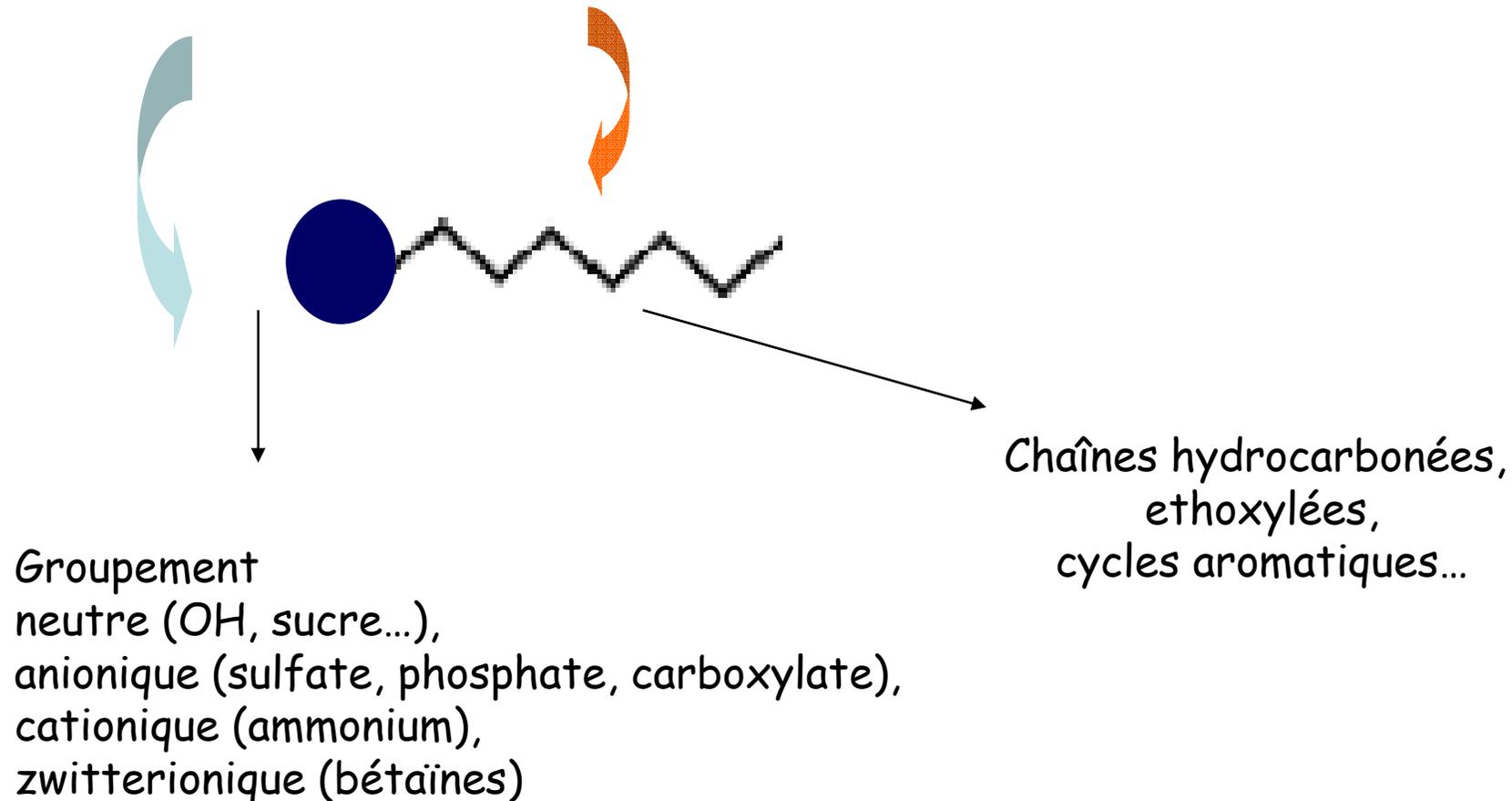
Adsorption aux interfaces

Adoption de structure organisées (Micelle, vésicule, liposome...)

## Rôle des tensioactifs

## Agent de surface (tensioactifs - **Généralité**)

Une molécule tensio-active est une molécule **amphiphile** c'est-à-dire qu'elle présente un caractère ambivalent à la fois hydrophile (nature chimique polaire et/ou protique) et hydrophobe (nature chimique apolaire)



## Agent de surface (tensioactifs - **Généralité**)

Une molécule tensioactive est caractérisée par sa  
**Balance Hydrophile / Lipophile : HLB**

$$\text{HLB} = (\text{poids partie hydrophile} / \text{poids partie hydrophobe}) \times 100/5$$

Notion empirique, varie de 1 à 20

- Quand la HLB est faible, la partie hydrophobe est la plus importante ; cela caractérise donc des émulsifiants hydrophobes.
- A l'inverse, une HLB élevée caractérise un émulsifiant hydrophile. Il existe aussi des émulsifiants intermédiaires.

*HLB = 1 à 4 : pas de dispersion dans l'eau*

*3 à 6 : dispersion grossière*

*6 à 8 : dispersion laiteuse peu stable*

*9 à 10 : dispersion stable*

*10 à 13 : dispersion opalescente*

*> 13 : dispersion transparente (cas des produits vaisselle)*

## Agent de surface (tensioactifs - **Généralité**)

Il existe 4 grandes familles de tensioactifs  
(soit naturels mais le plus souvent d'origine synthétique)

- tensioactifs anioniques
- tensioactifs cationiques
- tensioactifs neutres
- tensioactifs zwitterioniques

Historiquement les 1<sup>ers</sup> tensioactifs utilisés (pour l'hygiène)  
sont les savons ou '**soaps**' (tensioactifs anioniques) :

*Sels d'acides gras dérivés d'huiles végétales (olive, palme, colza...)  
(carboxylate de sel alcalin, sodium et potassium).*

Il faut attendre 1910 pour trouver les premières synthèses de tensioactifs.  
Ces composés sont des détergents  
ou '**surfactant**' (SURFace ACTive AgeNT) anioniques.

## Agent de surface cosmétique (tensioactifs - **Généralité**)

### Situation actuelle, tendances du marché

1<sup>ers</sup> tensioactifs : savons

(consommation totale = 7,5 Mt, dont 2,5 Mt de savons de toilette).  
utilisation faible dans les pays industrialisés( utilisés en Inde et au Brésil).

On utilise aujourd'hui davantage les détergents de synthèse  
quelques exemples de famille :

---

#### **Les alcools gras éther sulfatés ('-eth') Anionique**

1ers dans les shampooings et les préparations d'hygiène corporelle : moussent beaucoup.  
croissance annuelle : 4,5 %.

---

#### **Les alcools gras sulfatés ('-yl') Anionique**

3 fois plus puissants que les savons, viennent immédiatement après les '-eth'  
pouvoir détergent (ménage, lessive...) / croissance annuelle : 5 %

---

#### **Les alkylpoly glucosides (APG) Neutres**

Connus depuis plus de 100 ans, mais commercialisés seulement depuis quelques années.  
Important en cosmétique : APG améliorent et renforcent la structure des cheveux.  
De plus, ils forment une mousse plus crémeuse et plus stable.

---

#### **Les sels d'alkl ammonium ou pyridinium ( '-MEA', '-DEA' ou '-TEA') CATIONIQUE**

Assez irritant, mais très solubles dans l'eau.  
complexant de tensioactifs anioniques

## Agent de surface cosmétique (tensioactifs - **Généralité**)

Environ 13 % de la consommation en tensioactifs sont consacrés aux soins corporels et à la pharmacie, soit 800 000 tonnes (1994).

La croissance est de plus de 3 % par an

**Les tensioactifs anioniques sont les plus utilisés en cosmétique et pour la toilette.**

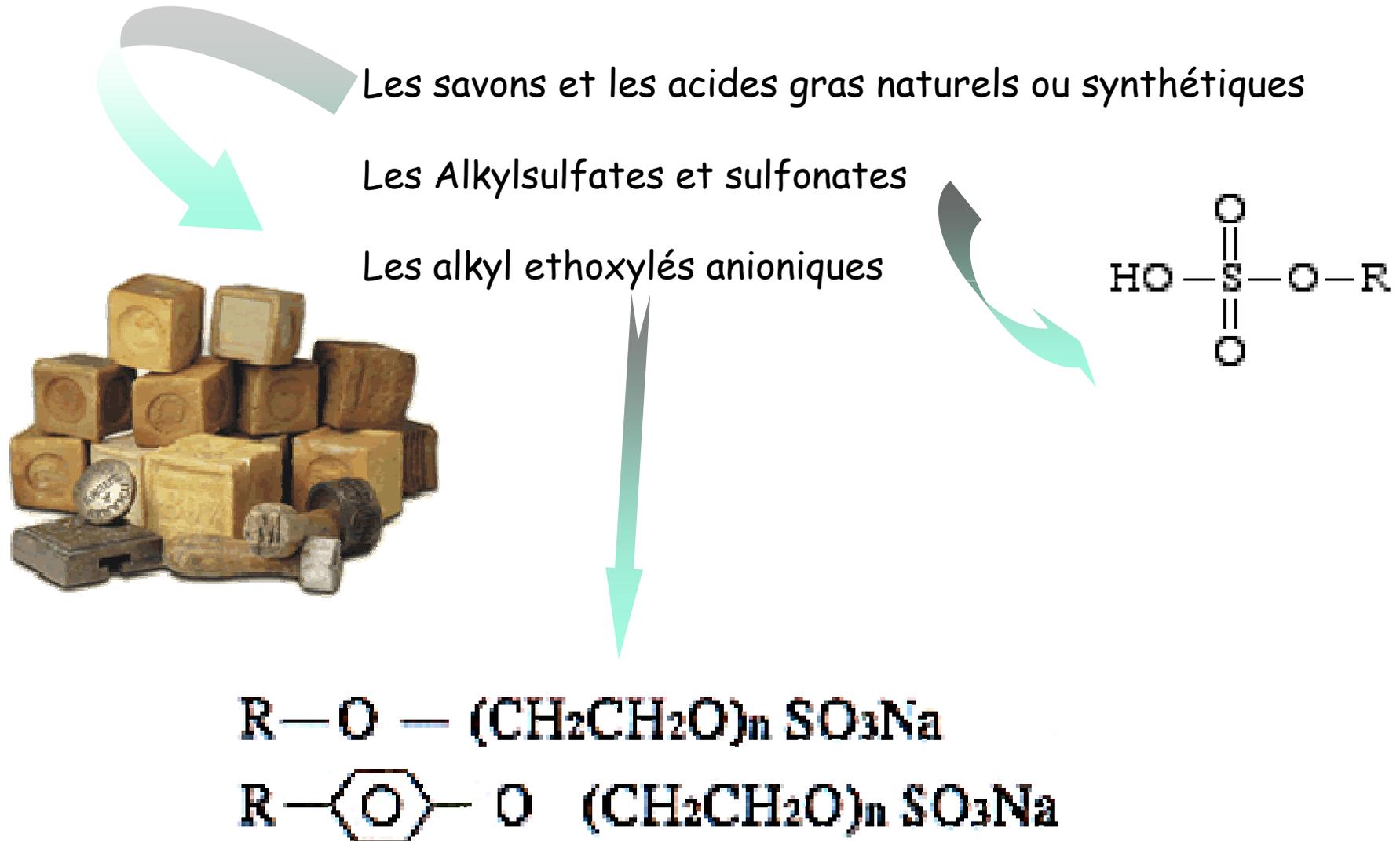
*Consommation de tensioactifs (en millions de livres)*

	<b>1980</b>	<b>1985</b>	<b>1990</b>	<b>1995</b>	<b>2000</b>
Anioniques	155	233	345	415	485
Non ioniques	37	49	55	62	70
Cationiques	25	41	62	75	88
Amphotères	13	16	25	30	38
<b>Total</b>	<b>230</b>	<b>339</b>	<b>487</b>	<b>582</b>	<b>681</b>

## Agent de surface cosmétique / tensioactifs anioniques

Les tensioactifs anioniques sont les plus utilisés, facilité de production,

- Fort pouvoir détergent,
- Fort pouvoir émulsifiants (adsorption + répulsions électrostatiques)

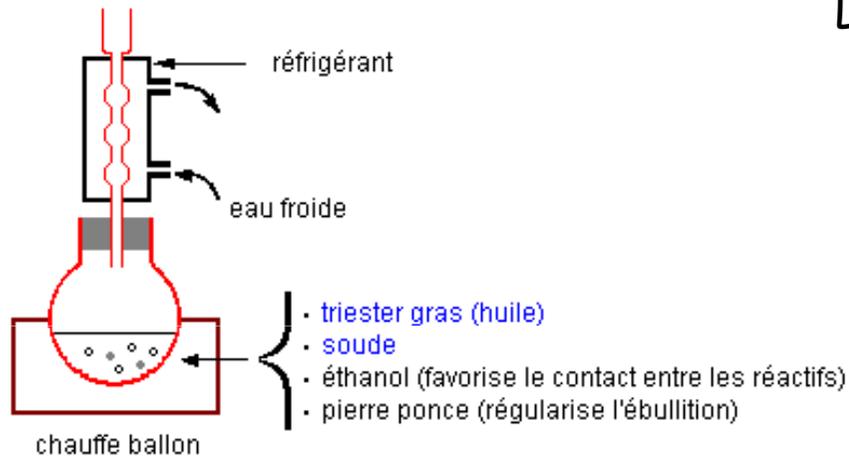


## Agent de surface cosmétique / tensioactifs anioniques - savons

### Savon :

Réaction de saponification (par la soude ou la potasse) d'esters gras végétaux

#### PREPARATION D'UN SAVON

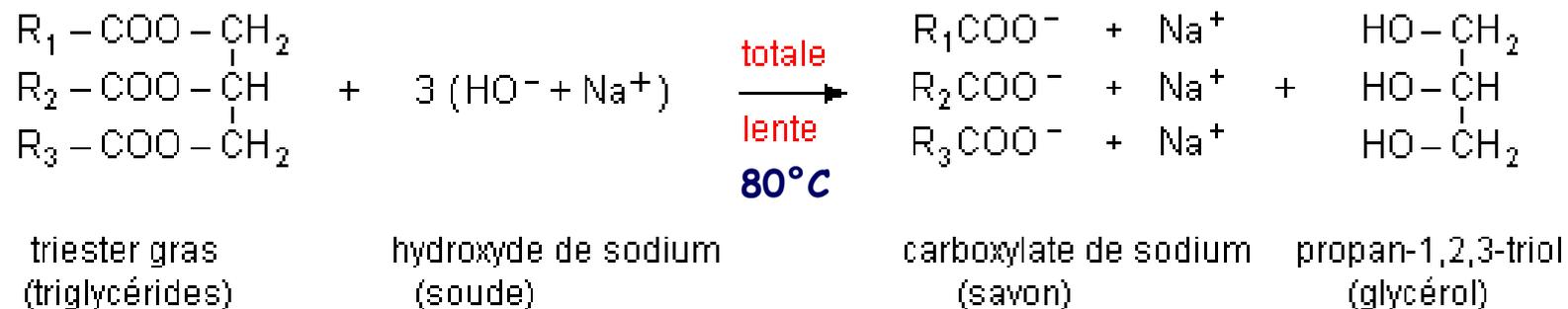


Afin de favoriser le contact entre l'**huile** et la **soude**, ces deux réactifs sont mis en solution dans l'éthanol.

Le savon formé est séparé du glycérol et de l'excès de soude par le largage dans une solution concentrée de NaCl.

Le savon est en effet très peu soluble dans l'eau salée. Il précipite donc.

Il reste à le recueillir par filtration.

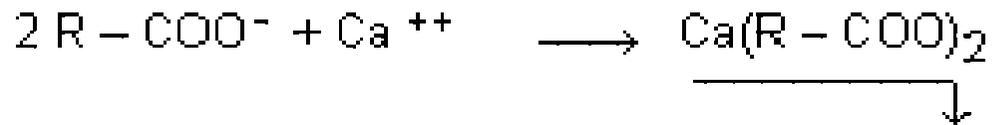


## Agent de surface cosmétique / tensioactifs anioniques - savons

Un savon est un peu soluble dans l'eau. Sa dissolution est partielle :



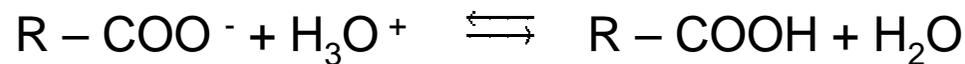
Un savon n'agit presque plus dans une eau très calcaire car les ions carboxylates précipitent avec l'ion  $\text{Ca}^{++}$  :



*Il faut alors ajouter des agents complexant du  $\text{Ca}^{2+}$  : EDTA par exemple*

---

Un savon n'agit presque plus en milieu acide car une partie des ions carboxylates disparaît :



Un savon n'agit presque plus dans une eau salée comme l'eau de mer car en présence des ions  $\text{Na}^+$  l'équilibre suivant évolue vers la droite :



*Le sel amène les ions  $\text{Na}^+$ . Ces ions  $\text{Na}^+$  font diminuer la quantité de savon  $\text{RCOO}^-_{\text{aqueux}}$  en solution. Le milieu contient surtout  $\text{RCOONa}_{\text{solide}}$  (grumeaux) inactif.*

## Agent de surface / tensioactifs anioniques

**Les acides gras** sont des acides carboxyliques.

composés d'une chaîne carbonée  $H(CH_2)_{n-1}$  terminés par un groupe carboxylique  $-COOH$ .

**D'origine naturelle :**

nombre d'atome de **carbone pairs** (longue chaîne végétale, chaîne courte animale). insaturation : **position Cis**

**D'origine synthétique** (extrait de la pétrochimie)

**Acides gras saturés :**

toutes les liaisons C-C sont saturés, les substances ne s'oxydent pas (elles ne rancissent pas), linéaires elles s'arrangent de manière très compacte et sont souvent à l'état solide à Tamb.

**Acides gras mono-insaturés :** 1 seule insaturation (C=C), ne s'oxydent pas, mais se déforme plus que les saturés, l'arrangement est plus difficile, ces substances sont souvent à l'état liquide à Tamb.

**Acides gras poly-insaturés :** plusieurs insaturations (C=C), s'oxydent facilement (limitation de ce phénomène par usage d'anti-oxydants comme Vit E).

*Acides gras essentiels (non synthétisés par l'homme) : oméga-3, oméga-6 ou précurseurs d'oméga 3 et 6 (acide linoléique et  $\alpha$ -linoléique)*

## Agent de surface /tensioactifs **anioniques** - savons ou acides gras insaturés

### Nomenclature des insaturés Souvent C16 ou C18 (palme, lin...)

- le premier chiffre de la première colonne, avant les deux-points, indique toujours le nombre d'atomes de carbones
- le chiffre après les deux-points indique le nombre de liaisons doubles.
- le chiffre après le terme oméga, donne la position du premier carbone de la double-liaison la plus éloignée du groupe carboxylique, en numérotant 1 le carbone à l'opposé du groupe carboxylique
- dans le nom scientifique au contraire, les différents numéros indiquent les positions du premier carbone de toutes les double-liaisons, mais en numérotant 1 le carbone du groupe carboxylique.

#### Exemple :

18:3 oméga-6 : acide gamma-linolénique (Gamma-Linolenic Acid = GLA)

Nom scientifique : acide octadécatriène-6,9,12-oïque

## Agent de surface (tensioactifs-acides gras)

On retiendra les préfixes

Caproic	C6	
Caprilic	C8	
Capric	C10	
Lauryl	C12	
Myristyl	C14	
Palmitic	C16	Coco, palme
Stearic	C18	Coco, palme
Oleic	C18 (mono-insaturé)	Palme, arachide, olive
Linoleic	C18 (oméga-6)	Palme, arachide
Linolenic	C18 (oméga-3)	
Arachidic	C20	
Behenic	C22	
Lignoceric	C24	
Cerotic	C26	

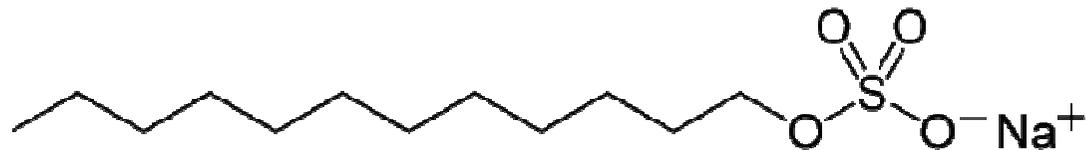
## Agent de surface / Anioniques sulfates ou sulfonates « -yl Sulfates »

Le groupe **sulfate**  $\text{SO}_3^-$  (ou sulfonate) confèrent un caractère acide fort:

- soluble même à pH acide (contrairement aux acide carboxylique (savons))
  - moins sensible à la complexation avec les cations divalents ( $\text{Ca}^{2+}$ )

Les alkyl sulfates sont très utilisés notamment le plus courant des tensioactifs anioniques :

le **sodium lauryl sulfate** (SLS - E487) s'il vient des plantes  
Ou le **sodium dodecyl sulfate** (SDS) s'il vient de la synthèse



très dégraissant, le SLS est moins utilisé comme tensioactif primaire dans les savons ou les shampooings car il est desséchant et irritant pour la peau. Il est aussi très allergène.

Il reste par contre très répandu dans les dentifrices.  
Il donne une couleur laiteuse au produit.

## Agent de surface / Anioniques sulfates ethoxylés « -eth Sulfates »

PEG :

l'éthoxylation consiste à insérer des motifs  $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})-$  dans une chaîne carbonée, en général en grand nombre

*Les composés éthoxylés ne sont pas a priori dangereux en soi.  
C'est plus leur procédé de fabrication qui est mis en cause, car fabriqués à partir d'un gaz très réactif, extrêmement toxique, cancérigène et mutagène, l'oxyde d'éthylène.*

*Réaction dure (températures et pressions élevées : 150°C et ~ 5bars, sous N<sub>2</sub>)  
qui est exclue des procédés de fabrication autorisés par certains labels cosmétiques bio.*

Il existe beaucoup d'ingrédients éthoxylés.

**Les plus connus** comporte le terme **PEG (PolyEthyleneGlycol)**, suivi ou non d'un nombre qui représente le nombre de motifs.

Sont aussi éthoxylés les nombreux ingrédients dont le nom contient le suffixe "-eth" (Arachideth, Laureth, Myreth, etc...)

*Le suffixe "-oxynol" (butoxynol, octoxynol, nonoxynol)  
ou bien le préfixe "hydroxyethyl-" (Hydroxyethylcellulose)  
désignent aussi des ingrédients éthoxylés.*

---

PPG :

les ingrédients propoxylés, sont beaucoup moins fréquents, et se distinguent par l'acronyme PPG (PolyPropyleneGlycol, motif :  $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})-$ )

## Agent de surface / Anioniques sulfates ethoxylés « -eth Sulfates »

Moins agressifs que leurs homologues sulfatés, les dérivés ethoxylés sulfatés sont maintenant préférés dans les formulations cosmétiques.

La famille des Laureth sulfates (SLES) est la plus utilisée !

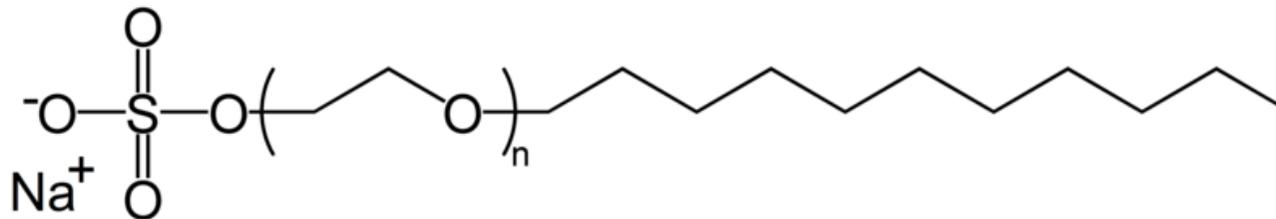
présent dans 23 shampoings / 31  
présent dans 17 gels douche / 17  
présent dans 7 savons liquides / 14  
présent dans 4 après-shampoings / 9

**Des listes « le flacon »**

*Généralement en 2% position dans la composition massique!*

On les nomme **Laureth-n sulfates**,  
où n est le nombre moyen de groupes  
(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-)

n~3 correspond au produit  
le plus répandu

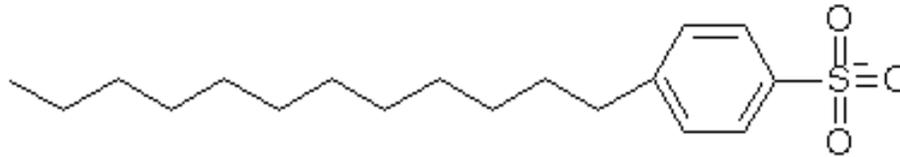


*Produit irritant et allergène mais dans une moindre mesure que les SLS qui sont des dénaturants des protéines*

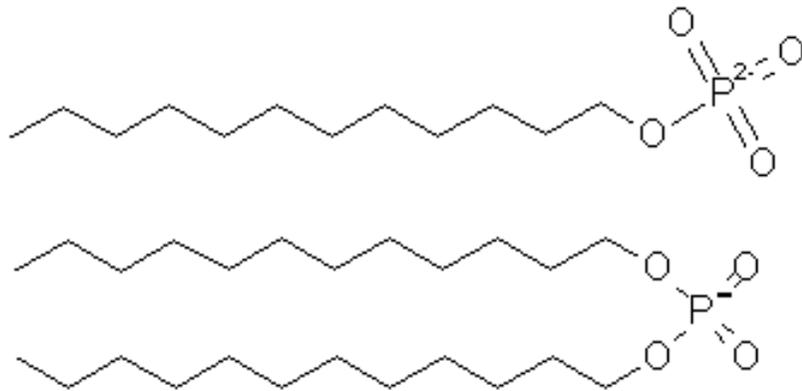
*Les SLES peuvent néanmoins dessécher la peau.*

*Les SLES ont été suspectés d'être cancérigènes, ils ne semblent pas l'être. Par contre la présence possible de 1-4 dioxane Résidu de la synthèse peut être source de dangers si le produit n'est pas bien purifié.*

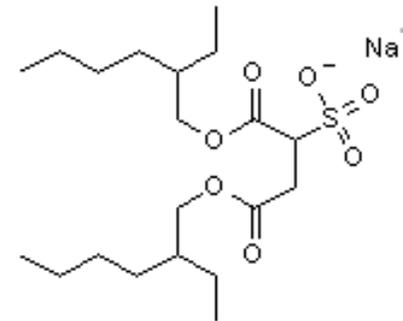
## Agent de surface / Autres tensioactifs anioniques



**Alkyl benzene sulfonate**  
faible coût, peu biodegradable,  
(utilisé surtout pour les produits ménagers)



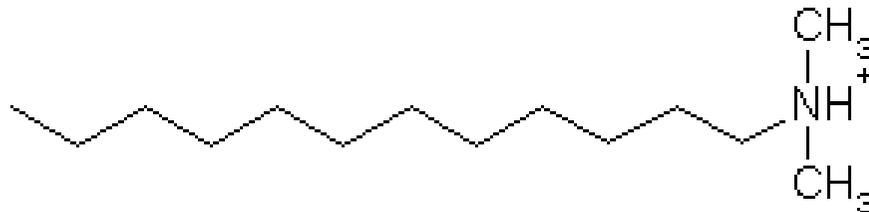
**alkyl phosphates**  
Facilement insolubles avec cation 2+  
(textile, process papier....)



**Sulfosuccinate de sodium**  
Très fort pouvoir mouillant et détergent  
(utilisé dans les cas difficiles!)

## Agent de surface / tensioactifs cationiques

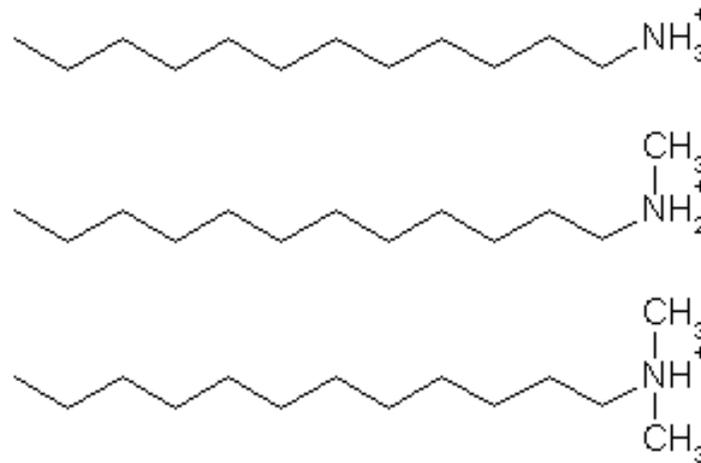
Les plus utilisés sont les sels d'akyl ammonium ou 'Fatty amine salts'



Comme les sels d'acides carboxyliques (ou savons), **les ammoniums non quaternaires précipitent lorsqu'ils sont déprotonés.** C'est à dire pour les pH neutre ou basique

## Agent de surface / tensioactifs cationiques

Pour répondre à ce problème, on a développé les sels d'alkyl pyridinium, et les sels d'alkyl d'ammoniums quaternaires



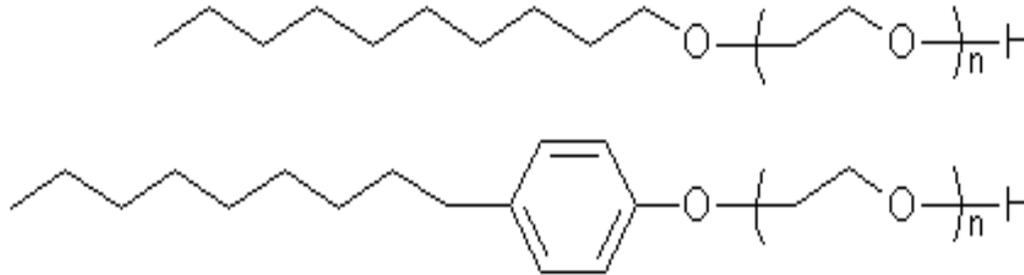
Les tensioactifs cationiques sont essentiellement utilisés pour

- les formulation de shampoings (**démêlant**)
- pour la **texture** en compagnie de tensioactifs anionique (polyelectrolyte complexe : PEC)
  - Agent **anti-bactérien**

## Agent de surface (tensioactifs neutres)

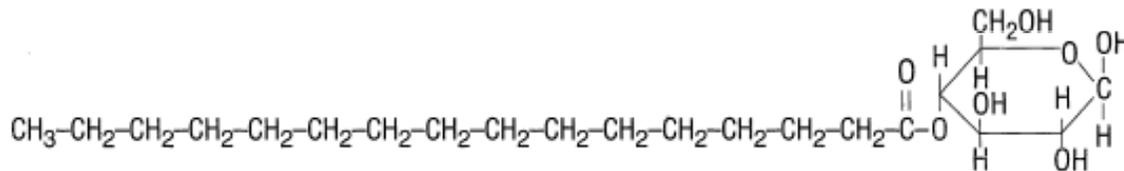
Le groupe hydrosoluble est soit

Un alcool, un groupement ethoxylé (PEG, PPG...), un ou plusieurs sucre(s)



alcool ethoxylé  
et alkylphenol ethoxylé  
(APE)

(pourrait être 'estrogen mimic',  
effets néfaste sur la reproduction)



Glucose-4-palmitat (Palmitinsäureglucosid)

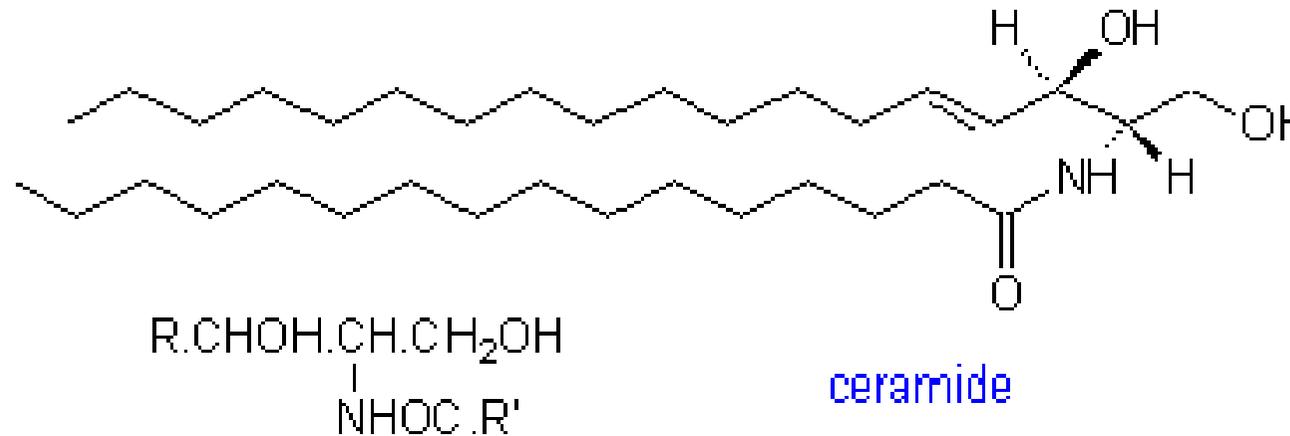
AlkylPolyGlucosides (APG)

(Encore coûteux, bonne biodegradabilité,  
moins agressifs que les autres tensioactifs)

- La plupart des tensioactifs neutres présentent une température critique de solubilité (LCST) : deviennent **insoluble à chaud**
- Leurs forte masses molaires les rends **peu biodégradables** et **peu pénétrants**
- **bien tolérés et peu irritants**
- **Efficace** à faible concentration (faible CMC), mais **faiblement moussant**

## Agent de surface (tensioactifs neutres)

Nouveaux tensioactifs neutres naturels : les céramides  
(intermédiaire de biosynthèse des sphingolipides)



Ils sont **biocompatibles**, **non irritants** et  
permettent de préparer  
des **mini-émulsions stables** (Gallot 1992).

## Agent de surface (tensioactifs zwitterioniques)

Le terme zwitterionique désigne l'association de charges anioniques et cationiques dans une seule et même espèce chimique (Laughlin 1981 ).

Les bétaines désignent également les sels internes de ce type, électriquement neutres.

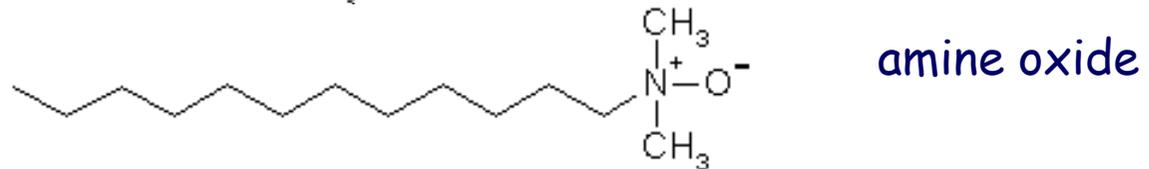
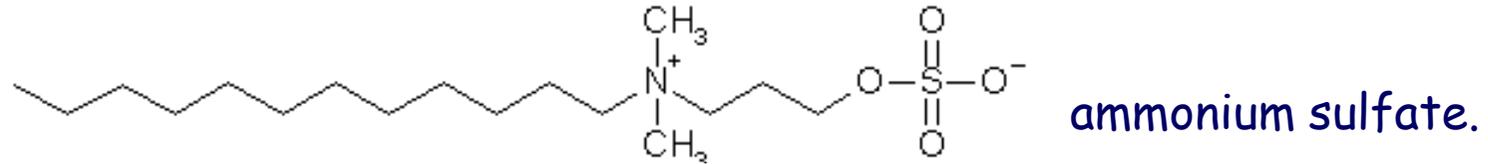
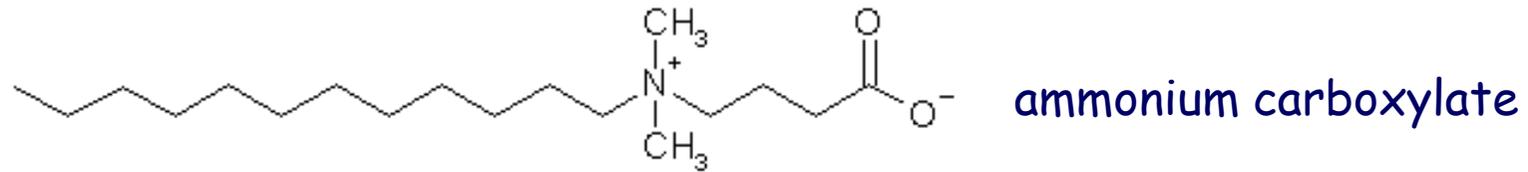
Ces composés se comportent comme

- des sels basiques en milieu alcalin et
- des sels cationiques en milieu acide.

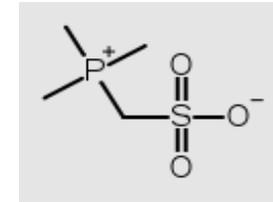
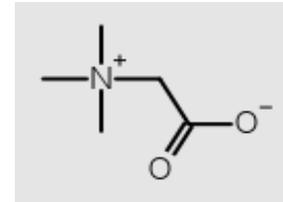
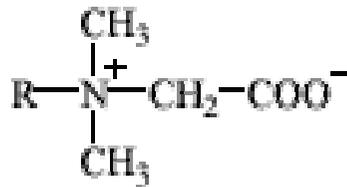
Ils restent sous la forme d'une structure dipolaire dans une large plage dans des milieux acide-base. Ils sont analogues aux phospholipides naturels

**Non irritants** pour la peau et les yeux  
**Peu agressifs** au plan biologique (ne passe pas la barrière de la peau)  
**Bonnes propriétés tensioactives** sur une **large gamme de pH**  
**Bonnes propriétés épaississantes** (complexes)

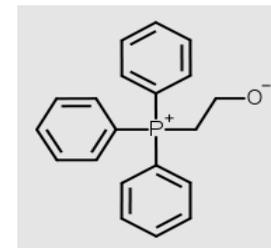
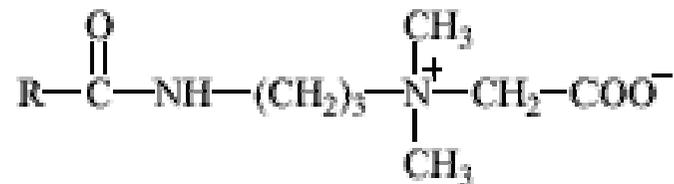
## Agent de surface (tensioactifs zwitterioniques)



### Alkyl betaine



### Alkylamidopropyl betaine



Tous les types de fonctions bétaines

## Agents émulsifiants utilisés en cosmétiques

### tensioactifs utilisés dans les formulations cosmétiques pour la peau

**Produits de rasage** : savons, alkylamidobétaïnes,

**Détergents pour les mains** : alkylsulfates, cocamidopropylbétaine

**Lotion hydratante** : alcools gras éthoxylés

**Crèmes après bronzage** : sulfates d'alkyle

**Lotions de démaquillage** : polymères ammonium quaternaires, sulfates d'alkyle éthoxylés,, N-oxydes d'amines, alkylamidobétaïnes

**Sticks déodorants** : savons

**Antitranspirants** : sulfates d'alkyles, alcools gras éthoxylés

## Agents émulsifiants utilisés en alimentaire

Émulsifiants alimentaires (épaississants - stabilise par effet de viscosité)

E400 à E405	Alginates	N	Emulsifiants, gélifiants
E406	Agar agar	N	Emulsifiants, gélifiants
E407	Carraghénates	N	Emulsifiants, gélifiants
E410	Farine caroube	N	Emulsifiants, gélifiants
E412	Farine de guar	N	Emulsifiants, gélifiants
E413 à E415	Gommes	N	Emulsifiants, gélifiants

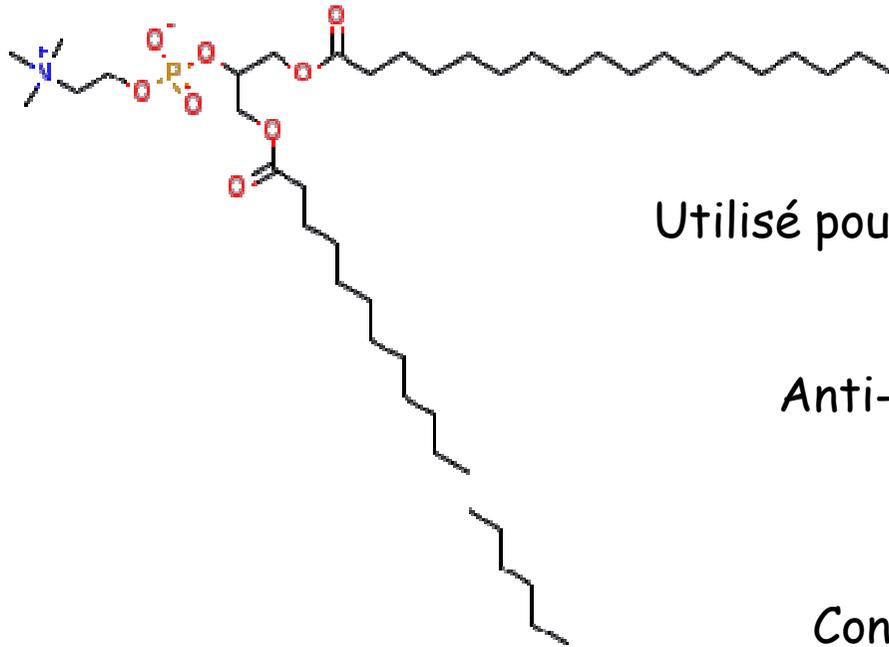
## Agents émulsifiants utilisés en alimentaire

E430 à 431	Stéarates	N	Emulsifiant, stabilisant
E432	monolaurate sorbit.	N ou S	Emulsifiant, stabilisant
E433	Monooléate sorbitol	N ou S	Emulsifiant, stabilisant
E434	Monopalmitate sorb.	N ou S	Emulsifiant, stabilisant
E435	Monostéarate sorb.	N ou S	Emulsifiant, stabilisant
E436	Tristéarate sorbitol	N ou S	Emulsifiant, stabilisant
E470	Sels d'acides gras	S	Emulsifiants, stabilisant
E471 à 472	Mono, diglycérides	N	Emulsifiant, stabilisant
E473 à 474	Sucroesters	S	Emulsifiant, stabilisant
E475 à E495	Autres esters	N ou S	Emulsifiant, stabilisant

## Agents émulsifiants utilisés en alimentaire

### Lécithine (Phosphatidylcholine)

Agent émulsifiant important de la  
*Classe des phospholipides :*



Utilisé pour les crèmes glacées, sauces salades  
ou cosmétiques

Anti-oxydant permet de prévenir le  
rancissement des  
Graisses insaturées.

Contient de la vitamine B choline

Présent dans le jaune d'œuf (mayonnaise)  
notamment.

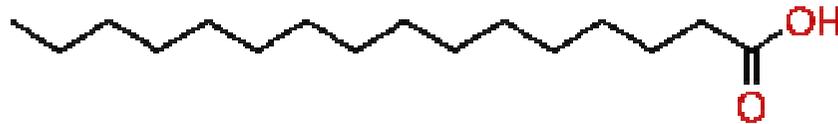
## Agents émulsifiants utilisés en alimentaire

### *Esters d'acide gras (fatty acids) :*

*acide stéarique (C18, palme, coco...)*



*acide palmitique (C16, palme...)*



*acide laurique (C12, coco...)*

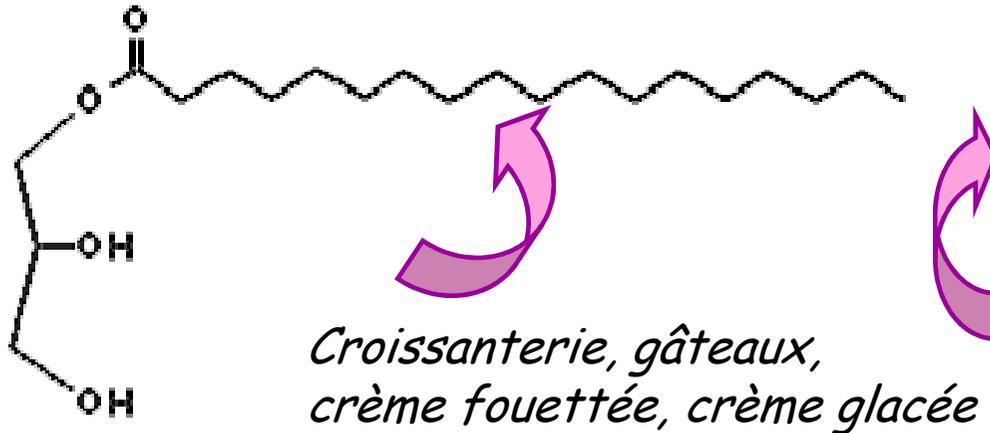


*Ester avec des sucres  
ou des polyols*

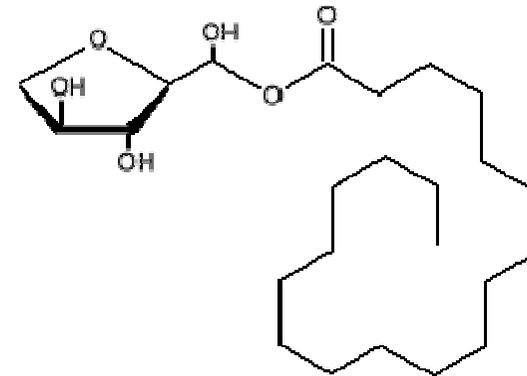
## Agents émulsifiants utilisés en alimentaire

### Glycerol monostearate (Mono and Diglycerides)

*Glyceryl stearate, Mono and Diglycerides, Monostearin,*



### *Sorbitan monostearate (SPAN 60)*



*Selon l'émulsion eau/huile (mayonnaise) ou huile/eau (crème glacée)  
Le choix de l'amphiphile est primordial en fonction de son HLB*

*Pour des raisons de diététique on peut vouloir utiliser des ester d'acide  
Gras insaturés (oméga 3 ou 6) mais ceux-ci sont plus fragile à l'oxydation*

*Enfin, les émulsifiants alimentaire et cosmétique peuvent être les mêmes  
Si la réglementation en permet l'utilisation en alimentaire*

# Rôle Des agents de surfaces

« Tensioactifs, SURFace ACTive AgeNT (Surfactant) »

## Agent de surface (tensioactifs)

Très utilisé en cosmétiques et en agro alimentaire notamment

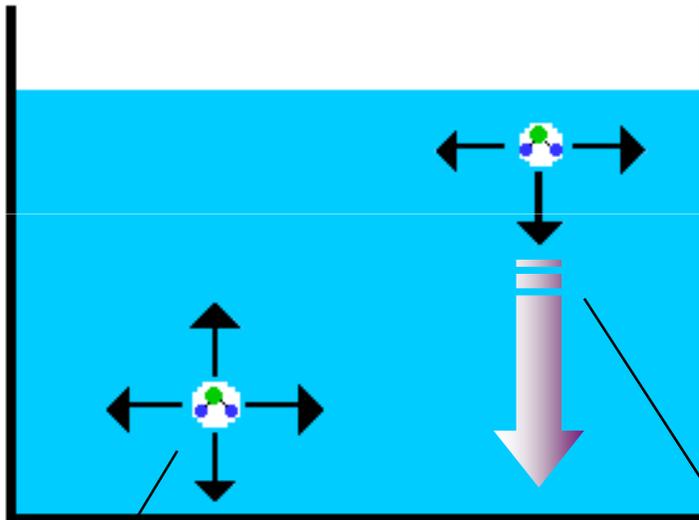
### Rôle :

- Modifier la tension de surface de l'eau :  
surfactant, conditioning agent
- Contribuer au nettoyage (solubilisation des corps gras) :  
cleansing
- Faire mousser et stabiliser les mousses :  
foam boosters/foam stabilizers
- **Émulsionner (stabiliser un mélange de 2 liquides non miscibles) :**  
emulsifiers
- Transporter : vesicle, liposome
- Épaissir : thickeners and stabilizers (anti-settling)

Rôle Agent de surface (tensioactifs) : modifier la tension de surface de l'eau

La tension de surface est la conséquence des forces d'interactions entre les molécules constituant le liquide.

Les liaisons hydrogènes entre les molécules d'eau comptent parmi les forces d'interactions les plus fortes.



*La tension superficielle de l'eau est ainsi l'une des plus importantes de tous les liquides ( $72\text{mN.m}^{-1}$ ) (hors métal fondu)*

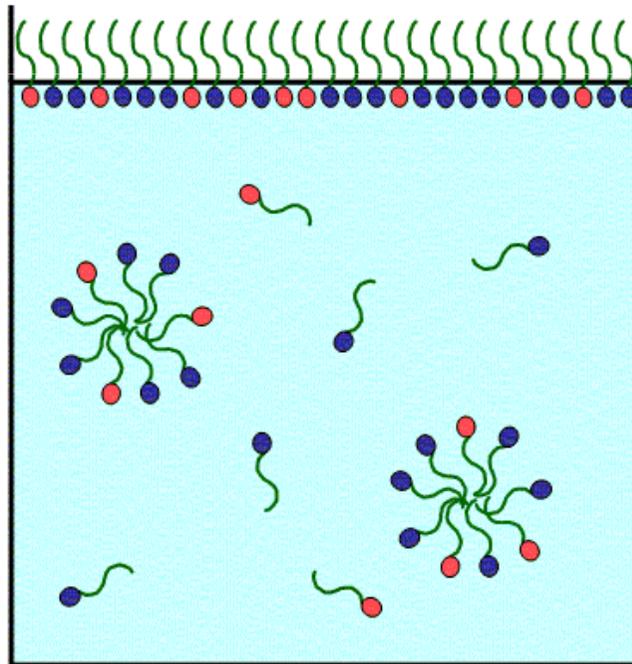
Dans la solution:  
La composante globale des forces est nulle

A l'interface, la composante globale des forces n'est pas nulle. Elle est dirigée vers le bas. C'est la tension de surface.

Rôle Agent de surface (tensioactifs) : modifier la tension de surface de l'eau

Un agent tensio-actif s'adsorbe à l'interface eau-air. La partie hydrophobe  
Au contact de l'air, la partie hydrophile au contact de l'eau.

L'adsorption du tensioactif à l'interface eau/air  
à pour conséquence la diminution de la  
tension interfaciale.



Rôle Agent de surface (tensioactifs) : modifier la tension de surface de l'eau

Mise en évidence de l'adsorption aux interfaces solide/liquide ou liquide/air



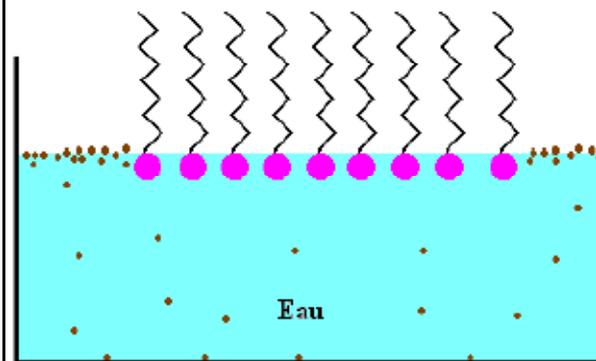
Poivre à la surface de l'eau  
Sans tensioactif

Le poivre s'étale uniformément  
à la surface



Poivre à la surface  
de l'eau avec  
tensioactif

Le poivre est  
rejeté sur les  
bords.  
le tensioactif s'est  
positionné à  
l'interface eau/air



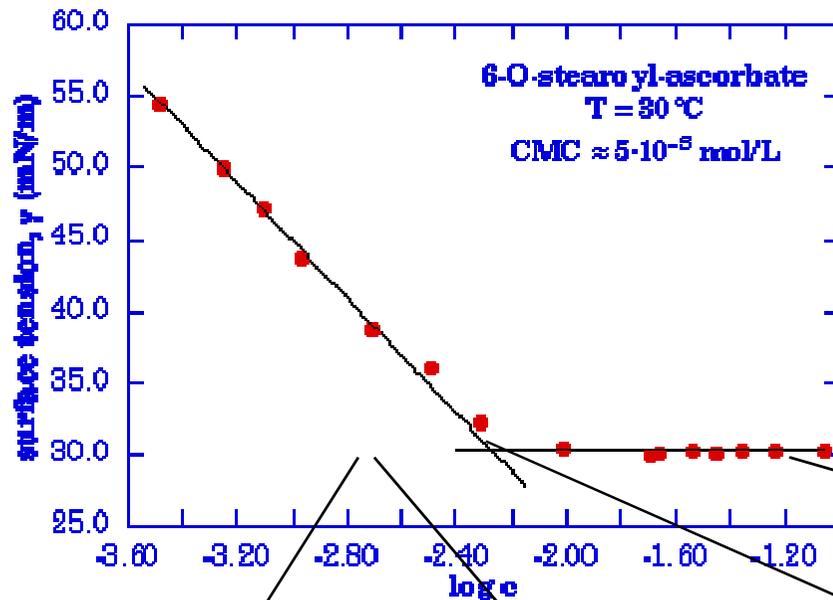
Rôle Agent de surface (tensioactifs) : modifier la tension de surface de l'eau

Autre mise en évidence : le fil sur l'eau

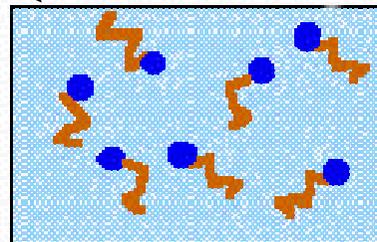
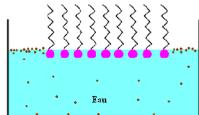


## Rôle Agent de surface (tensioactifs) : modifier la tension de surface de l'eau

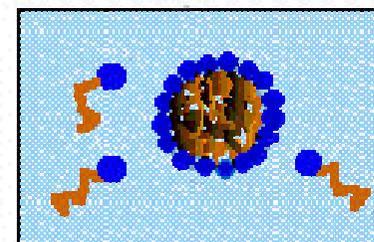
Au-delà d'une concentration critique, le tensioactif s'auto-associe en solution par exemple sous la forme de micelles.



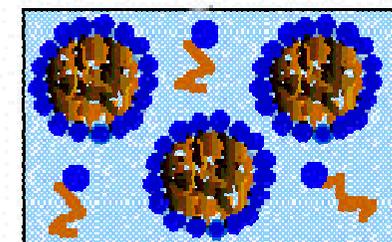
La concentration micellaire critique (CMC)



Only surfactant monomers ( $c < \text{CMC}$ )



Micelles begin to form ( $c = \text{CMC}$ )



More micelles  
[monomers]  $\approx \text{CMC}$

## Rôle Agent de surface (tensioactifs) : modifier la tension de surface de l'eau

*Observations :*

La goutte d'eau additionnée de liquide vaisselle s'étale plus que la goutte d'eau pure.

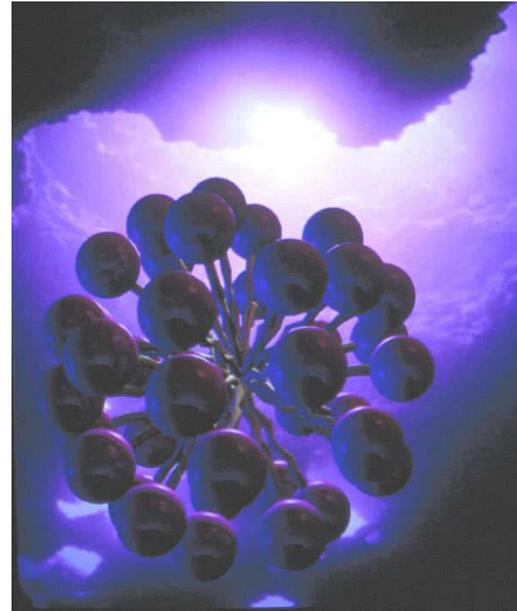
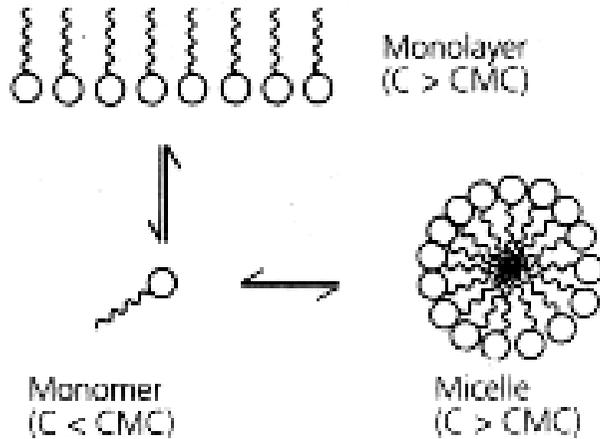


*Interprétation :*

**En réduisant la tension superficielle, le liquide vaisselle permet à l'eau de présenter une plus grande surface libre et donc à la goutte de s'étaler davantage.**

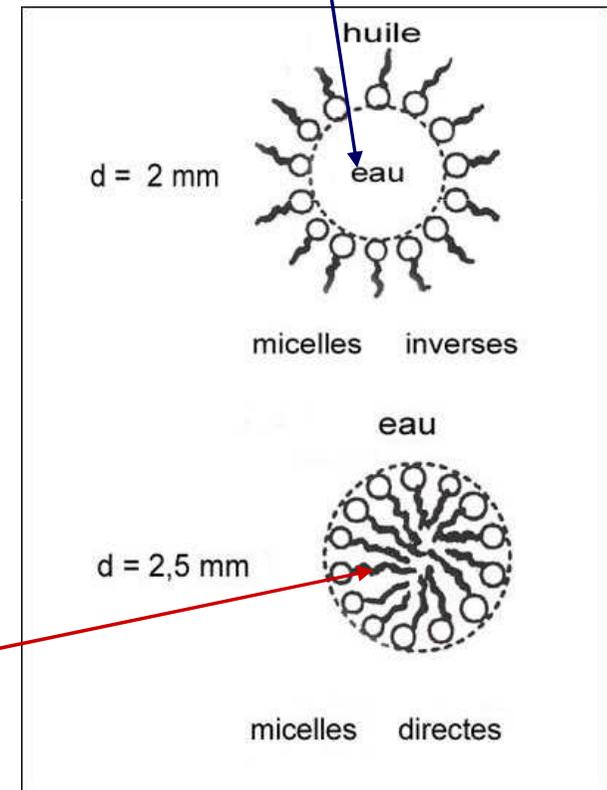
Application en cosmétique : améliore le **pouvoir mouillant** dans les opérations  
De nettoyage (shampoings, gels douches...)

# Rôle Agent de surface (tensioactifs) : action détergente



Le cœur de la micelle directe présente un environnement hydrophobe

Le cœur de la micelle inverse présente un environnement hydrophile.



## Rôle Agent de surface (tensioactifs) : action détergente

### *Expérience :*

Imbiber quelques brins de laine avec de l'huile. Préparer deux béchers, l'un contient de l'eau et l'autre de l'eau additionnée de liquide vaisselle. Plonger quelques brins de laine dans chacun des deux béchers. Observer.

### *Observations :*

- Dans le bécher contenant de l'eau : les brins de laine flottent et il ne se passe plus rien.
- Dans le bécher contenant de l'eau additionnée de liquide vaisselle : les brins de laine coulent et au bout de quelques instants, des gouttes d'huile remontent progressivement vers la surface.



## Rôle Agent de surface (tensioactifs) : action détergente

### a) Le pouvoir mouillant

*Pourquoi est-ce que les brins de laine coulent dans le b cher contenant l'eau et le liquide vaisselle ?*

En tant qu'agent tensioactif, le liquide vaisselle abaisse la tension superficielle de l'eau. Le mélange peut donc pénétrer les plus petits interstices de la laine et la mouiller, ce qui provoque son immersion totale dans le b cher.

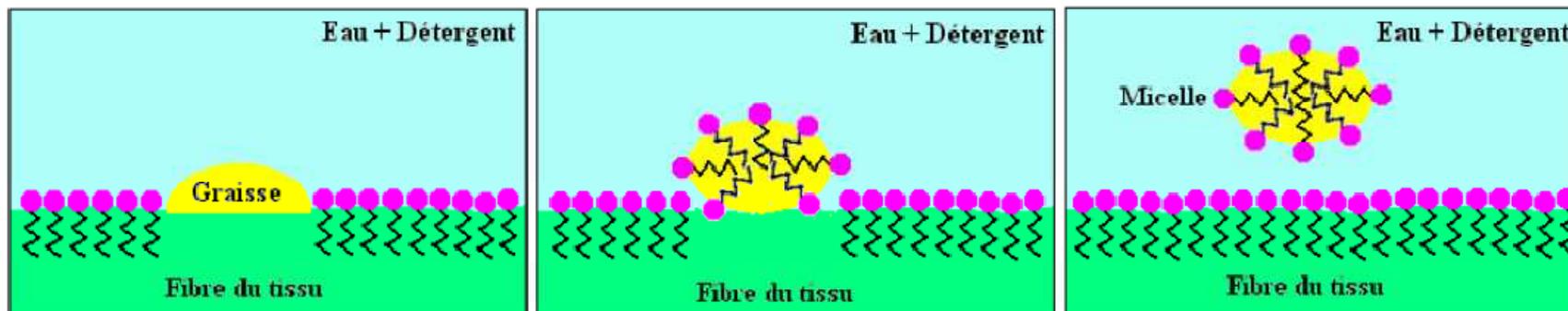
On parle donc du pouvoir mouillant des détergents.

### b) Le pouvoir émulsifiant

*Pourquoi est-ce que des gouttes d'huile apparaissent ?*

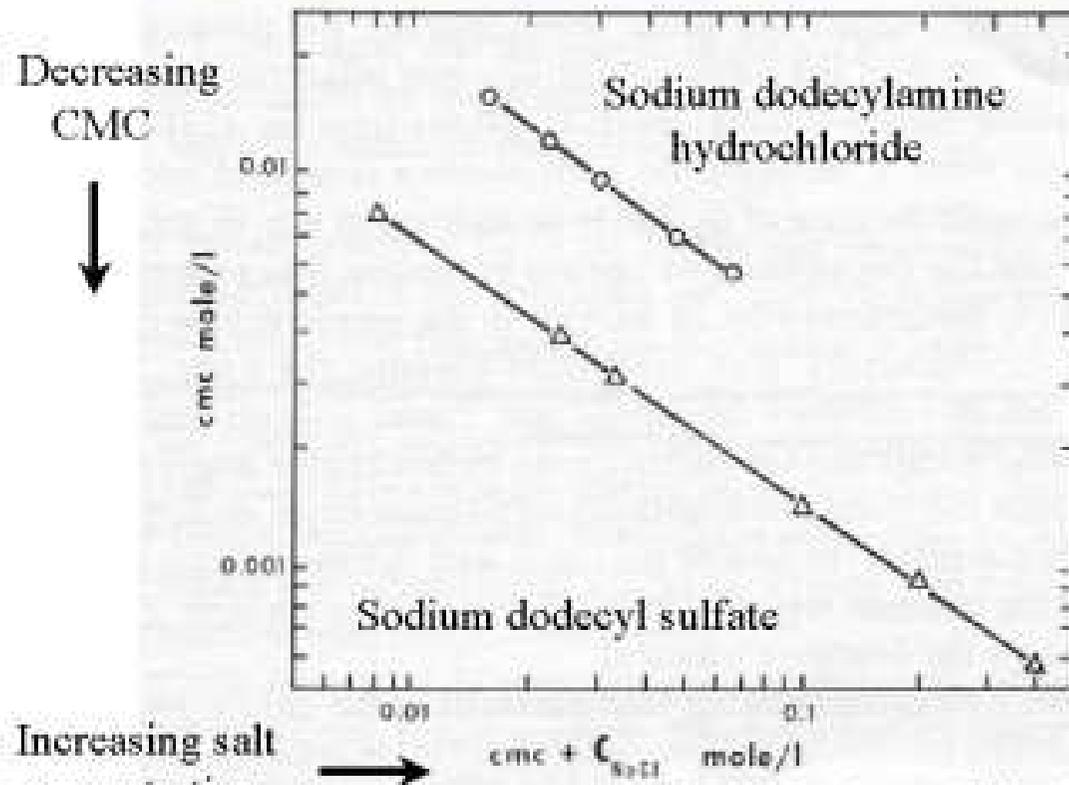
En tant qu'agent tensioactif (tout comme la lécithine dans la mayonnaise), le liquide vaisselle va s'immiscer entre l'huile et les fibres constituant la laine et ainsi , petit à petit, diviser le corps gras puis former des micelles englobant de petites gouttes d'huile.

On parle du pouvoir émulsifiant des détergents.



Rôle Agent de surface (tensioactifs) : action détergente

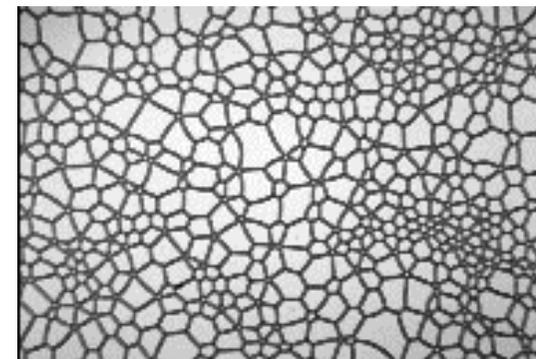
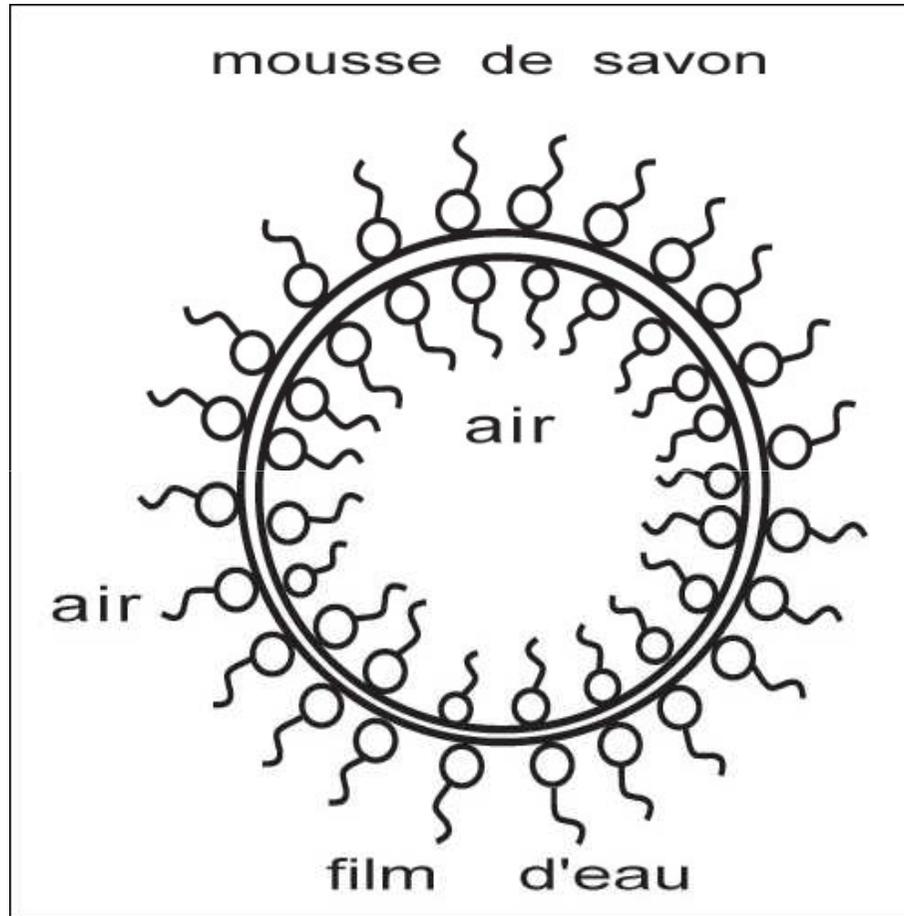
## Electrolyte dependence of CMC



Lorsque le tensioactif est ionique, la CMC est largement fonction de la force ionique

Physical Chemistry: Colloid and Surface Science  
Van Olphen & Mysels 1975 Theorex, La Jolla

Rôle Agent de surface (tensioactifs) : action moussante

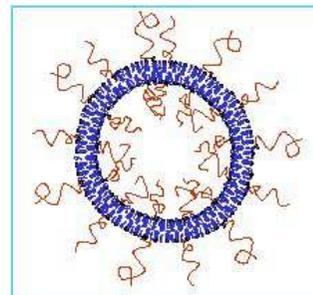


## Rôle Agent de surface (tensioactifs) : action transport (vésicules liposomes)

### Le but est d'élaborer des objets véhicules de principe actif

Alors que les micelles sont constituées d'assemblages globulaires en une monocouche de tensioactifs (fragiles et instables), les assemblages globulaires liposomiques décrits par Bangham en 1965 sont constitués de **doubles couches de tensioactifs** qui de plus peuvent être empilés en forme de "pelures d'oignons".

**liposomes** à partir de **composés naturels** (tels que les phospholipides)  
**vésicules** lorsqu'ils dérivent de **composés de synthèse**



*Vésicule artificielle  
rendue flexible  
par adjonction de  
polymère  
(S. Guyon LLB).*

Rôle Agent de surface (tensioactifs) : action transport (vésicules liposomes)

Les structures des liposomes et vésicules n'ont rien de commun, ni en taille ni en stabilité avec les micelles.

**le cœur d'une micelle directe est totalement hydrophobe**  
(la micelle est remplie à cœur par les chaînes du tensioactif)  
et instable au sens thermodynamique,

**la double couche hydrophobe de l'assemblage liposomique** (ou vésiculaire)  
délimite une **cavité sphérique creuse** (de plusieurs dizaines de nm de diamètre)  
**remplie d'eau.**

Deux domaines aqueux sont ainsi obtenus,  
l'un intra et l'autre extra-liposomique,  
séparés par une membrane hydrophobe  
stable du fait de sa structure en double couche  
(modèle artificiel de la cellule membranaire naturelle).

## Rôle Agent de surface (tensioactifs) : action transport (vésicules liposomes)

Les études physico-chimiques ont confirmé la cohésion des agrégats en fonction de leur structure chimique.

C'est en cherchant à **accroître la stabilité par des effets stériques ou ioniques** qu'une solution élégante est apparue, avec l'introduction de systèmes binaires contenant des **lipo-polyglycérols** (niosomes) et du **cholestérol**,

qui ont permis d'étendre largement le domaine de formation des vésicules.



le sébum de la peau contient près de 25 % de cholestérol et 10 % de son ester sulfaté ce qui rend l'utilisation des niosomes d'autant plus attractive qu'on est sûr de leur biocompatibilité.

*on a pu préparer, à la demande,  
des vésicules multilamellaires (LMV 200-5000 nm),  
des petites structures unilamellaires (SUV pour small unilamellar vesicles, de 20-200 nm)  
et des grosses unités unilamellaires (LUV pour large unilamellar vesicles, de 200-500 nm)*

*en variant les compositions et les méthodes de stabilisation.*

Rôle Agent de surface (tensioactifs) : action transport (vésicules liposomes)

La microencapsulation consiste à emprisonner de très fines particules solides ou liquides à l'intérieur d'une membrane.



Tout l'intérêt des microcapsules réside dans la membrane.

Elle peut être amenée à jouer des rôles très différents que l'on peut répartir en deux groupes

**1er groupe : la membrane comme barrière passive**

**2e groupe : la membrane comme barrière active**

## Rôle Agent de surface (tensioactifs) : action transport (vésicules liposomes)

### 1er groupe: la membrane comme barrière passive

Elle se comporte comme une paroi étanche vis-à-vis du contenu, qu'elle libèrera le moment venu en se détruisant.

Le but recherché peut être une protection du contenu contre  
l'oxydation,  
la lumière,  
l'évaporation,  
ou une protection de l'utilisateur  
(protection de la muqueuse gastrique, masquage du goût et de l'odeur)

### 2e groupe: la membrane comme barrière active

Son rôle est de se comporter comme une membrane semi-perméable, permettant des échanges entre l'intérieur et l'extérieur.

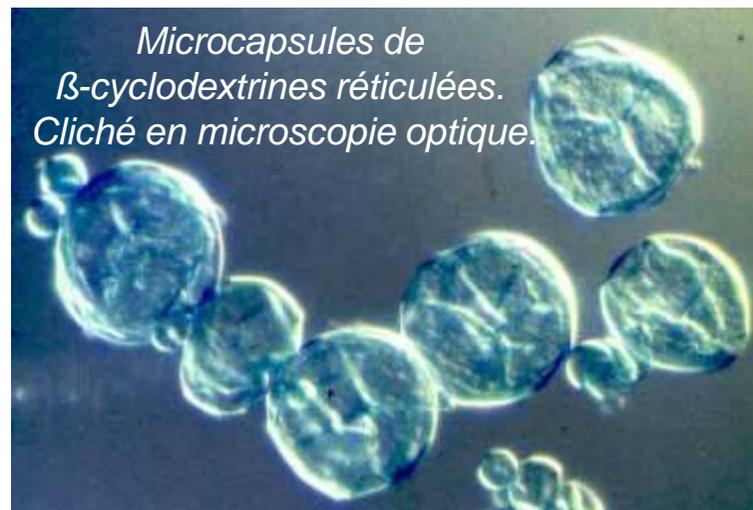


## Rôle Agent de surface (tensioactifs) : action transport (micro-encapsulation)

Appliquée à la cosmétique,

la microencapsulation permet de résoudre divers problèmes :

- ☛ Protection de principes actifs dans les formulations et lors de l'utilisation.
- ☛ Libération lente de la substance encapsulée à la surface de la peau pour un effet prolongé.
- ☛ Amélioration de la pénétration des substances actives à travers les couches de l'épiderme pour une meilleure efficacité.



## Rôle Agent de surface (tensioactifs) : action transport (micro encapsulation)

La méthode de microencapsulation et les matériaux utilisés devront assurer :

- ☛ Une parfaite tolérance cutanée et oculaire des microcapsules :

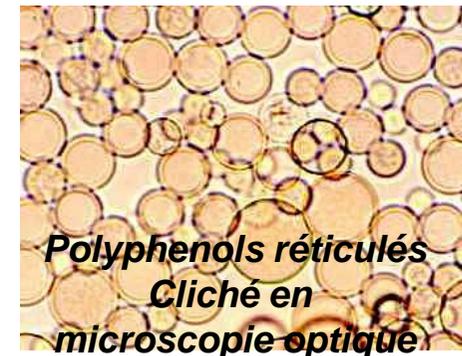
à cet égard, les substances naturelles telles que les protéines, polysaccharides ou substances lipidiques représentent des matières premières de choix pour la fabrication de microcapsules biocompatibles.

- ☛ Une hypoallergénicité.

- ☛ Une dégradabilité de la membrane sans formation de produits de dégradation toxiques.

- ☛ Une stabilité dans diverses conditions physico-chimiques (pH, température etc... )

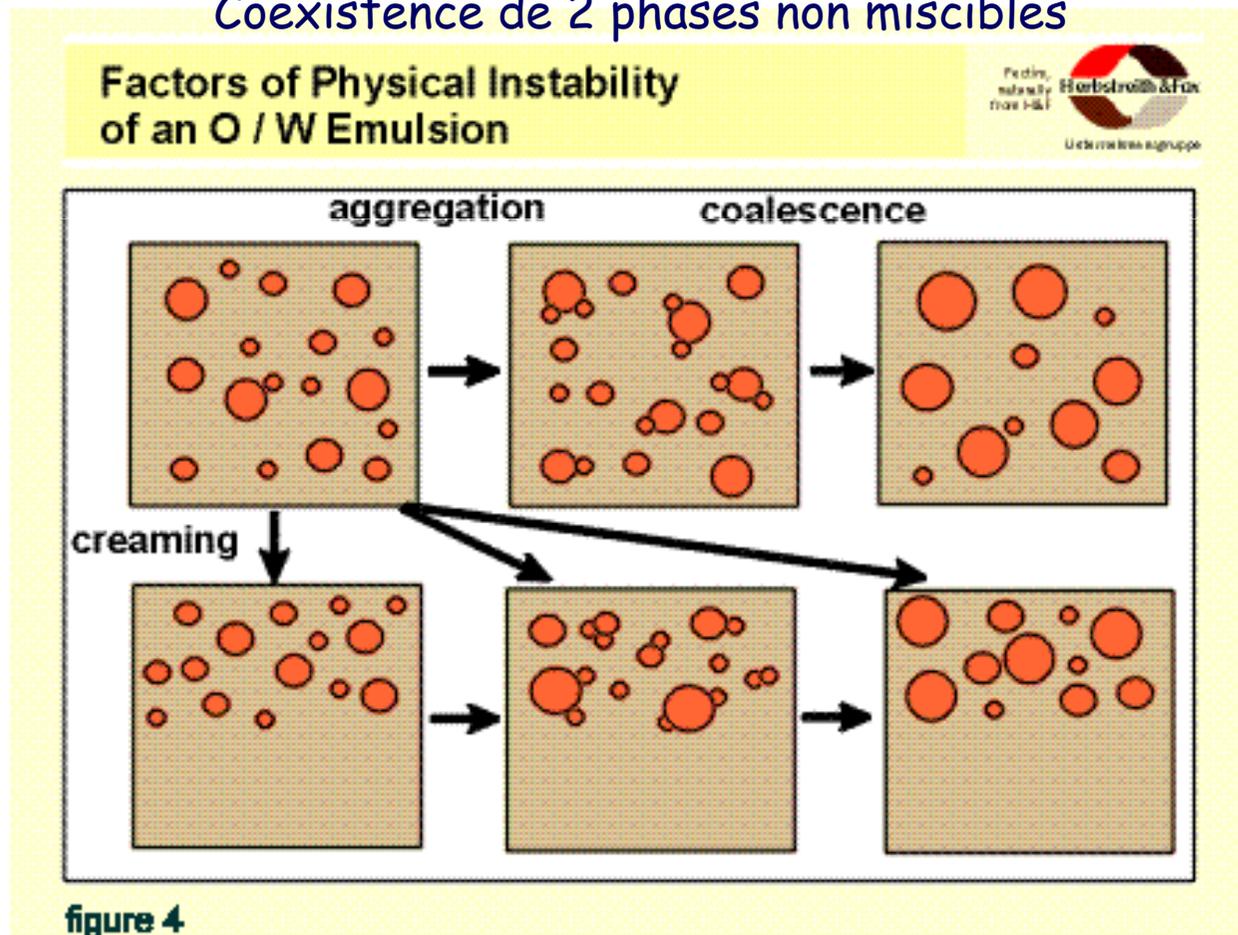
*De plus elle doit permettre l'encapsulation de substances variées, hydrosolubles, liposolubles ou insolubles.*



## Rôle Agent de surface (tensioactifs) : action émulsifiante

L'enjeu est de faire **co-exister 2 phases liquides non miscibles de façon stable**  
On retrouve ce type de formulation dans beaucoup d'applications cosmétiques  
telles que les **crèmes solaires** ou les **crèmes de soins**

Le but est d'éviter les instabilités qui peuvent survenir lors de la  
Coexistence de 2 phases non miscibles

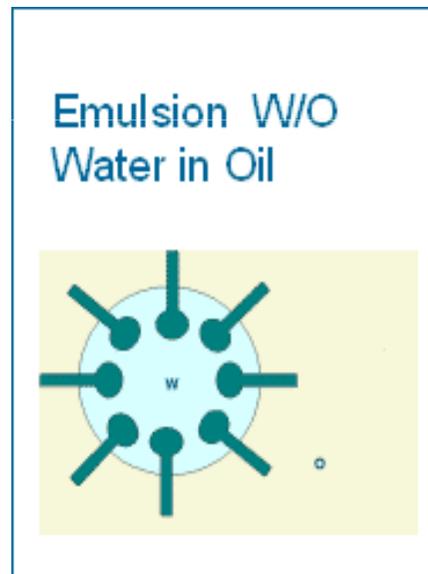


## Rôle Agent de surface (tensioactifs) : action émulsifiante

Par leurs facultés à s'adsorber aux interfaces  
et de par leurs caractères amphiphiles.

Les tensioactifs sont des candidats naturels pour stabiliser les émulsions

---



Tensioactifs  
hydrophobes



Tensioactifs  
hydrophiles

Aspect onctueux :  
recherché en cosmétique

Apporté par l'eau (hydrophile)



Principe actif souvent gras, huile  
(hydrophobe)



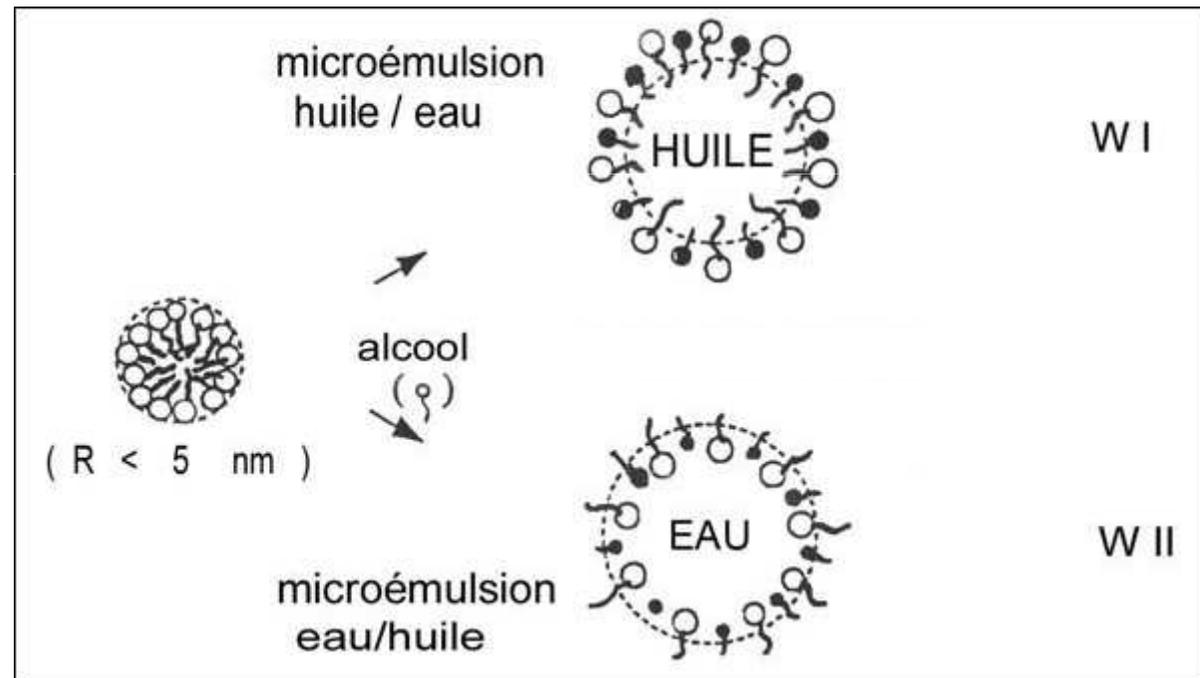
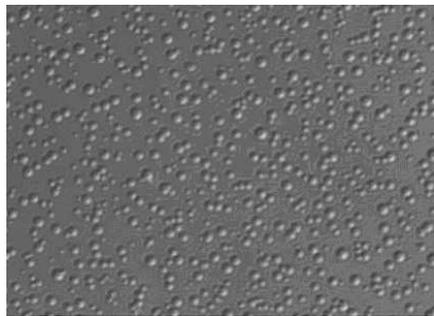
coexistence des 2 phases huile et eau  
**EMULSIONS**

## Rôle Agent de surface (tensioactifs) : action émulsifiante

Selon la taille des gouttelettes stabilisées  
l'émulsion peut devenir laiteuse.



L'ajout d'un co-tensioactif (alcool chaîne courte)  
ou l'utilisation d'un homogénéisateur haute pression  
permettent de réaliser une micro-émulsion beaucoup plus stable



Cette phase dispersée apparaît au microscope constituée de micro gouttelettes de 1 à 100 micron de diamètre présentant un rapport surface sur volume maximal

Rôle Agent de surface (tensioactifs) : action émulsifiante

Différents types d'émulsions

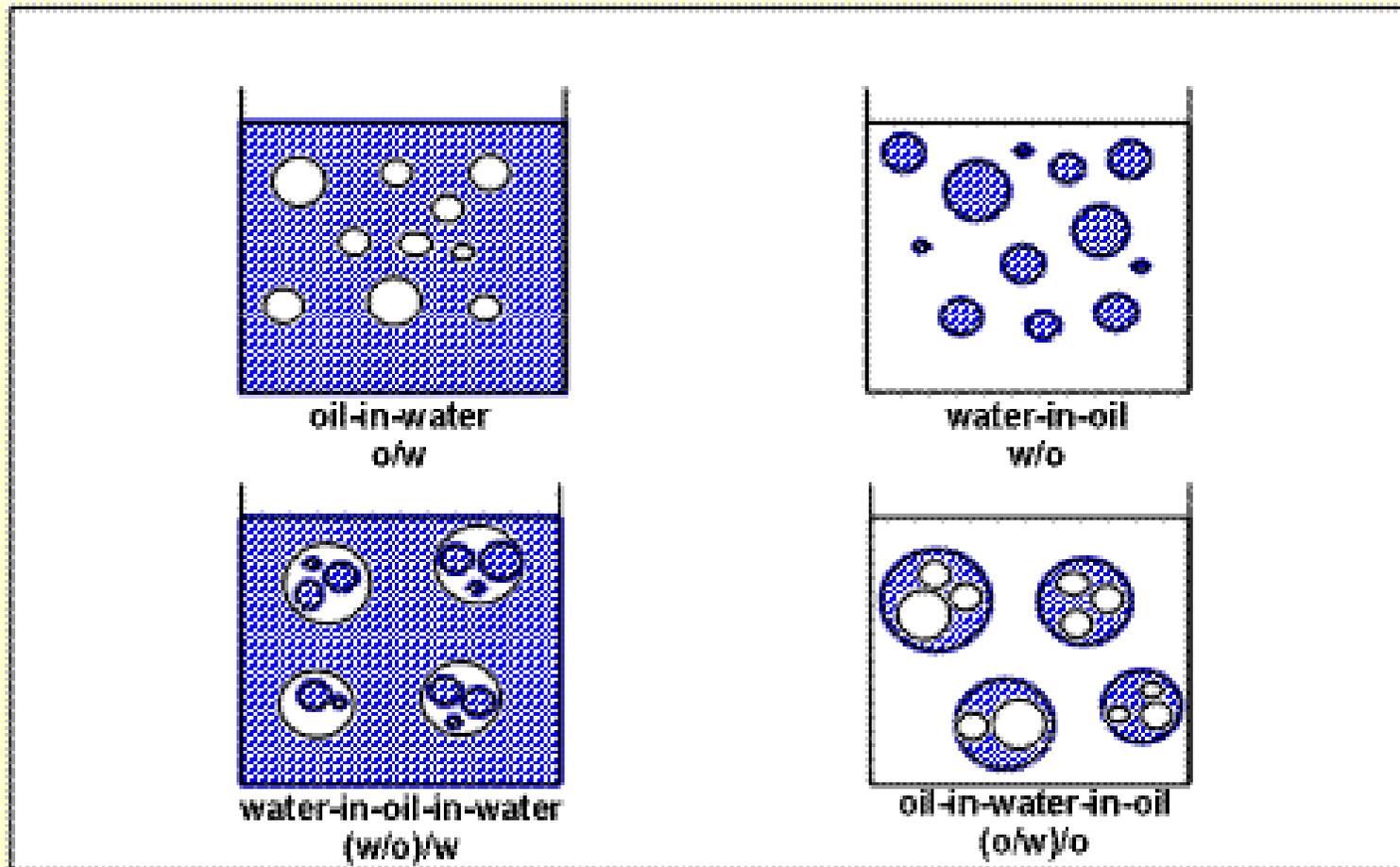
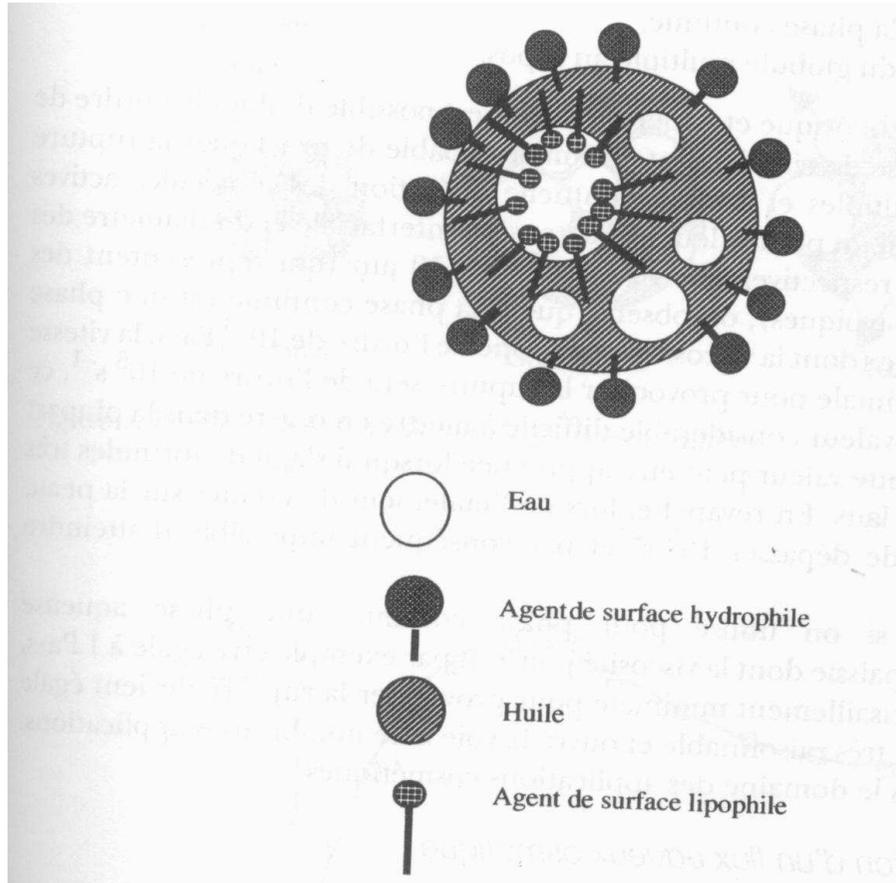


figure 2

## Rôle Agent de surface (tensioactifs) : action émulsifiante



Le système est constitué de micro globules aqueux dispersés au sein d'un globule huileux lui même dispersé en phase aqueuse

Exemple d'émulsions multiples  
Eau/huile/eau

2 intérêts :

- texture agréable et toucher hydratant
- structure vésiculaire permettant l'encapsulation en phase aqueuse interne de PA

La stabilisation passe par l'utilisation de 2 tensioactifs de faible HLB (TA hydrophobe) et haute HLB (TA hydrophile)

## Rôle Agent de surface (tensioactifs) : action émulsifiante

Pour libérer le PA, il faut rompre l'émulsion multiple par éclatement globules huileux et dispersion de leur contenu dans la phase aqueuse externe

- soit par cisaillement
- soit par flux osmotique

### Exemple du cisaillement :

Pour que l'application d'un cisaillement induise l'éclatement des globules, il faut que l'énergie amenée par ce cisaillement soit supérieure à l'énergie de cohésion du globule.

Une relation simple permet en 1<sup>ère</sup> approche d'appréhender ce phénomène :

$$\dot{\gamma}_{\min} = \frac{\sigma}{\eta \cdot d}$$

$\sigma$  est la tension interfaciale eau/huile

$\eta$  est la viscosité de la phase aqueuse externe

$d$  est le diamètre des globules

## Rôle Agent de surface (tensioactifs) : action émulsifiante

*La vitesse de cisaillement minimale provoquant la rupture est inversement proportionnelle à la viscosité de la phase aqueuse et au diamètre des globules*

$$\dot{\gamma}_{\min} = \frac{\sigma}{\eta \cdot d}$$

$$\begin{aligned}\sigma &= 10 \text{mN} \cdot \text{m}^{-1} \text{ (classique d'une interface eau/huile)} \\ d &= 10 \mu\text{m} \text{ (classique d'un globule obtenue en émulsion)} \\ \eta &= 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s} \text{ (la viscosité de l'eau)}\end{aligned}$$

On calcule une valeur de  $\dot{\gamma}_{\min}$  d'environ  $10^6 \text{s}^{-1}$  !!  
cet ordre de grandeur est difficilement obtenu dans le cadre de l'application!

Si maintenant on augmente la viscosité de la phase aqueuse d'un facteur 1000 pour atteindre  $\eta = 1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ,  $\dot{\gamma}_{\min}$  arrive autour de  $10^3 \text{s}^{-1}$ , une éventualité beaucoup plus envisageable.

## Les agents de textures

« épaississants et gélifiants »

## Agent de texture

### Généralité

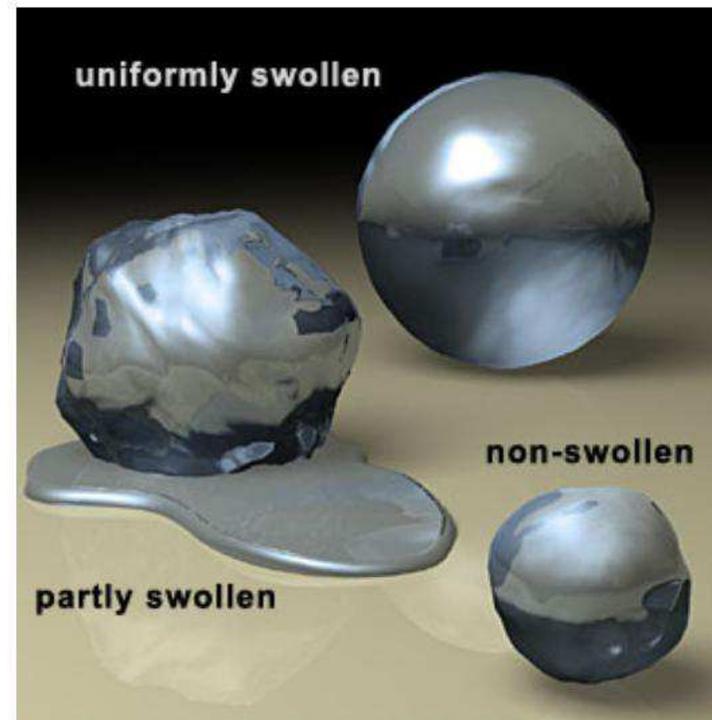
### Polymères

- Synthétiques
- Polysaccharides et dérivés  
(associatifs, complexes polyelectrolytes, réticulés)

### Tensioactifs

### Dispersion colloïdales

Contrôle rhéologique -  
agent de suspension (anti-settling)  
émulsifiant



## Agent de texture

Les agents de texture vont du caractère visqueux, visco-élastique au caractère élastique

- épaississants (contrôle de la viscosité)

Il s'agit de contrôler les forces de frottement dans le milieu

- gélifiants (visco-élastique à élastique)

Il s'agit de constituer un réseau tridimensionnel matrice + large excès de solvant (le plus souvent de l'eau) immobilisé

IUPAC définition :

« Systèmes colloïdal avec une contrainte seuil finie (souvent faible) »

*« colloidal systems with a finite, usually rather small, yield stress »*

---

Ces propriétés sont assurées par (et/ou) 3 types d'ingrédients

1- Les polymères ou hydrocolloïdes

2- Les tensioactifs

3- Les dispersions colloïdales (argiles, silices...)

## Agent de texture

### Viscosifiants :

- Solution concentré de polymère (enchevêtrement),
- Empilement de particules solides (argiles, silices hydratées...)

### Gélifiants :

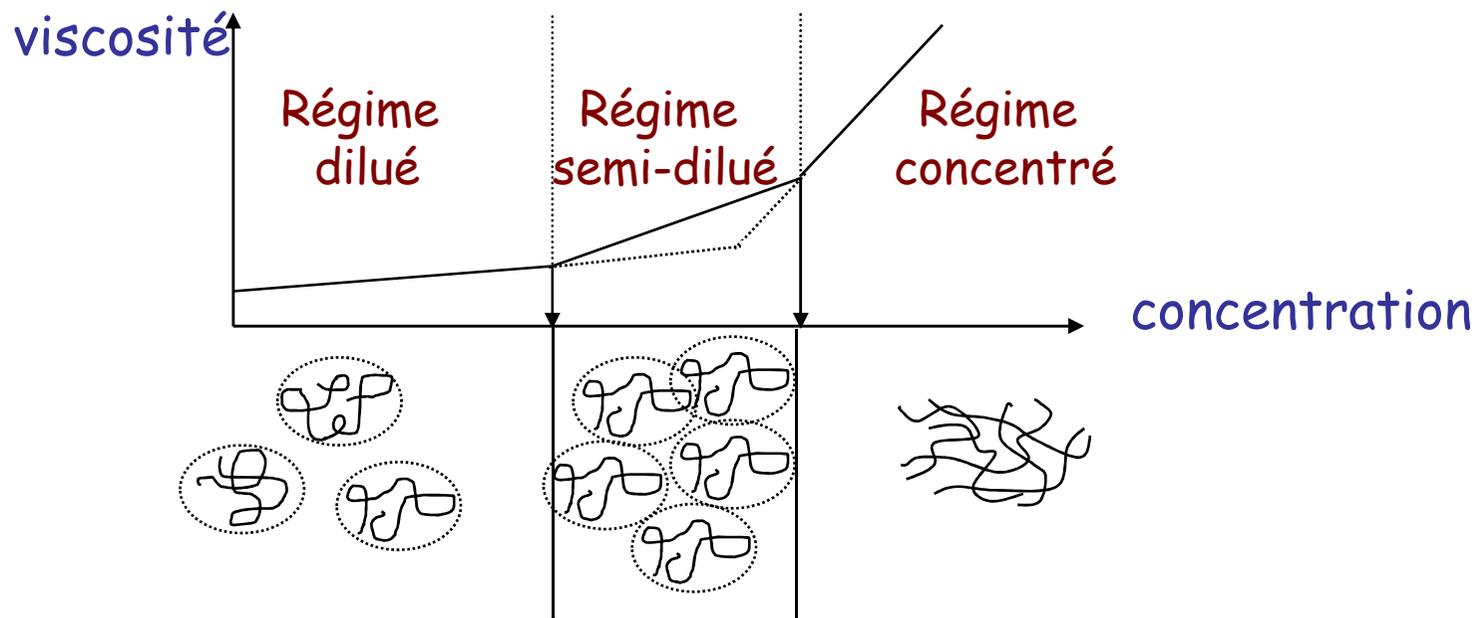
En distinguant les gels onctueux (crèmes) et les gels collants (coiffant)

- Gels physiques :
  - Solution très concentrée de polymère ou dispersion concentrée
  - Interactions de type hydrophobe (polymères associatifs
  - Complexes de type électrostatiques  
(polymère/polymère ou polymère/TA ou TA/TA)
- Gels chimiques
  - Réticulation

## Agent de texture

Pour assurer un rôle texturant, **le polymère doit être en solution**, le plus souvent le solvant étant aqueux, les polymères utilisés comme agent de texture en cosmétique sont **hydrosolubles** d'origine synthétique (PVA, PA) ou naturelle (Polysaccharides et dérivés)

Le contrôle de la viscosité se fait généralement par le contrôle de la concentration en polymère



Quand la concentration en polymère augmente on observe des ruptures dans l'évolution de la viscosité.

## Agent de texture

La concentration critique ( $C^*$ ) est d'autant plus faible que le volume hydrodynamique ( $V_H$ ) du polymère en solution est important

### $V_H$ dépend de

- 1- la masse molaire du polymère
- 2- la rigidité des enchaînements de monomères

*longueur de persistance ( $q$ ) des monomères vinyliques (PVA, PA)  
très inférieure à la longueur de persistance de polysaccharides  
Conséquence : à masse molaire égale,*

*$V_H$  polysaccharides  $\gg$   $V_H$  vinyliques  
 $C^*$  polysaccharides  $\ll$   $C^*$  vinyliques*

- 3- la conformation du polymère en solution

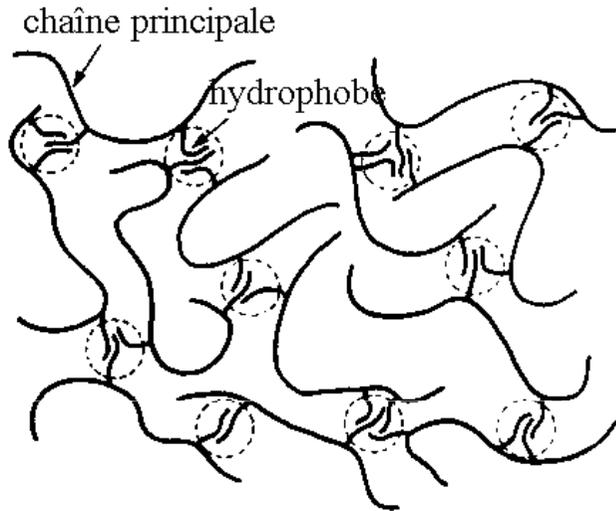
#### Exemple:

*un polymère poly électrolyte (porteur de charges - ou +)  
présente un  $V_H$  beaucoup plus grand dans l'eau (répulsions électrostatiques)  
que dans le sel ou à un pH neutralisant l'acide ou la base chargée  
(écranage des répulsions).*

## Agent de texture

### Polymères associatifs :

squelette hydrophile + greffons (ou comonomères hydrophobes)



Polymère hydrophile +

- C<sub>n</sub> : chaîne alkyle portant  
n carbones (de 4 à 16)

- x : taux molaire d'incorporation

En solution concentrée, **les parties hydrophobes s'auto associent** dans l'enchevêtrement pour former un réseau tridimensionnel :

- augmentation de la viscosité

- ralentissement de la dynamique de reptation des chaînes

#### **Conséquences :**

forte rhéofluidité, thixotropie,

propriétés de pseudo-gel,

Interactions privilégiées avec les tensioactifs

## Agent de texture

### Polymères associatifs :

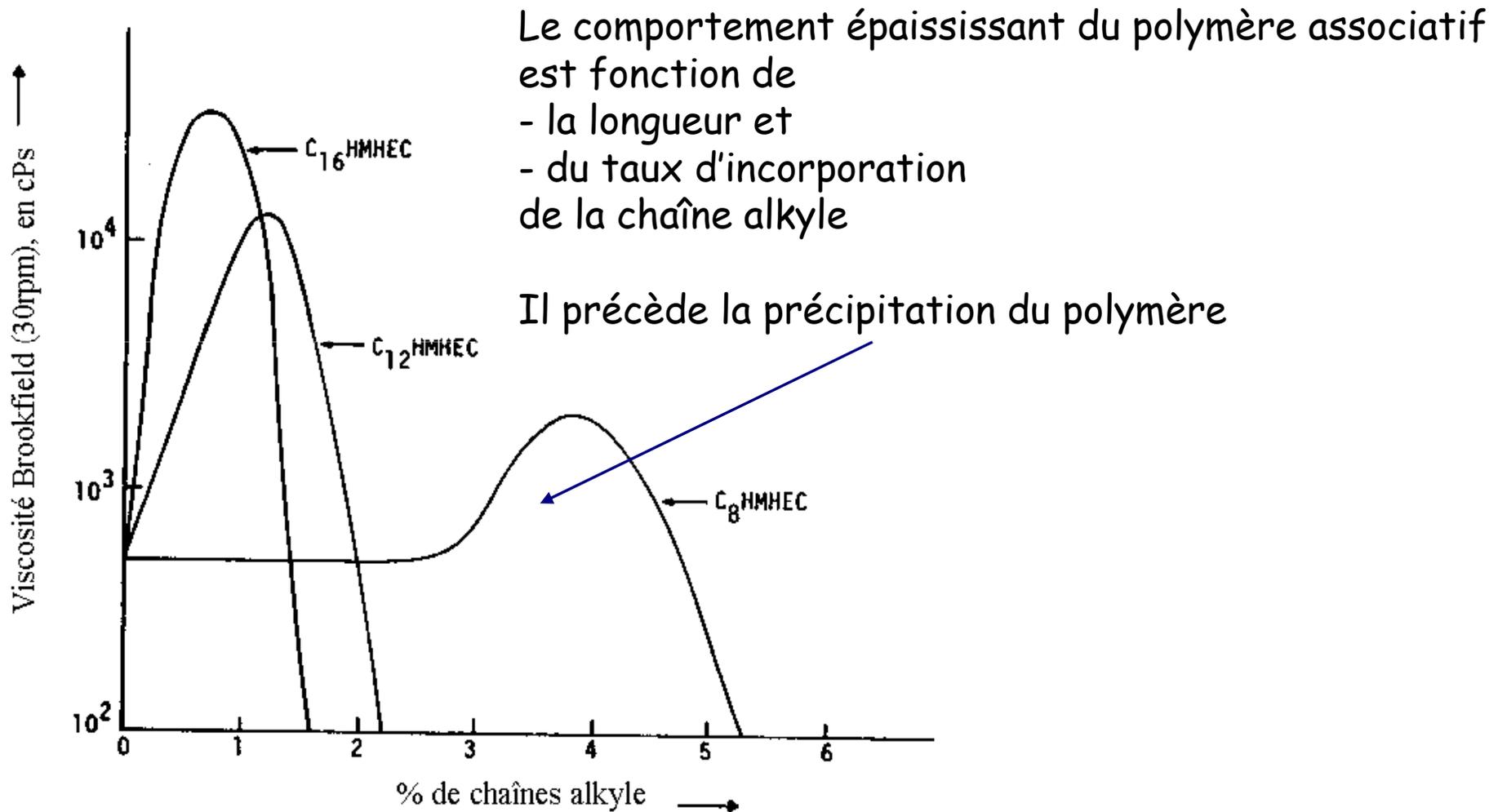
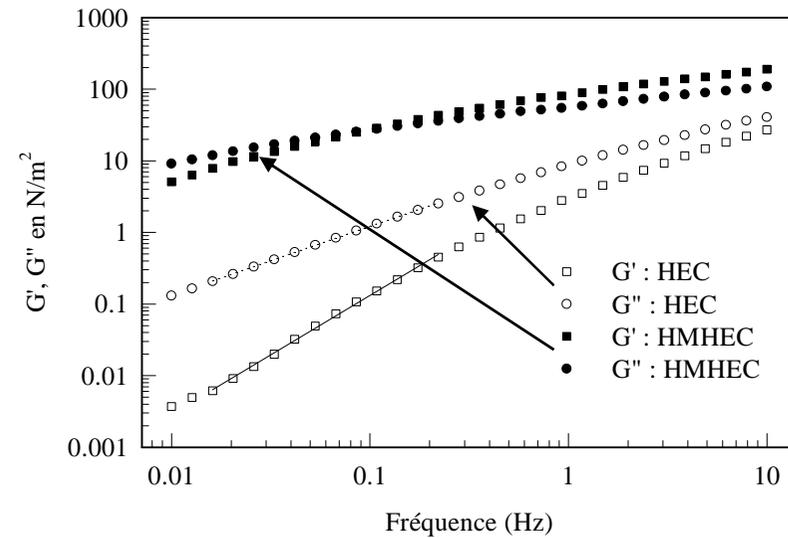
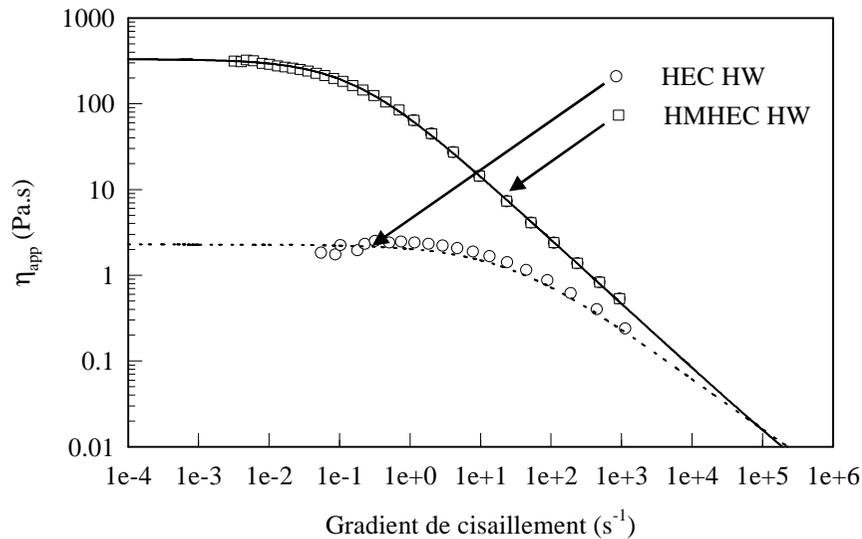


Figure 8 : Évolution de la viscosité de solutions de HMHEC (1%), en fonction de la longueur et du taux des chaînes alkyle greffées [Landoll et al/ 1982]

## Agent de texture

### Polymères associatifs :

#### HEC et HW-HEC-0,6-C<sub>16</sub>, 30g.L<sup>-1</sup>, 25°C



associations intermoléculaires  $\Rightarrow$  réseau tridimensionnel

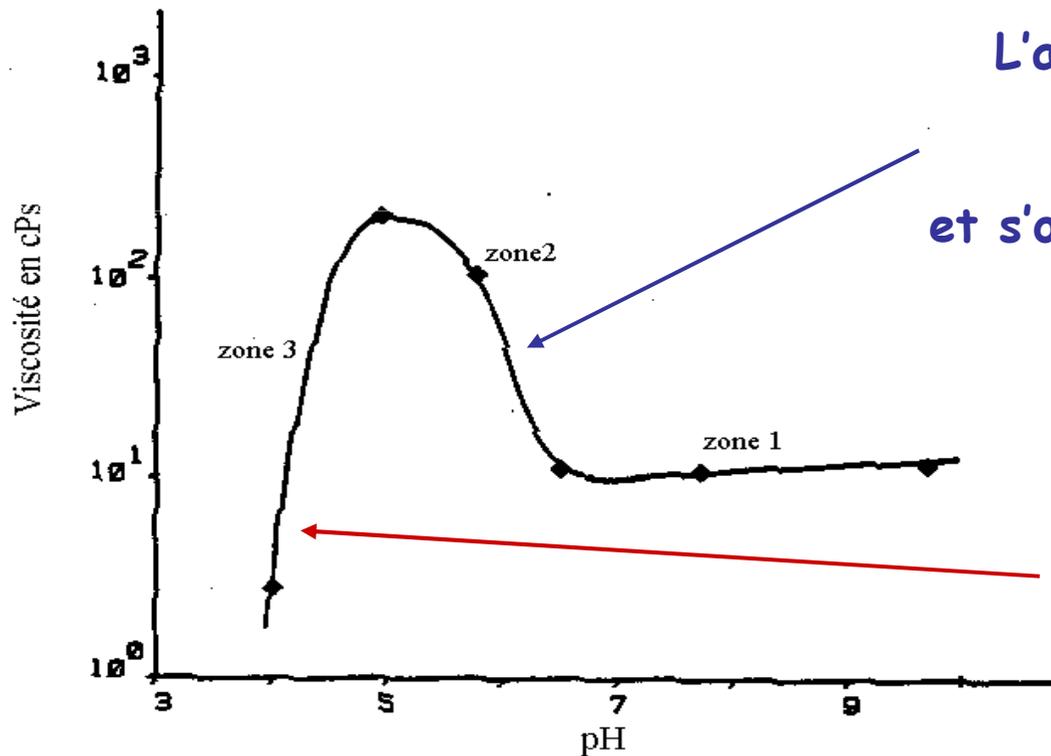
Polymère non associatif (HW-HEC)  
Dynamique très rapide

Polymère associatif (HW-HEC-0,6-C<sub>16</sub>)  
Dynamique ralentie  
par les associations hydrophobe

## Agent de texture

### Polymères associatifs chargés:

Lorsque le polymère associatif est chargé, son comportement devient fonction du pH et/ou de la force ionique



L'apparition de charges négatives (quand le pH augmente), se repousse et s'oppose à l'association hydrophobe.

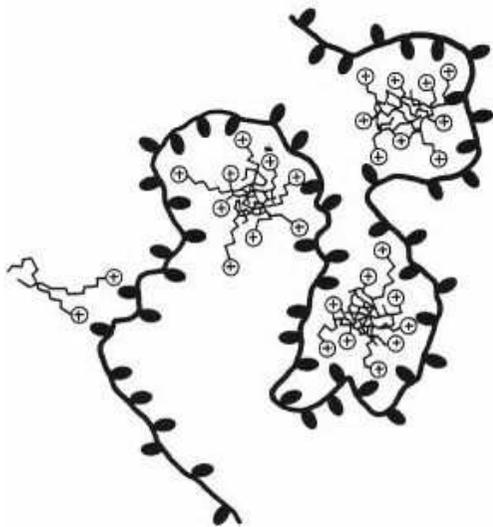
Pas assez de charges, le polymère devient trop hydrophobe, il précipite

*Variation de la viscosité en fonction du pH d'un HMPA (1% en C18), concentration en polymère 2% (semi-diluée), gradient de cisaillement  $1,28s^{-1}$*

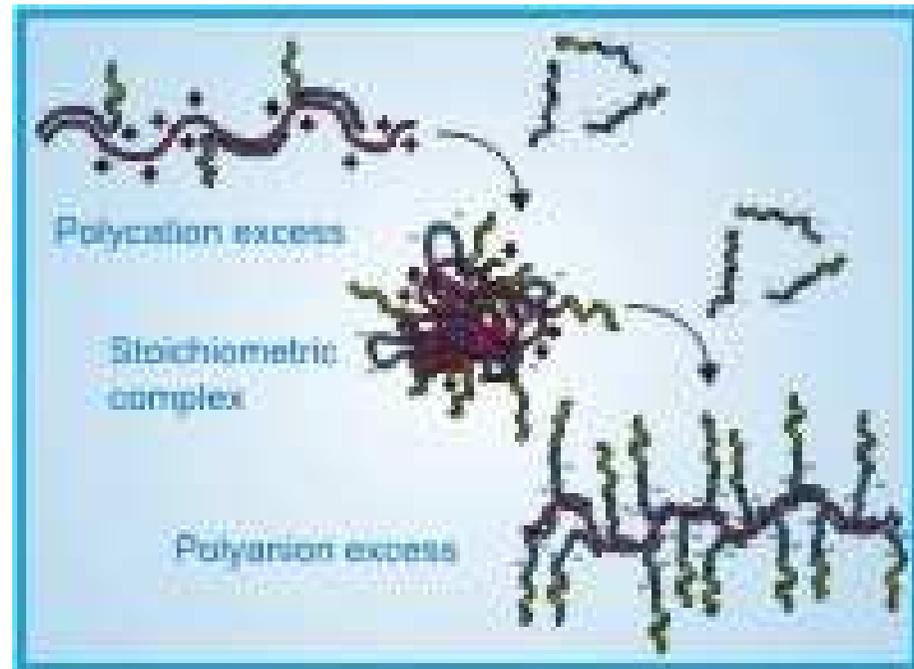
## Agent de texture

### Complexes de polymères polyelectrolytes (+/-)

- 2 polymères de charges opposées
- 1 polymère chargé + tensioactif de charge opposée.



**Figure 1** - Illustration of the interaction of the surfactant molecules and micelles with the oppositely charged polyelectrolyte. (Ref.: Abuin, E. B. and Scaiano, J. C. *Journal of American Chemical Society* 1984, 106, 6274.)

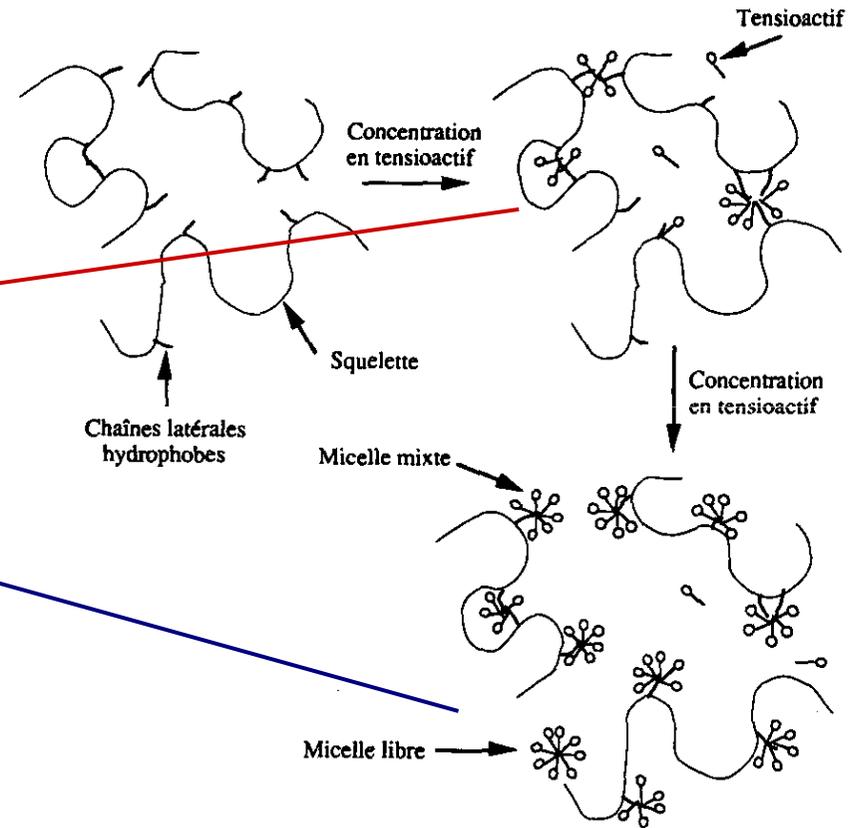
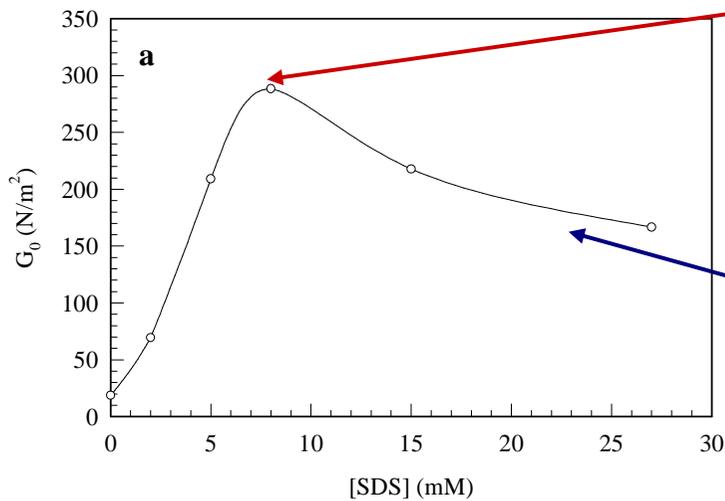


**Systemes très sensibles aux sels : voir gels coiffants!!!**

# Agent de texture

## Complexe surfactant / polymère associatifs

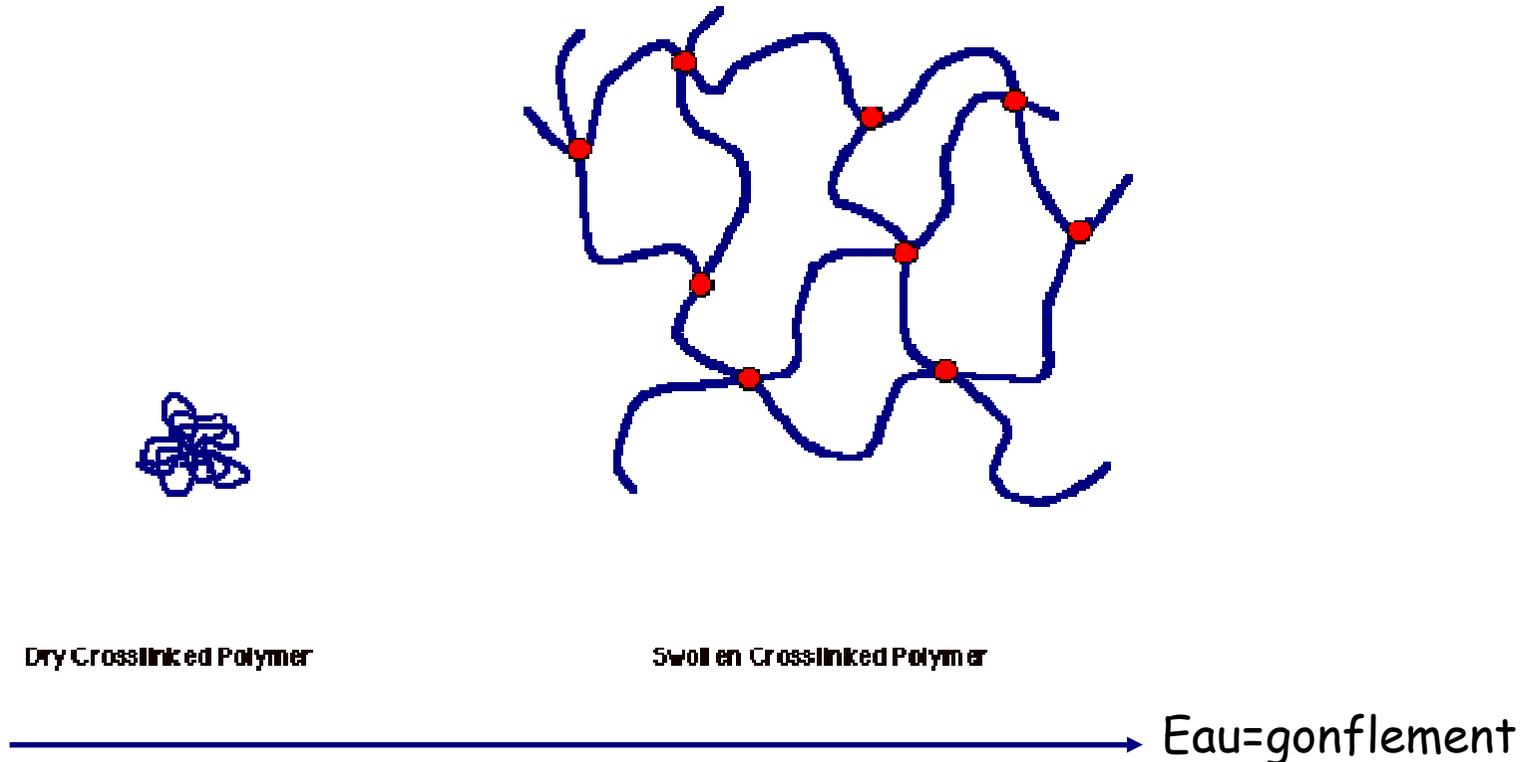
Élasticité instantanée (fluage)  
d'un HMHEC (0.6% C16)  
en fonction de la concentration en SDS



*Illustration schématique du mécanisme d'association  
entre un polymère associatif et un tensioactif  
en fonction de la concentration en tensioactifs*

## Agent de texture

gel chimique par réticulation covalente (Crosspolymer)



**Si le polymère est chargé : gonflement diminue en présence de sel (écrantage)**  
(voir super absorbant dans les couches culottes ou les serviettes périodiques)

*Exemple commercial*  
*Acrylates/C10-30 alkyl acrylate crosspolymer, Carbopol®Ultrez 21 (Noveon)*

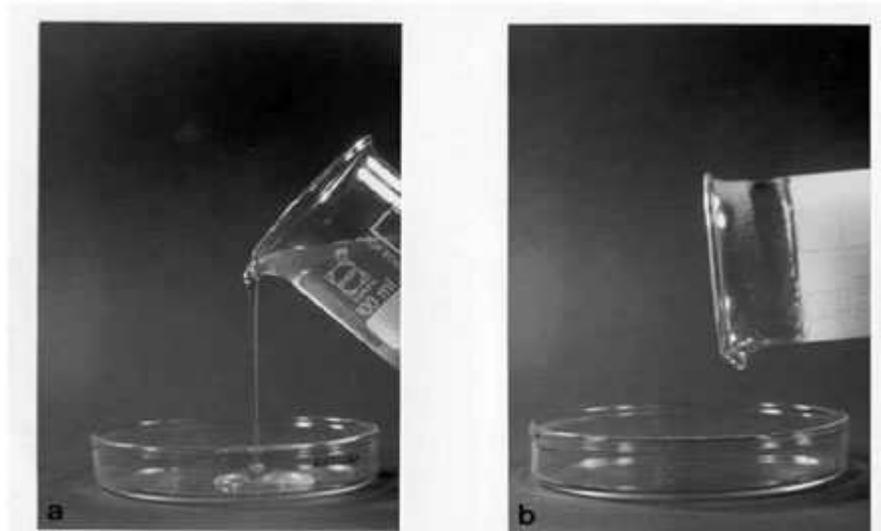
## Agent de texture

Dérivés cellulosiques neutres : à propriétés LCST

Hydroxypropyl cellulose (HPC), Methylcellulose (MC), HPC Methyl Cellulose (HPMC)

Polymères LCST (Low Critical Solubility Temperature)

Polymère qui peuvent présenter  
une transition de phase de type Sol-Gel  
En augmentant la température



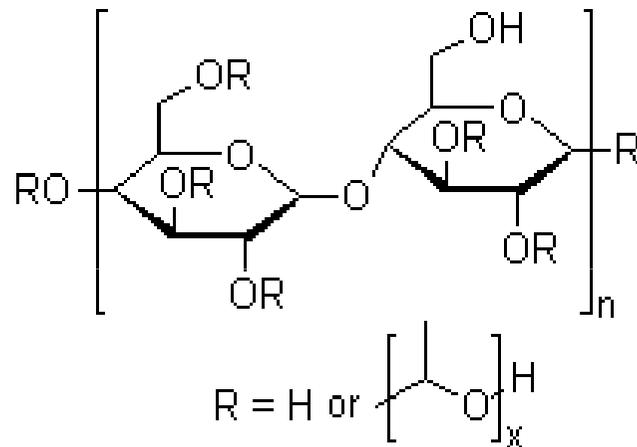
Thermally reversible Sol-gel Transition of Hydroxypropyl Methylcellulose Gel  
(a) Room temperature (b) 70 °C

[http://www.dermotopics.de/english/issue\\_2\\_02\\_e/daniels\\_novelgels\\_2\\_02\\_e.htm](http://www.dermotopics.de/english/issue_2_02_e/daniels_novelgels_2_02_e.htm)

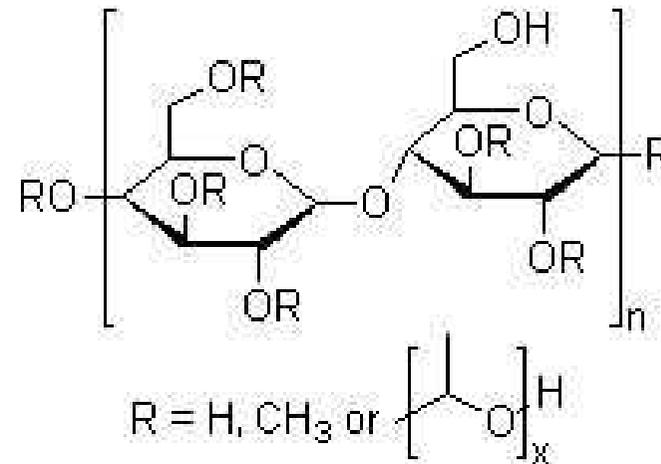
## Agent de texture

Dérivés cellulosiques neutres LCST : MC et HPMC

### HydoxyPropyl Cellulose



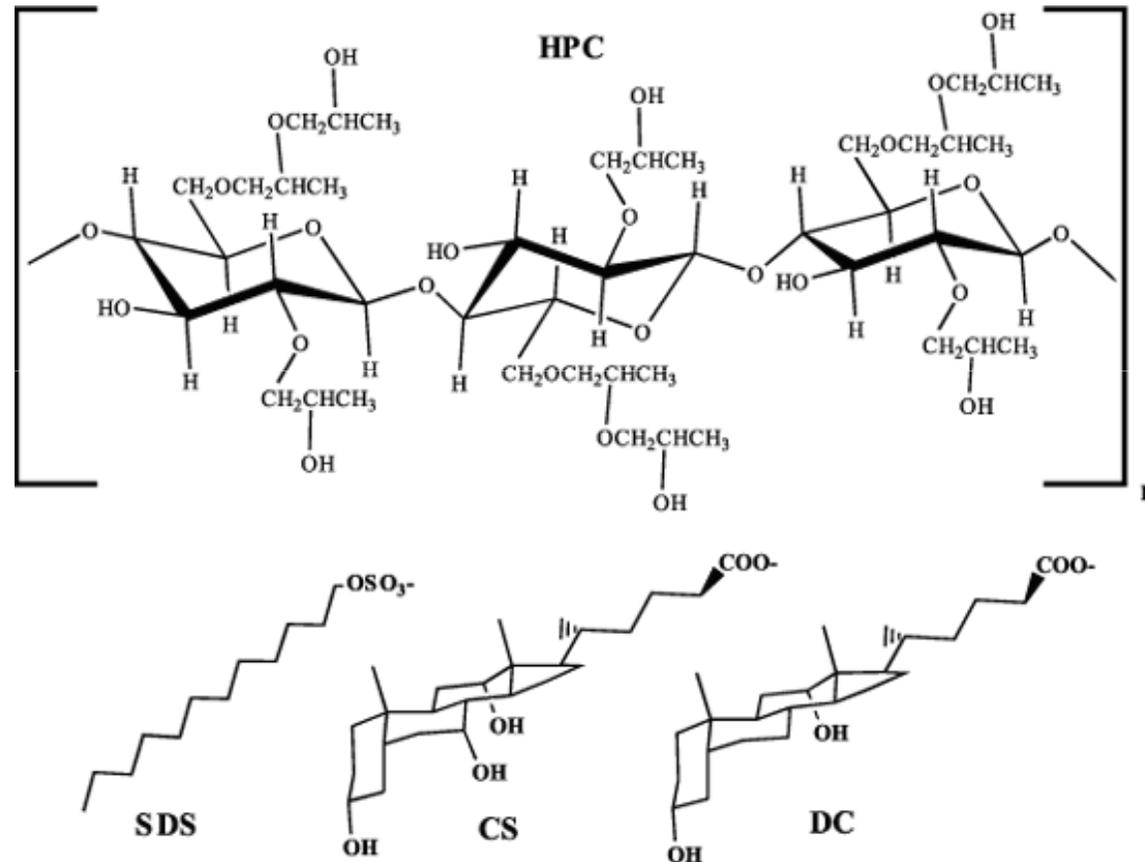
### Methyl cellulose et HydoxyPropyl methyl Cellulose



## Agent de texture

Dérivés cellulosiques neutres LCST : HPC

Exemple de comportement de ce polymère avec les tensioactifs



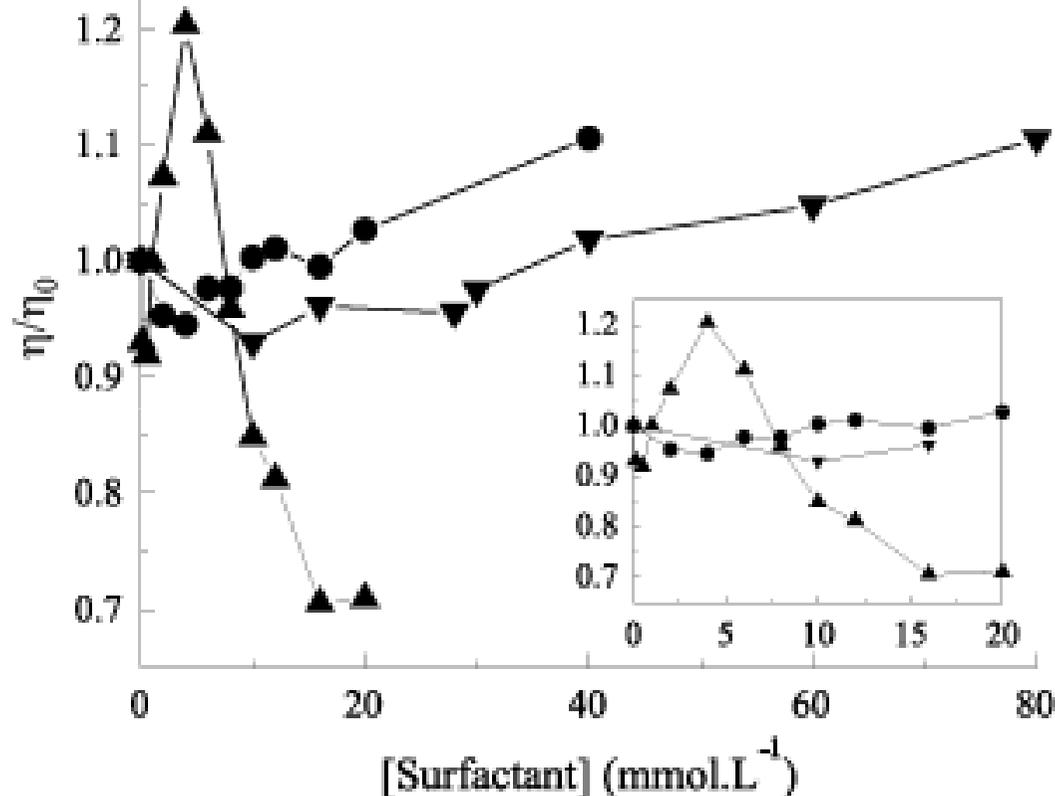
Scheme 1

*Studies on Anionic Surfactant Structure in the Aggregation with (Hydroxypropyl)cellulose*  
Ricardo M. de Martins, Carolina A. Silva, Cristiane Becker, Dimitrios Samios, Clara I. D. Bica, Marcelo Christoff

## Agent de texture

Dérivés cellulosiques neutres LCST : HPC

Exemple de comportement de ce polymère avec les tensioactifs

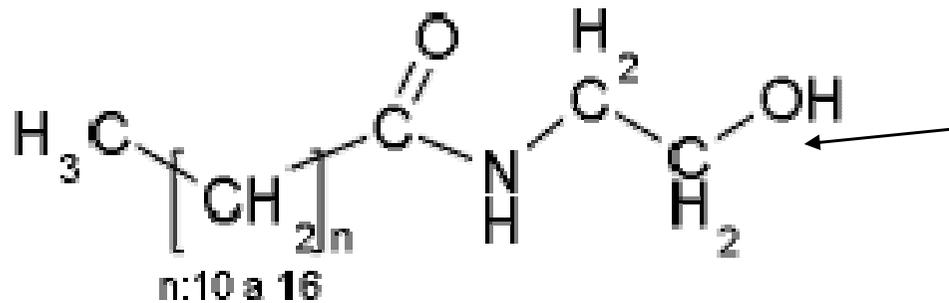


Même type de comportement avec les tensioactifs que HMHEC.

La réponse dépend beaucoup de la balance HLB du tensioactif

Figure 3. Relative viscosity,  $\eta_{rel} = \eta/\eta_0$  of 0.5% w/v HPC as a function of surfactant concentration SDS ( $\blacktriangle$ ), DC ( $\bullet$ ); and CS ( $\blacktriangledown$ ). NaCl  $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$  at 298 K. Insert: the same data at short range surfactant concentration up to  $20 \text{ mmol.L}^{-1}$

## Agent de texture



### Famille des alcool amide (fatty amide)

MEA	mono ethanol amide
DEA	di ethanol amide
TEA	Tri ethanol amide

*Les fournisseurs luttent contre le taux d'amine libres*

Cocamide DEA

**DEAC® 85 (Clariant)**

Coconut fatty acid diethanolamide. Super lubricant agent

Cocamide MEA et Linoleamide DEA

**Jeemide® CME et Jeemide® 15 W** (Jeen International Corporation)

Used in foam boosters, thickeners and viscosity builders for shampoos, bubble baths

Sels de tensioactif anionique et de cation divalent (polycomplexes)

Magnesium-PEG-3 Cocamide Sulfate

**Hydriosul® AMG.30 (Hydrrior AG)**

## Agent de texture

### Bétaines (tensioactifs amphotériques)

Cocoyl dimethyl betaine

Genagen® B 1566 (Clariant)

Co-surfactant bonne viscosité et biocompatibilité notamment en combinaison  
Avec les surfactants anioniques

Cocamidopropyl Betaine, Glyceryl Laurate.

Antil® HS 60 (Goldschmidt)

Rhéofluidifiant, Thixotrope

Bon stabilisateur de mousses.

Tend à cristalliser en dessous de 15°C.

Chauffer à 35°C pour homogénéiser

## Agent de texture

### Tensioactifs neutres ethoxylés : LCST

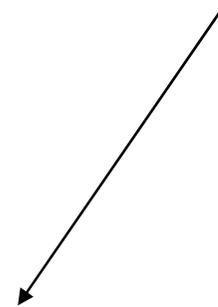
Ethoxylated fatty alcohol (laureth-2)

Arlypon® F-T(Cognis)

Bon agent viscosifiant - en interaction avec d'autres surfactants et du sel NaCl  
Similaire aux fatty acid alkanolamides mais Nitrogen-free

- pH (1% in water): 5.5 - 8.0
- Molecular weight: 300 g/mol
- Density @ 70°C: 0.875 - 0.880 g/cm<sup>3</sup>
- **Cloud point: 12.5 - 14**
- Ethylene oxide content: < 1 ppm
- Water content: < 1 %

LCST : épaississant  
renforcé en présence de sel.  
On joue alors sur la balance HLB



*Les agents*  
*de conservation*

*Antimicrobiens*  
*Et anti-oxydants*

## Agents conservateurs (preservatives agents)

"ce qui fait le poison, c'est la dose"  
*Paracelse*

*Selon l'application (alimentaires/cosmétiques), certains agents sont autorisés ou non ou bien les doses journalières admissibles (DJA varient)*

Les agents conservateurs luttent contre

- le développement de micro-organismes (bactéries / champignons) :  
antiseptiques  
concerne les phases aqueuses
  - Famille des formaldéhydes (interdits ou limités)
  - Famille des Parabens
  - Famille des éthers de glycol  
(phenoxyethanol et ethoxydiglycol)
  - Famille des halogénés
- l'oxydation des corps gras (rancissement)  
concerne les phases huiles  
Famille BHT, EDTA...

## Agents conservateurs (en cosmétique)

### Les antiseptiques

On trouve des agents conservateurs dans beaucoup de formulations  
Mais le contrôle est d'autant plus important que

- 1- le cosmétique est destinée à être conservé longtemps (crèmes, maquillage...)
- 2- que la phase dispersante est aqueuse

Source de contamination amenée principalement par le consommateur.

*une crème a tout ce qu'il faut pour plaire aux germes, bactéries et autres champignons.*

*Du gras, de l'eau, et la chaleur de la salle de bains, un vrai paradis du microbe*

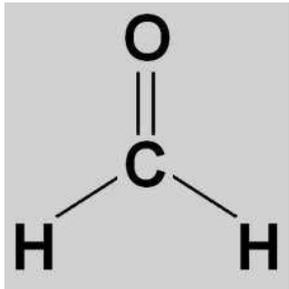
Les cosmétiques sont conçus en général pour une durée de conservation de 3 ans dans le monde entier, c'est-à-dire pour des conditions climatiques, sociales et culturelles très diverses.

## Agents conservateurs (en cosmétique)

### Les antiseptiques : formaldéhyde et libérateurs de formaldéhyde

*Formol, Formalin, Formic aldehyde, Paraform, Methanal, Methyl aldehyde, Methylene oxide, Oxymethylene, Oxomethane.*

[www.ineris.fr/index.php?module=doc&action=getFile&id=160](http://www.ineris.fr/index.php?module=doc&action=getFile&id=160)



conservateur à présent, remplacé dans bon nombre de formulations.

**Toxique et Cancérigène, fort allergène (classe A selon le DIMDI).**

directive cosmétique : "Tous les produits finis contenant du formaldéhyde ou des substances (...) libérant du formaldéhyde doivent reprendre obligatoirement sur l'étiquetage la mention «contient du formaldéhyde» si la concentration en formaldéhyde dans le produit fini dépasse 0,05 %."

*En tant que conservateur, le Formaldéhyde est interdit dans les aérosols, et sa concentration ne doit pas dépasser 0,2% sauf pour les produits pour hygiène buccale : 0,1%.*

*Cependant, dans les produit pour durcir les ongles, sa concentration est autorisée jusqu'à 5%.*

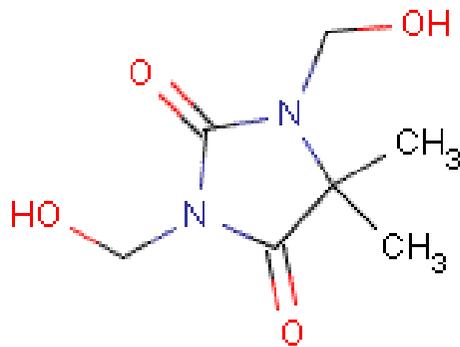
## Agents conservateurs (en cosmétique)

### Les antiseptiques : formaldéhyde et libérateurs de formaldéhyde

Exemple de conservateurs libérateurs de FAD

DMDM ( ou DiMethylol DiMethyl) Hydantoïne

Concentration maximale autorisée en tant que conservateur : 0,6%



Substance allergène reconnue,  
à pouvoir allergisant modéré.  
conservateur à libération de formaldéhyde

présent dans 12 Shampooing / 31  
présent dans 6 Gel Douche / 17  
présent dans 2 Gel Coiffant / 4  
présent dans 2 Savon liquide / 14  
présent dans 1 Après-shampooing / 9

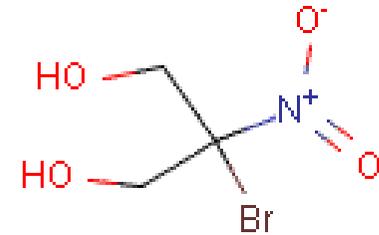
Liste 'le flacon'

## Agents conservateurs (en cosmétique)

### Les antiseptiques : formaldéhyde et libérateurs de formaldéhyde

Exemple de conservateurs libérateurs de FAD

**Bromo-2 Nitro-2 Propanediol 1,3**



Conservateur controversé, car il peut émettre des nitrites qui à leur tour, en présence d'autres ingrédients (amines ou amides), pourraient former des nitrosamines.

La concentration maximale permise : 0,1 %.  
libérateur de Formaldéhyde + composé bromé.

présent dans 5 Savon liquide / 14

présent dans 2 Lingettes / 5

présent dans 1 Gel Douche / 17

présent dans 1 Lotion de soin / 5

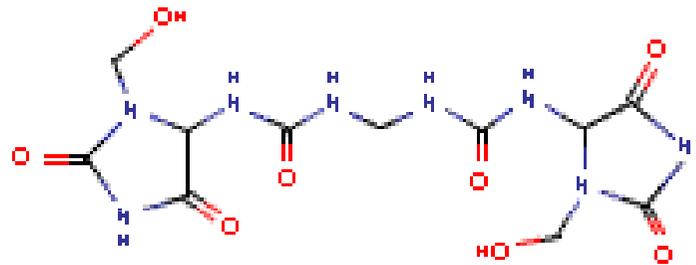
Liste 'le flacon'

## Agents conservateurs (en cosmétique)

### Les antiseptiques : formaldéhyde et libérateurs de formaldéhyde

Exemple de conservateurs libérateurs de FAD

#### Imidazolidinyl Urea (Germall® 115)



(citons aussi le Diazolidinyl Urea)

Ce conservateur à large spectre est actif contre les bactéries (Gram positif et négatif) et les champignons.

C'est un allergène reconnu, à fort pouvoir allergisant.  
C'est aussi un libérateur de Formaldéhyde

Concentration maximale autorisée (Eur) en tant que conservateur : 0,6%

## Agents conservateurs (en cosmétique)

### Les antiseptiques : formaldéhyde et libérateurs de formaldéhyde

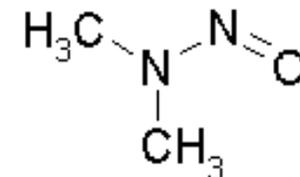
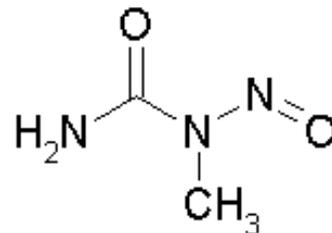
#### Nitroamines

La présence de TEA, triéthanolamine, combinée avec celle d'un libérateur de formaldéhyde, diazolidinyl urea ou imidazolidinyl urea, est susceptible de déclencher la formation de nitrosamines.

Ces derniers peuvent passer la barrière de la peau et sont des cancérigènes reconnus.

Si on peut à la rigueur admettre la présence de ces substances dans les produits rincés comme les gels douche, leur présence dans les crèmes est plus sujet à polémique : la crème restant longtemps en contact de la peau, elle a tout loisir de pénétrer dans l'organisme.

Exemple de nitrosamine



## Agents conservateurs (en cosmétique)

### Les antiseptiques : Parabens

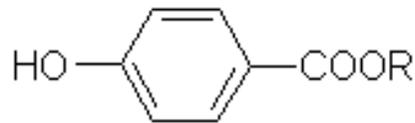
Les Parabens ou Parabènes (PARAoxyBENzoates) sont des conservateurs couramment utilisés dans les cosmétiques.

Certains aussi utilisés pour l'industrie alimentaire (additifs E214 à E219).  
Actifs contre un large spectre de bactéries et de champignons.

Fabriqués à partir de l'acide benzoïque

Souvent dilués dans un solvant : le phénoxyétanol (lui-même un conservateur.)

légèrement allergènes (réactions cutanées)



R: CH <sub>3</sub>	Methyl para-hydroxybenzoate
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Ethyl para-hydroxybenzoate
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Propyl para-hydroxybenzoate
CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Isopropyl para-hydroxybenzoate
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Butyl para-hydroxybenzoate

### Restrictions:

Ces limites s'élèvent à 0,4% pour chacun des parabens,

le total de tous les parabens d'un même produit ne pouvant dépassé 0,8% (calculé en masse d'ester).

## Agents conservateurs (en cosmétique)

### Les antiseptiques : Parabens

Controverses quant à leur utilisation

- Apparus pour remplacer d'autres conservateurs comme les formaldéhydes, jugés dangereux, et dont l'usage est aujourd'hui restreint (sauf vernis à ongles).
- Suspectés d'être cancérigène (vrai pour le rat à haute dose mais pas avéré pour l'homme)
- 'Métabolisés' chez l'homme (se retrouve dans l'organisme!)
- Faible activité oestrogénique avérée

*« le méthylparaben et l'éthylparaben ne posent pas trop de problèmes, mais les autres en revanche, comme le butylparaben ou l'isobutylparaben, sont de plus en plus déconseillés.*

*Il y a deux effets à craindre : d'abord une sensibilisation allergique à ces produits, et puis ce que craignent aussi certains scientifiques, ce sont des effets oestrogéniques, c'est-à-dire sur le système hormonal. »*

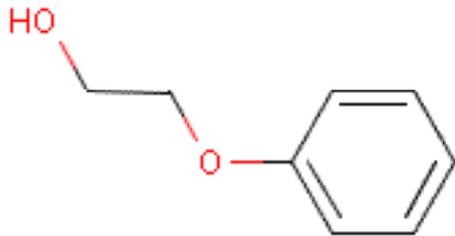
*Marie-France Corre,  
directrice des tests à la revue française « UFC - Que Choisir »*

## Agents conservateurs (en cosmétique)

### Les antiseptiques : Éthers de Glycol

#### Phénoxy éthanol

Concentration maximale autorisée en tant que conservateur : 1,0%



Ce conservateur de la famille des éthers de glycol sert aussi souvent de solvant pour d'autres conservateurs, en particulier pour les Parabens.

Son noyau benzénique lui confère également des propriétés parfumantes

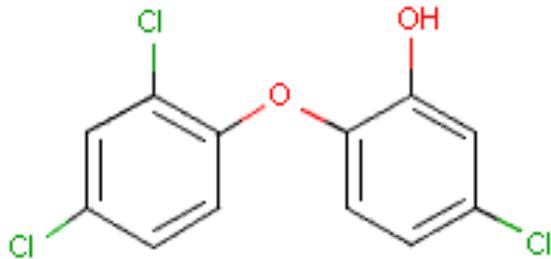
fortement allergène  
et nocif sur le plan  
-neurologique,  
- endocrinien,  
-hématologique

---

Citons aussi l'éthoxy diglycol et le butoxyethanol  
[afssaps.sante.fr/pdf/5/vigi16.pdf](https://afssaps.sante.fr/pdf/5/vigi16.pdf) (cosmétovigilances)

## Agents conservateurs (en cosmétique)

### Les antiseptiques : composés halogénés



### Triclosan

Composé chloré Antibactérien à large spectre.

Soupçonné de rendre  
les bactéries résistantes aux antibiotiques.

Perturbateur endocrinien.

Accumulation des dérivés halogénés dans  
l'organisme

Déconseillé dans les produits pour le visage.

## Agents conservateurs (en cosmétique)

### Les anti-oxydants

Substances ajoutées aux produits cosmétiques pour

- inhiber les réactions développées par l'oxygène et
- empêcher de ce fait l'oxydation et le rancissement.

Les antioxydants empêchent ou ralentissent la formation (sous l'effet de l'oxygène, du soleil ou de la pollution) de radicaux libres qui causent

- des dommages à la peau
- le rancissement des huiles insaturées.

Parmi **les antioxydants naturels**, on retrouve beaucoup de vitamines (A, C, E,...), des acides aminés (Lysine, Histine,...) et des enzymes ou co-enzymes (Ubiquinone,...).

**Les antioxydant synthétiques** les plus fréquents (et les plus controversés) sont le BHA et le BHT.

## Agents conservateurs (en cosmétique)

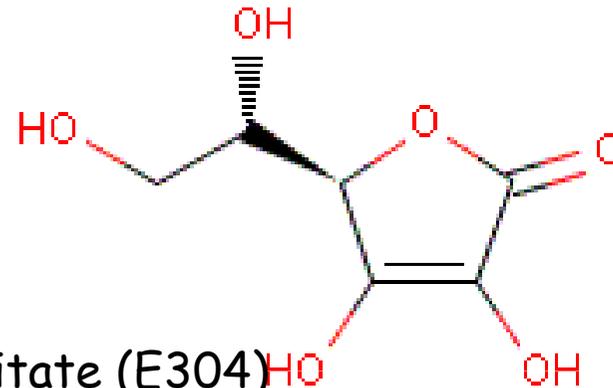
### Les anti-oxydants naturels : Vitamines

#### Acide ascorbique ou vitamine C

antioxydant naturel qui stimulerait la production de collagène.

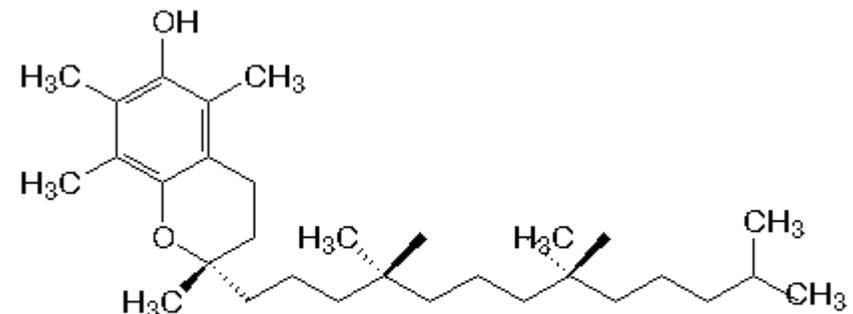
On en trouve donc dans les anti-rides.  
Mais elle peut aussi irriter la peau.

Moins stable que l'ascorbyl palmitate (E304)  
Ester dérivé de l'Acide Ascorbique, soluble dans la phase huileuse.



#### Tocopherol (Vitamine E)

Liposoluble,  
Ne résiste pas à des températures élevées  
(qui peuvent apparaître durant le processus de fabrication du produit), contrairement au BHA et BHT.



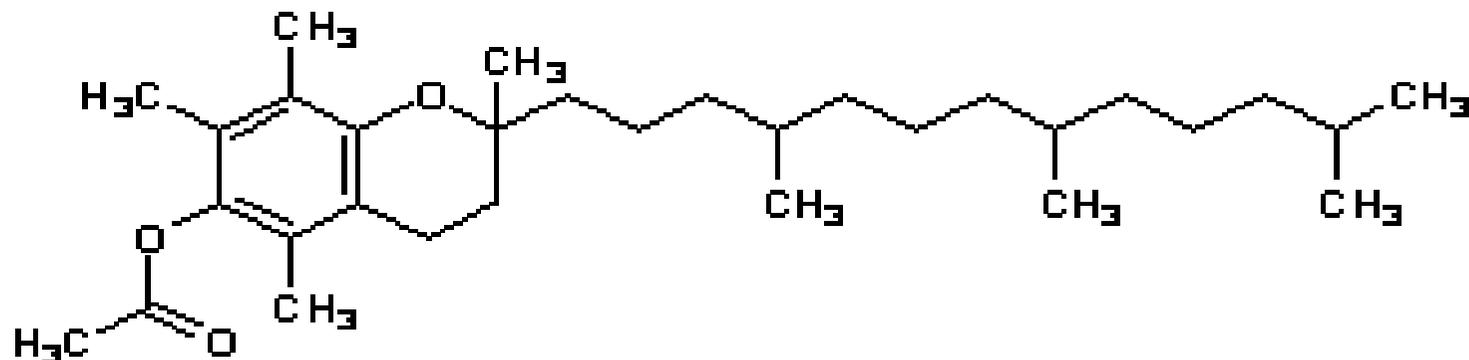
Vitamin E ( $\alpha$ -tocopherol)

Voir aussi [Tocopheryl Acetate](#) (le plus utilisé) et [Tocopheryl Linoleate](#).

## Agents conservateurs

### Les anti-oxydants naturels : Vitamines

Tocopheryl Acetate ou acétate de vitamine E (le plus utilisé)

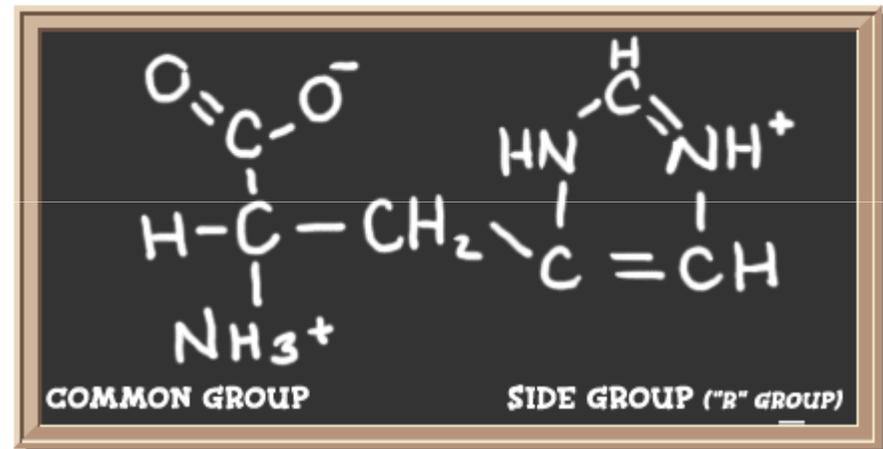
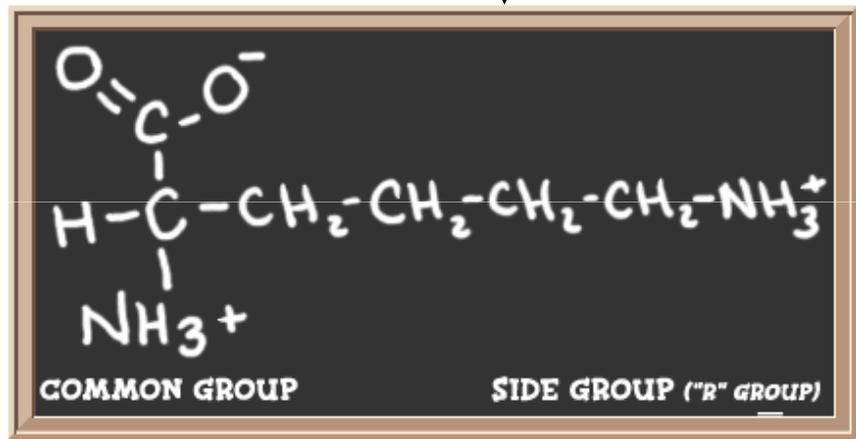


2,5,7,8-Tetramethyl-2-(4,8,12-trimethyltridecyl)chroman-6-yl acetate

## Agents conservateurs

### Les anti-oxydants naturels : les dérivés d'acides aminés

Lysine Hydrochloride et Histidine Hydrochloride



(2S)-2,6-Diaminohexanoic acid monohydrochloride

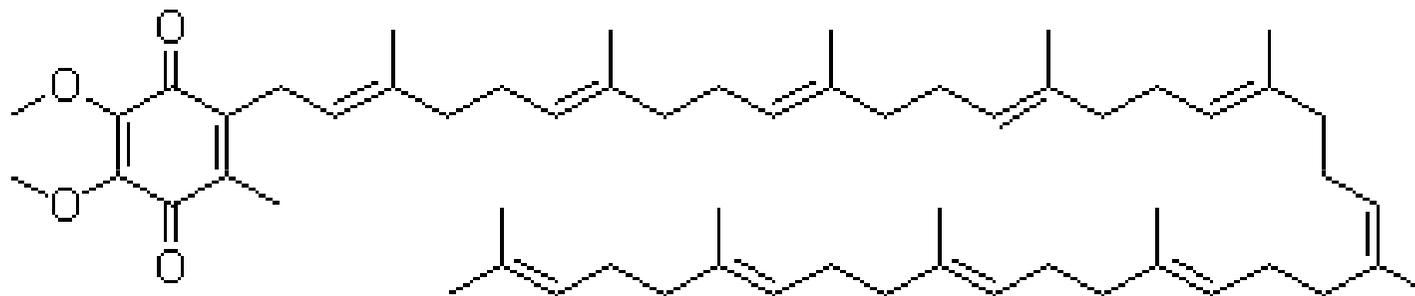


## Agents conservateurs

### Les anti-oxydants naturels : co-enzyme

#### Ubiquinone (co-enzyme Q10)

Antioxydant naturel des cellules qui agit en synergie avec la vitamine E.  
Aurait un effet contre les rides.



Proche parente de la vitamine K par sa structure chimique, la coenzyme Q10 (CoQ10) est aussi un antioxydant, c'est-à-dire qu'elle protège l'organisme des dommages causés par les radicaux libres (stress oxydatif).

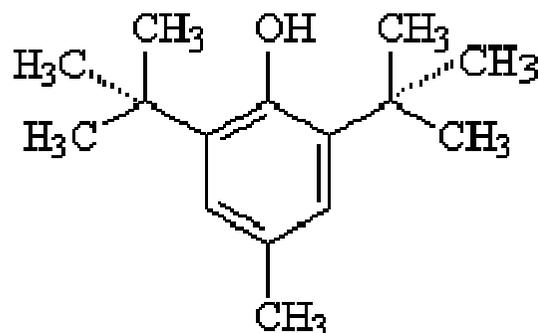
*Présente dans les tissus de tous les organes qui jouent un rôle dans le système immunitaire (foie, reins et la prostate).*

*D'où son autre nom d'« ubiquinone » (qui a la même étymologie que le mot « ubiquité », qui veut dire « omniprésence »).*

## Agents conservateurs

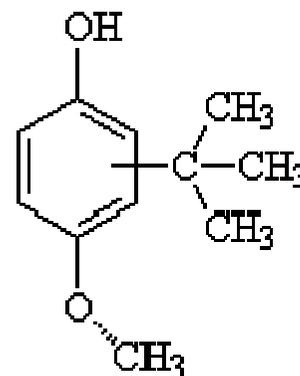
### Les anti-oxydants synthétique : BHT et BHA

ButylHydroxyToluene (BHT) et ButylHydroxyAnisole (BHA)



BHT  
butylated hydroxytoluene

2001 A.M. Helmenafine  
Licensed to About, Inc.



BHA  
butylate d hydroxyanisole

2001 A.M. Helmenafine  
Licensed to About, Inc.

- O<sub>2</sub> réagit préférentiellement avec BHT et BHA qu'avec les corps gras insaturés
- BHT et BHA sont liposolubles

## Agents conservateurs

### Les anti-oxydants synthétique : BHT et BHA

Les BHT sont les plus utilisés

- Controversé.
- Résiste aux hautes températures qui peuvent se produire durant la fabrication du produit, contrairement à certains antioxydants naturels comme la vitamine E.
- Aussi utilisé dans l'industrie agro-alimentaire.  
Il serait métabolisé en cas d'ingestion et est donc soupçonné d'être toxique.
- Contaminants possibles : cendres sulfuriques, arsenic, métaux lourds.

présent avec l'ingrédient [Parfum \(Fragrance\)](#) dans [30 produits](#) / 33

présent avec l'ingrédient [Aqua \(Water\)](#) dans [24 produits](#) / 33

présent avec l'ingrédient [Glycerin](#) dans [19 produits](#) / 33

présent avec l'ingrédient [Linalool\(Eur\)](#) dans [12 produits](#) / 33

présent avec l'ingrédient [Limonene\(Eur\)](#) dans [11 produits](#) / 33

liste 'le flacon'

*Les agents  
de chélation*

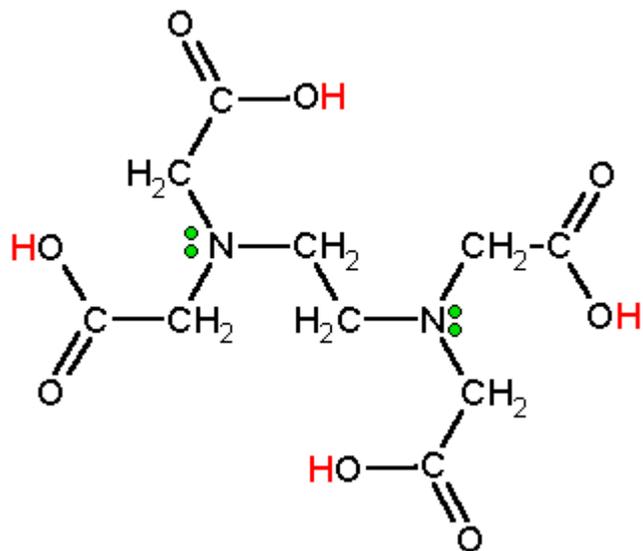
## Agent de chélation

Substances ajoutées aux produits cosmétiques pour réagir et former des complexes avec les ions métalliques susceptibles d'affecter la stabilité et/ou l'aspect des cosmétiques.

### -Dérivés de EDTA

EDTA signifie Ethylene Diamine Tetra Acetate (ou Acetic acid). Réagit avec les sels de sodium de calcium et de magnésium trouvés dans les eaux "dures" et forme un composé beaucoup plus soluble.

Voir aussi [Disodium EDTA](#), [Trisodium EDTA](#) et [Calcium Disodium EDTA](#).



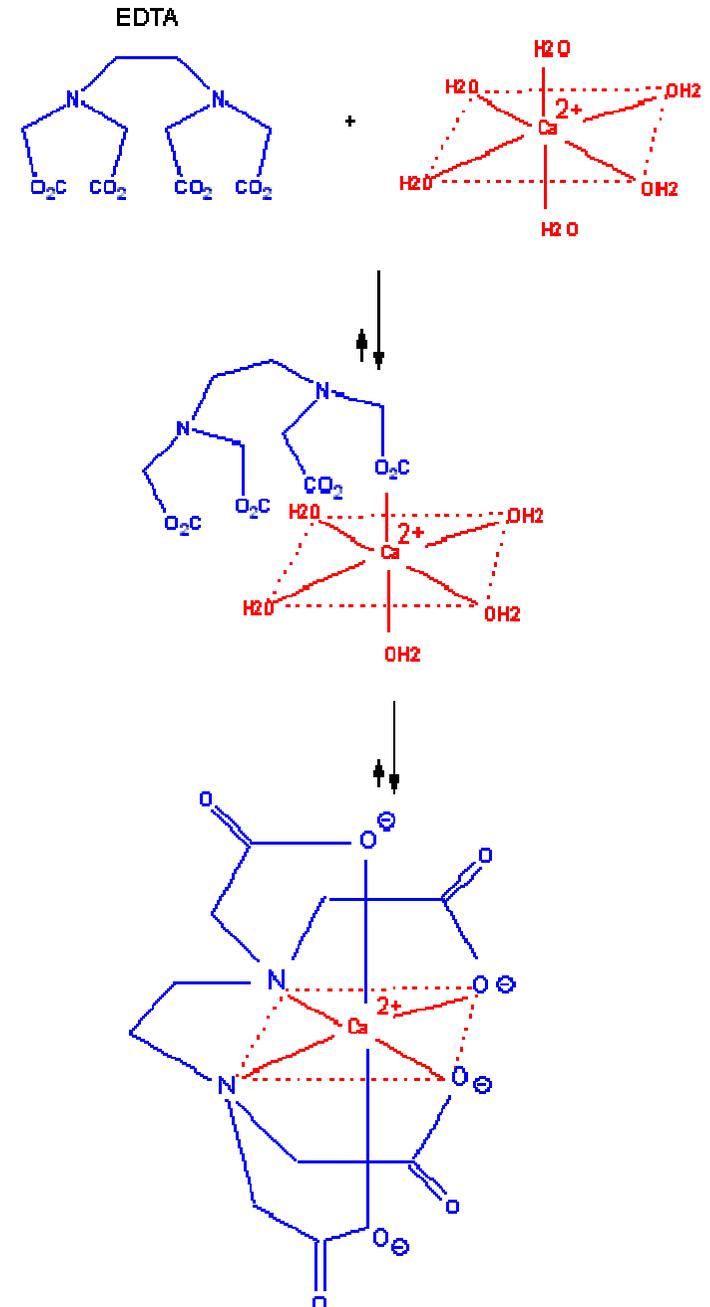
# Agent de chélation

## Mécanisme d'action de l'EDTA Par chélation

présent dans 12 Shampooing / 31  
présent dans 8 Savon liquide / 14  
présent dans 7 Gel Douche / 17  
présent dans 7 Crème de soin / 30  
présent dans 2 Lotion de soin / 5

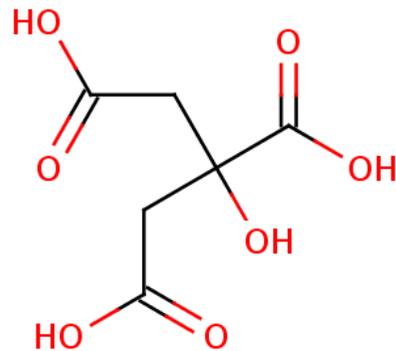
présent avec l'ingrédient  
Aqua (Water) dans 45 produits / 45  
Parfum (Fragrance) dans 41 produits / 45  
Glycerin dans 25 produits / 45  
Sodium Chloride dans 24 produits / 45  
Citric Acid dans 22 produits / 45

Listes 'le flacon'

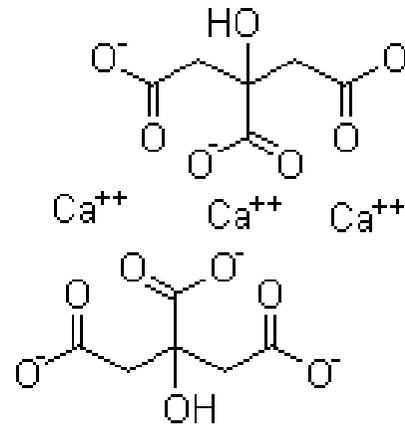


## Agent de chélation

Le citrate de sodium



Acide citrique



Tricalcium citrate

présent dans 6 Shampooing / 31  
présent dans 2 Savon liquide / 14  
présent dans 2 Crème de soin / 30  
présent dans 2 Lingettes / 5  
présent dans 2 Bain Moussant / 4

présent avec l'ingrédient  
Parfum (Fragrance) dans 15 produits / 15  
Aqua (Water) dans 15 produits / 15  
Sodium Benzoate(Eur) dans 9 produits / 15  
Sodium Chloride dans 9 produits / 15

Listes 'le flacon'

---

On peut citer aussi les phosphates

## Quelques formulations types

### Maquillage Rouge à lèvres

Chauffer A  
à 85°C jusqu'à  
homogénéité.

Mélanger B  
Avec un petit peu d'huile  
de castor pour former  
une pâte.

Ajouter les pigment à A  
et mélanger jusqu'à  
homogénéité

Refroidir à 65-60°C,  
ajouter C et D

Couler la formule dans le  
stick (moule).

Phase	INCI Name	Quantity (%)
A	Caprylyl Trimethicone	1.50
A	Castor Oil	ad. 100
A	Polyisobutene	5.00
A	Diisostearyl Malate	4.00
A	Octyldodecanol	8.00
A	PEG-8 Beeswax	5.00
A	Lanolin	4.00
A	Stearyl Dimethicone	2.00
A	C24-28 Alkyl Dimethicone	2.00
A	Cetylpalmitate	3.00
A	Carnauba Wax	4.50
A	Polyethylene	4.50
A	Microcrystalline Wax	4.50
B	Pearlescent Pigments	15.00
B	Iron Oxide; Castor Oil	2.00
B	D&C Red 6 (CI 15850); Castor Oil	3.00
B	D&C Red 7 Calcium Lake (CI 15850); Castor Oil	2.50
C	BHT	0.10
C	Propylparaben	0.10
D	Caprylyl Methicone	1.50
D	Fragrances, Flavors	q.s.

## Quelques formulations types

---

### Shampoings

Phase	INCI Name	Quantity (%)
A	Water	78.07
A	Ammonium Lauryl Sulfate, 30%	10.0
A	Ammonium Lauryl Ether Sulfate, 60%	5.0
A	Cocamidopropyl Betaine	2.0
A	Cocamide DEA	1.5
A	Citric acid (Adjust pH to skin mild 6-7)	0.08
A	Ammonium Sulfate (Build viscosity)	0.35
A	Sodium Citrate (Build viscosity)	3.0
A	Dye & Fragrance	q.s.

Mix in order listed.

## Quelques formulations types

---

### Gel coiffant

If a stronger hold is desired, increase the concentration of component B. The concentration of component C will also need to be increased, although not proportionately.

Phase	INCI Name	Quantity (%)
A	Deionized Water	86.74
B	Vinyl Caprolactum/VP/ Dimethylaminoethyl Methacrylate Copolymer	5.00
C	Aminomethyl Propanol	0.20
D	Glyceryl Polymethacrylate; Propylene Glycol;PVM/MA Copolymer	1.00
E	Acrylates Copolymer	1.00
F	Deionized Water	4.50
F	Imidazolidinyl Urea	0.50
G	Fragrance	0.03
G	Polysorbate 80	0.03

Disperse B into the larger portion of water. Add C and mix until clear.

Add D and mix for a few minutes before adding E.

Premix phase F and add to the gel. Premix phase G and add to the gel