

CHAPITRE 6

FORMULATION D'UNE CREME SOLAIRE

Ce chapitre traite du choix de la nature et des proportions de matières premières. Il s'agit d'obtenir une émulsion la moins instable possible et de permettre l'absorption d'une partie du rayonnement ultraviolet, tout en assurant des qualités sensorielles qui favoriseront l'application du produit par le consommateur.

L'essentiel

Émulsions

Une émulsion est un milieu dispersé où la phase dispersante et la phase dispersée sont deux liquides non miscibles.

Les tensioactifs peuvent être utilisés comme émulsifiants. Pour les tensioactifs non-ioniques, le paramètre *HLB* (Hydrophile Lipophile Balance) est défini, selon Griffin, à partir des masses molaires des parties polaire M_p et apolaire M_a :

$$HLB = 20 \times \frac{M_p}{M_p + M_a}$$

Un corps gras, pour donner une émulsion la moins instable possible, doit être mis en présence d'un mélange de tensioactifs caractérisé par un *HLB* particulier, le *HLB* requis.

Une émulsion H/E est constituée de domaines de phase grasse dans une phase aqueuse ; une émulsion E/H est constituée de domaines de phase aqueuse dans une phase grasse.

Les mécanismes déstabilisant une émulsion sont la floculation (favorisée par la force ionique), la coalescence ou rupture de l'interface entre gouttelettes, le crémage (émulsion H/E) ou la sédimentation (émulsion (E/H), le mûrissement d'Ostwald (favorisé par la solubilité partielle de la phase dispersée dans la phase dispersante et l'inhomogénéité en taille des gouttelettes).

L'énergie de l'interface entre les phases dispersée et dispersante est :

$$E = \gamma \times S$$

où γ est la tension interfaciale (en $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$) et S l'aire de l'interface en m^2 .

Absorption UV

Pour les ondes UV A (responsables du vieillissement de la peau) :

UV A-I : $\lambda > 340 \text{ nm}$ UV A-II : $315 < \lambda < 340 \text{ nm}$

Pour les ondes UV B : $280 < \lambda < 315 \text{ nm}$

L'indice *SPF* (Sun Protection Factor) est défini à partir de la Dose Erythémateuse Minimale, ou énergie surfacique minimale pour qu'apparaisse un érythème¹, après 24 h. L'indice compare cette dose sans protection, DEM_{np} , et après application sur la peau d'un produit protecteur, avec $2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, DEM_p : $SPF = \frac{DEM_p}{DEM_{np}}$

Le pourcentage d'énergie filtrée par le produit est : $100 \times \left(1 - \frac{1}{SPF}\right)$.

1. Première étude de la crème

Le laboratoire d'une entreprise développe une nouvelle formule de crème solaire. Une des formules commercialisées précédemment, Sun Care SPF 20, contient des matières premières appartenant à la famille des silicones, peu biodégradables et un absorbeur UV, l'octinoxate, dont l'impact sur le blanchiment des coraux a été mis en évidence. La nouvelle formule, Thalasun SPF 20, doit appartenir à une gamme écorespectueuse pour laquelle le service marketing a défini comme cible des clients sensibles à la limitation des effets indésirables sur la peau tout comme à la préservation des ressources marines.

Les émoullissants sont des corps gras qui ont pour fonction d'assouplir la peau. Leur étalement est plus ou moins rapide et leur nature influence la texture de la crème.

Le tableau suivant comprend des éléments du cahier des charges :

| | <i>Fonctions</i> | <i>Spécifications</i> |
|-------------------------|----------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Performances techniques | Protection contre l'érythème et les risques cancérogènes | À déterminer |
| | Protection contre le vieillissement de la peau et les risques cancérogènes | À déterminer |
| | | À déterminer |

¹ L'érythème solaire est la manifestation d'une réaction inflammatoire sous forme de rougeur.

| | <i>Fonctions</i> | <i>Spécifications</i> |
|--------------------------|------------------|-------------------------------------------|
| Contraintes consommateur | Toucher non gras | À déterminer |
| | Etalement facile | Comportement rhéofluidifiant ² |

Tableau 1

1.1. Étude du cahier des charges

La formule Sun Care SPF 20 contient trois absorbeurs UV organiques. En complément de l'indice *SPF*, d'autres grandeurs caractérisent un produit de protection solaire.

L'indice de protection UV A, noté *UVA-PF* (UVA Protection Factor) est défini de manière analogue au *SPF* : c'est le rapport des doses minimales de rayonnement UVA pour obtenir le brunissement de la peau, mesurées avec ou sans le produit de protection. Les UVA pénètrent plus que les UVB jusqu'au derme. S'ils sont moins responsables de l'apparition d'érythème que ces derniers, ils provoquent néanmoins une perte d'élasticité et un vieillissement de la peau.

La longueur d'onde critique λ_c est la limite qui coupe le spectre d'absorption de la façon suivante : l'aire sous la courbe entre 280 nm et λ_c est égale à 90 % de l'aire sous la courbe totale entre 280 et 400 nm, comme cela est illustré sur la *figure 1*. Plus elle est élevée, plus l'absorption est présente dans les UV A. Les valeurs des longueurs d'onde critiques de divers absorbeurs sont recensées dans le *tableau 2* et leurs spectres d'absorption pour une concentration massique de 10 mg.L⁻¹ sont donnés sur la *figure 2*.

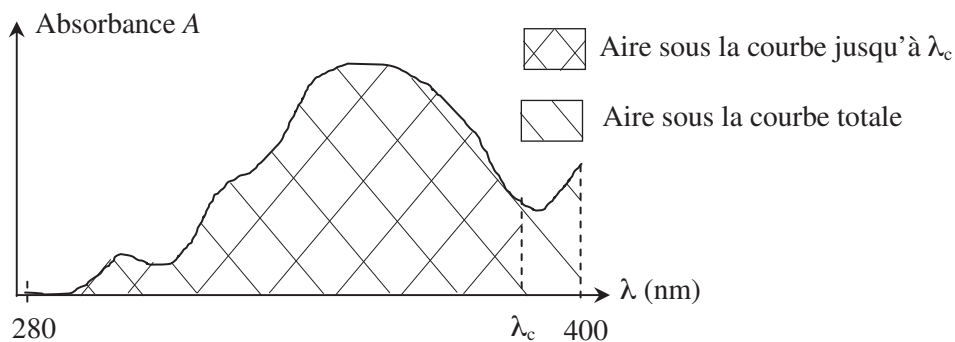


Figure 1.

² Consulter les rappels de rhéologie p.139.

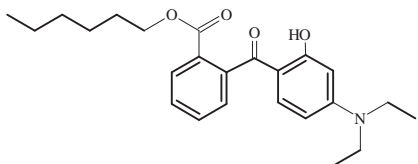
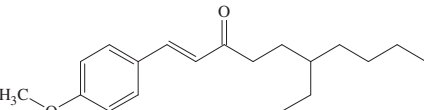
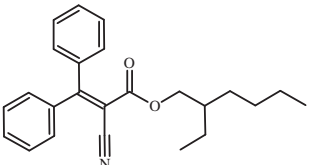
| Nom INCI | Structure de l'absorbeur | λ_c / nm |
|---------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| Diethylamino Hydroxybenzoyl Hexyl Benzoate (ou DHHB) |  | 379 |
| Ethylhexyl Methoxycinnamate (ou octinoxate) |  | 337 |
| Octocrylene |  | 354 |
| Oxyde de zinc nano | ZnO | 377 |

Tableau 2.

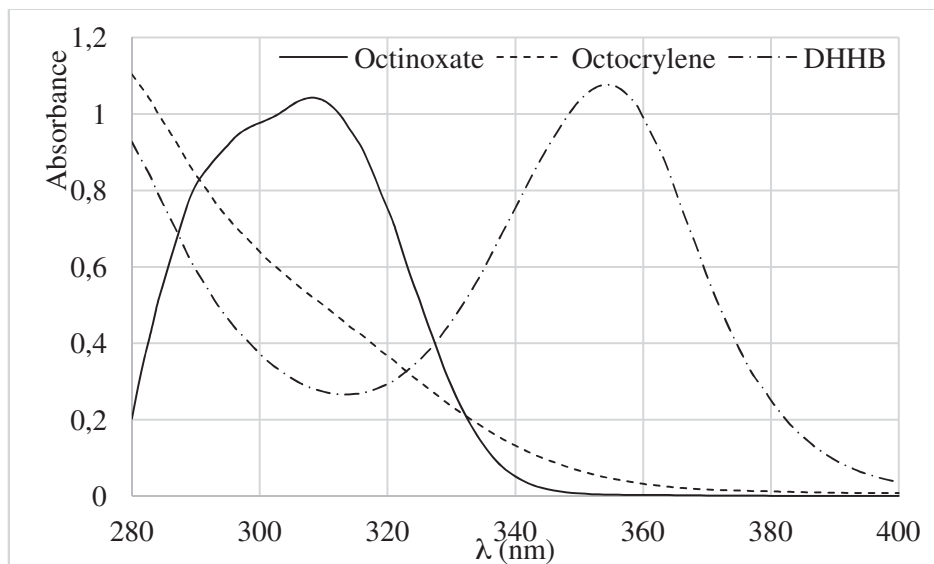


Figure 2.

Q1. Faire correspondre aux fonctions du cahier des charges du *tableau 1* les spécifications du tableau suivant :

| | | | |
|-----------------------------------|------------|--------------------------|--------------------------|
| Longueur d'onde critique : 370 nm | $SPF = 20$ | Nature des émoullissants | $UVA-PF = \frac{SPF}{2}$ |
|-----------------------------------|------------|--------------------------|--------------------------|

Tableau 3.

- Q2. Sélectionner les absorbeurs UV organiques du *tableau 2*.
- Q3. Justifier l'usage du DHHB en précisant quelle spécification du cahier des charges il permet d'optimiser.
- Q4. Quelle est la proportion de rayonnement solaire absorbé si $SPF = 20$?

1.2. Analyse d'un mélange d'absorbeurs UV

1.2.1. Préparation de l'analyse

L'entreprise utilise pour cette formule une matière première, Broaduvabs, constituée d'un mélange des trois absorbeurs organiques. La *figure 3* donne un extrait de sa fiche technique.


| Technical Data Sheet | |  Slunchem | |
|---------------------------------------------------------------|-------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| Broaduvabs | | | |
| <i>A. Product Description</i> | | | |
| Optimized UV A, UV B and UV C absorbers for Suncare products. | | | |
| <i>B. Legislation</i> | | | |
| INCI | CAS | EINECS | Percentage by mass, wt% |
| Octocrylene | 5466-77-3 | 226-775-7 | 35 ± 1 % |
| Diethylamino Hydroxybenzoyl Hexyl Benzoate | 302776-68-7 | 443-860-6 | 34 ± 1 % |
| Ethylhexyl Methoxycinnamate | 6197-30-4 | 228-250-8 | 31 ± 1 % |
| <i>C. Chemical and physical data</i> | | | |
| Appearance : Liquid | | Oils solubility : soluble | |
| Colour : Pale Yellow | | Flash point : > 110°C | |

Figure 3.

Le laboratoire de contrôle qualité est chargé d'effectuer une analyse par CLHP en vue de préciser les pourcentages massiques des absorbeurs dans ce mélange. L'analyse est conduite avec comme éluant un mélange d'eau et d'acétonitrile. Le mélange Broaduvabs est traité selon les consignes suivantes :

- une masse $m = 150,0$ mg est dissoute dans une fiole jaugée de volume $V = 100$ mL contenant de l'acétonitrile,

- la solution est diluée cent fois pour obtenir une solution, notée S_2 , de volume $V_2 = 50$ mL.

Des solutions de référence préparées avec les absorbeurs purs issus du fournisseur Slunchem seront analysées dans les mêmes conditions, en réalisant une gamme d'étalonnage pour chaque absorbeur.

- Q5. * Déterminer l'ordre de grandeur de la concentration massique maximale de la gamme d'étalonnage, pour chaque absorbeur.

La solution étalon primaire de chaque absorbeur est préparée en dissolvant une masse m_a dans une fiole jaugée de 100 mL contenant de l'acétonitrile. Cette solution est ensuite diluée avec de l'acétonitrile, *qsp* 50 mL.

| | DHHB | Octocrylène | Octinoxate |
|------------|-------|-------------|------------|
| m_a / mg | 109,6 | 108,9 | 120,7 |

Tableau 4.

- Q6. Calculer les concentrations de chaque solution étalon primaire et proposer un choix de matériel pour la dilution de cette solution.

Avant de préparer toute la gamme d'étalonnage, il est nécessaire de préciser les conditions de l'analyse. Dans un premier temps, deux éluants composés d'eau et d'acétonitrile en proportions différentes ont été utilisés pour séparer les trois constituants de la solution S_2 du mélange. Les chromatogrammes correspondant à chaque proportion sont représentés *figure 4*. Ils ont été obtenus avec un appareil PerkinElmer Series 200 (logiciel Azur). Les autres caractéristiques sont rassemblées dans le *tableau 5*.

| Colonne | Longueur de colonne / mm | Diamètre / mm | Epaisseur du film / μm |
|-------------------|--------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------|
| Phase inverse C18 | 150 | 4,6 | 5 |
| | Volume injecté / μL | Débit / $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ | Longueur d'onde de détection / nm |
| | 20 | 1,0 | 210 |

Tableau 5.

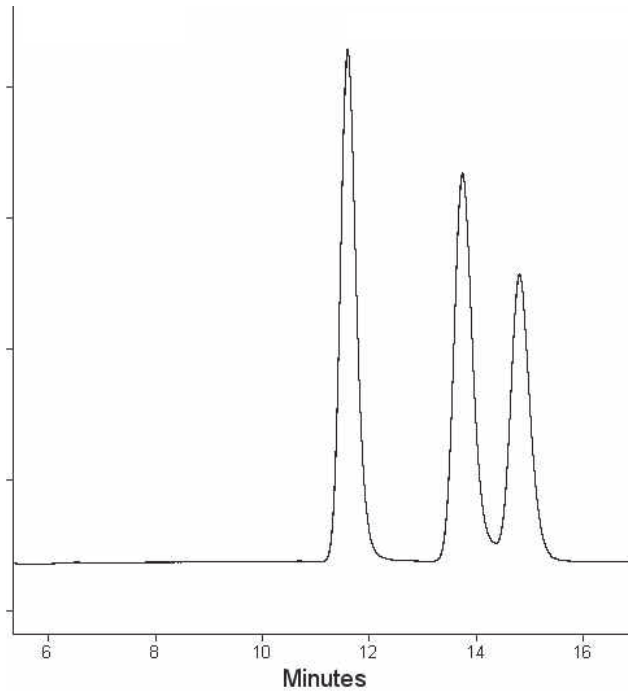


Figure 4 (a) 20 % d'eau, 80 % d'acétonitrile

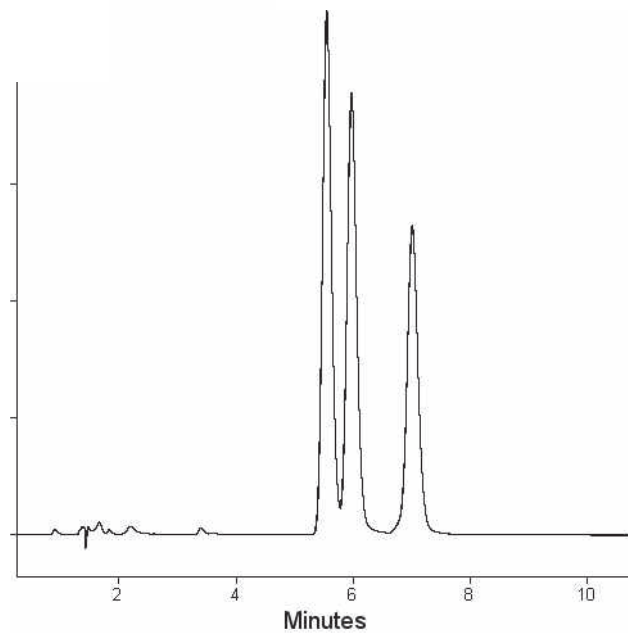


Figure 4 (b) 10 % d'eau, 90 % d'acétonitrile

L'analyse des chromatogrammes donne les temps de rétention suivants, pour chaque composition d'éluant :

| Absorbeur | Temps de rétention / min | | Concentration massique / mg.L ⁻¹ |
|-------------|--------------------------|--------------------|------------------------------------------------|
| | Pour 10 % d'eau | Pour 20 % d'eau | |
| DHHB | 5,55 | 11,59 | 10,96 |
| Octocrylène | 5,98 | 13,75 | 12,07 |
| Octinoxate | 7,02 | 14,81 | 10,89 |

Tableau 6.

- Q7. Quelle est l'influence du pourcentage d'acétonitrile sur les temps de rétention ?
- Q8. Quelles proportions du mélanges eau-acétonitrile peuvent être proposées afin d'optimiser la séparation des pics ?

1.2.2. Utilisation de gammes d'étalonnage

Les pourcentages d'eau et d'acétonitrile choisis à la question 8 sont utilisés dans la suite de l'étude. Lors de la validation de la méthode, la linéarité a été vérifiée entre l'aire et la concentration de l'absorbeur. Pour chaque solution étalon, préparée avec un volume prélevé V_i de solution étalon primaire et diluée avec l'acétonitrile, qsp 50 mL, l'aire du pic est déterminée. Les résultats sont rassemblés dans le *tableau 7*.

| Solution | Blanc | Étalon i | | | | |
|---------------------------------|-------|------------|--------|--------|--------|---------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| $V_i / \mu\text{L}$ | 0 | 100 | 200 | 300 | 400 | 500 |
| Aire ³ (DHHB) | 0 | 244,85 | 491,47 | 736,61 | 998,22 | 1250,4 |
| Aire ³ (octocrylène) | 0 | 214,37 | 426,81 | 653,62 | 867,11 | 1086,63 |
| Aire ³ (octinoxate) | 0 | 173,37 | 346,05 | 531,83 | 700,21 | 854,12 |

Tableau 7.

³ Unité des aires : mV·min.