

FIG. 1. Caractéristiques d'une dispersion.

TABLEAU I. L'ESSENTIEL SUR LES PRINCIPAUX TYPES DE DISPERSIONS.			
Types de dispersions	État des phases		Exemples
	Phase dispersante	Phase dispersée	
Émulsions	Liquide	Liquide	Crèmes
Suspensions	Liquide	Solide	Fonds de teint
Aérosols	Gaz	Liquide	Laques capillaires Déodorants pulsés
	Gaz	Solide	Shampoings secs pulsés
Mousses	Liquide	Gaz	Mousses à raser
	Solide	Gaz	Mousses latex Mousses silicone

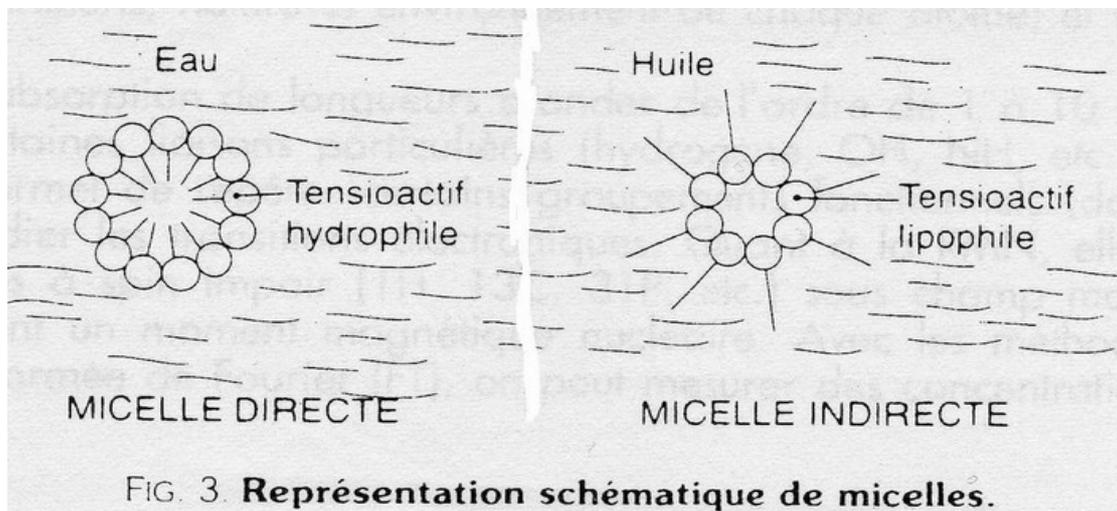


FIG. 3. Représentation schématique de micelles.

Fiche Pédagogique

Analyse d'un produit cosmétique

1 - Préparation d'une molécule active en cosmétologie

Toute substance est *extraite* d'un mélange naturel ou *synthétisée* par voie multistade. Il faut d'abord la purifier. Elle est soumise à une *analyse chromatographique*. Ce type d'analyse utilise des colonnes (supports et phases stationnaires constitués de silice greffée placés dans des colonnes capillaires) dans lesquelles diffuse la substance, mélangée à d'autres, que l'on cherche à isoler. Cette technique se réalise en phase vapeur (technique GC : chromatographie en phase gazeuse) ou en phase liquide sous pression (technique HPLC : chromatographie liquide haute performance). On utilise aussi la chromatographie GPC sur gel perméable qui utilise des phases stationnaires de polymères à porosité définie et agit par exclusion sélective de tailles. Dans ce cas, à l'inverse de la GC ou de la HPLC, les plus grosses molécules sont éluées les premières. Ces techniques permettent de s'assurer d'un degré de pureté qui peut atteindre 10^{-2} à 10^{-4} .

2 - Identification de la molécule

On procède ensuite à l'identification de la masse moléculaire de la substance étudiée avec une extrême précision à l'aide d'un *spectromètre de masse*, qui permet en outre de détecter des teneurs relatives en substances inférieures à 10^{-10} .

Sa structure moléculaire est identifiée par *spectrométrie infrarouge (IR)*, *ultraviolet (UV)* ou de résonance *magnétique nucléaire (RMN)* : ces techniques permettent de reconnaître la molécule dans sa constitution chimique (groupes fonctionnels et leurs répartitions, nature et environnement de chaque atome) et stéréochimie (constitution spatiale tridimensionnelle).

L'IR est une méthode basée sur l'absorption de longueurs d'ondes de l'ordre de 1 à 10 μm : elle permet l'étude des liaisons interatomiques et certaines liaisons particulières (hydrogène, OH, NH, etc.); l'UV (absorption des radiations de 200 à 400 nm) permet de repérer certains groupements fonctionnels (doubles liaisons, cétones, cycles benzéniques, etc.) et d'étudier les transitions électroniques. Quant à la RMN, elle est basée sur les fréquences de résonance des atomes à spin impair (^1H , ^{13}C , ^{31}P , etc.) sous champ magnétique : elle localise dans la molécule les atomes ayant un moment magnétique nucléaire. Avec les méthodes d'accumulation des spectres et l'utilisation de la transformée de Fourier (FT), on peut mesurer des concentrations très faibles des éléments ou fonctions considérés.

3 - Caractérisation de la formulation

Les formulations sont caractérisées à l'aide des méthodes de la physicochimie, c'est-à-dire par détermination des formes et des tailles des agrégats en fonction des lois de la stabilité de leurs associations. Les déterminations précises de tailles et de formes des objets submicroniques sont réalisées par microscopie optique, microscopie électronique ou par étude aux rayons X (RX). Ces techniques offrent des images d'objets de taille inférieure à 10 nm (trois techniques récentes de microscopie nonométrique permettent même d'appréhender l'échelle atomique, et ce même sur de la matière vivante). Ce sont ces techniques complémentaires qui ont permis de caractériser aussi bien la morphologie du cheveu, de la peau ou de l'ongle que celle des assemblages moléculaires utilisés en cosmétique.

La *microscopie optique* nécessite une lumière polarisée (lumière produite dans un plan

oscillatoire unique). L'œil humain ne distingue pas la lumière polarisée de la lumière naturelle; en revanche, le microscope peut le faire par l'intermédiaire du polariseur et de l'analyseur qui sont des filtres particuliers composés d'innombrables petits cristaux submicroniques orientés sur une pellicule transparente selon une technologie spécifique (petites particules de calcite ou de spath appelées Nicol). Dans le domaine visible (longueur d'onde = 400-750 nm), un phénomène de biréfringence apparaît lorsque le faisceau traverse des milieux géométriquement organisés appelés cristaux liquides ainsi dénommés car ils possèdent la fluidité du liquide, mais l'organisation du solide, de géométrie fine et définie (lamelle, hexagone, cube pour les plus simples).

Lorsqu'un faisceau d'électrons d'énergie élevée (10 à 30 keV) frappe une cible, une partie des électrons est absorbée, une autre réfléchi et la cible excitée émet des rayonnements divers qui nous renseignent sur la structure fine du milieu traversé. En pratique, on opère surtout par *microscopie électronique à transmission* (MET) : l'objet placé au-delà du plan focal d'une lentille est irradié par un faisceau d'électrons émis par un filament de tungstène. Le faisceau préalablement focalisé par des condensateurs entre en interférence avec l'échantillon : on obtient ainsi une image de diffraction de l'objet.

Une autre technique, celle de la *diffraction des RX*, est particulièrement intéressante pour l'analyse des milieux organisés. Les mesures d'espacement de raies émises après exposition plus ou moins prolongée aux rayons X conduisent à la structure du milieu. Elles permettent aussi de calculer les paramètres de structure des cristaux liquides (les colloïdes) et de prédire ainsi les propriétés des molécules mises en oeuvre.

Pour les macromolécules en solution (polymères) et leurs agrégats, on fait appel à des techniques de *diffusion de la lumière* émise par un faisceau laser (DDL), voire même, plus récemment, par un faisceau de neutrons. Déjà en 1935, Putzey et Brosteaux se servaient de la lumière diffusée par les solutions pour déterminer la masse moléculaire des protéines globulaires. Les lois de Debye permirent ensuite de définir la forme et la taille des molécules dissoutes et donc les formes d'interactions. Ces techniques permettent de visualiser des objets dont la taille est comprise entre 2 et 2 000 nm.

Fiche n°2

La micellisation

1 - Définition

Les composés à caractère *amphiphile* (possédant une double affinité pour l'eau et l'huile) sont constitués d'une tête polaire (affinité pour l'eau) et d'un corps hydrocarboné (affinité pour les lipides). Ils se rassemblent au-delà d'une certaine concentration, appelée concentration micellaire critique (CMC), en *micelles* (assemblages globulaires du tensioactif (TA) qui apparaissent lorsque l'interface eau/huile est saturée en TA) (fig. 1). Pour la tête polaire, on trouve par exemple la fonction carboxylate COO^- ou sulfate OSO_3^- si elle est anionique et un ammonium quaternaire NR_4^+ si elle est cationique; pour le corps hydrocarboné, on a généralement $(\text{CH}_2)_n - \text{CH}_3$ avec $n = 11$ à 17 ; ou un hydrocarbure polycyclique (cholestane).

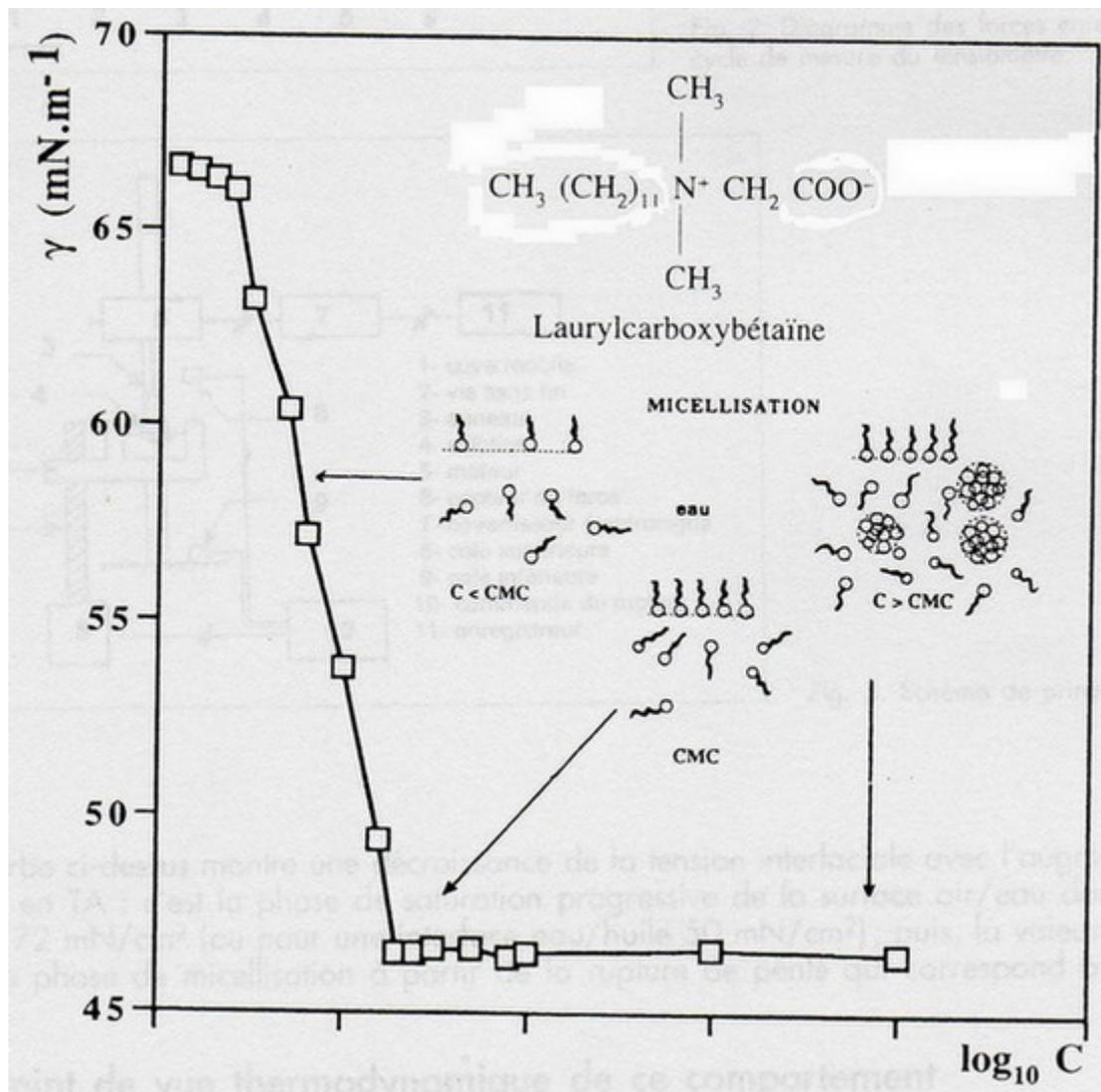


Fig. 1: Concentration micellaire critique (CMC) d'un tensioactif par tensiométrie $\gamma = f(\log_{10}C)$

Les micelles sont dites directes si les têtes polaires sont orientées vers l'extérieur et inverses dans le cas contraire. Ces micelles sont des agrégats généralement sphériques contenant plusieurs centaines d'unités moléculaires. Mais les micelles

peuvent prendre d'autres formes (cylindre, vésicule flexible, lamelles) qui dépendent non seulement de la nature de la tête polaire, de la longueur de la chaîne lipidique, mais aussi du caractère plus ou moins ionique de l'eau (présence ou non, par exemple, d'ions Ca^{2+}).

La mise en évidence et la caractérisation des micelles dans l'eau s'obtiennent en suivant l'évolution de la tension interfaciale d'un tensioactif (TA) en fonction de sa concentration (fig. 2, 3).

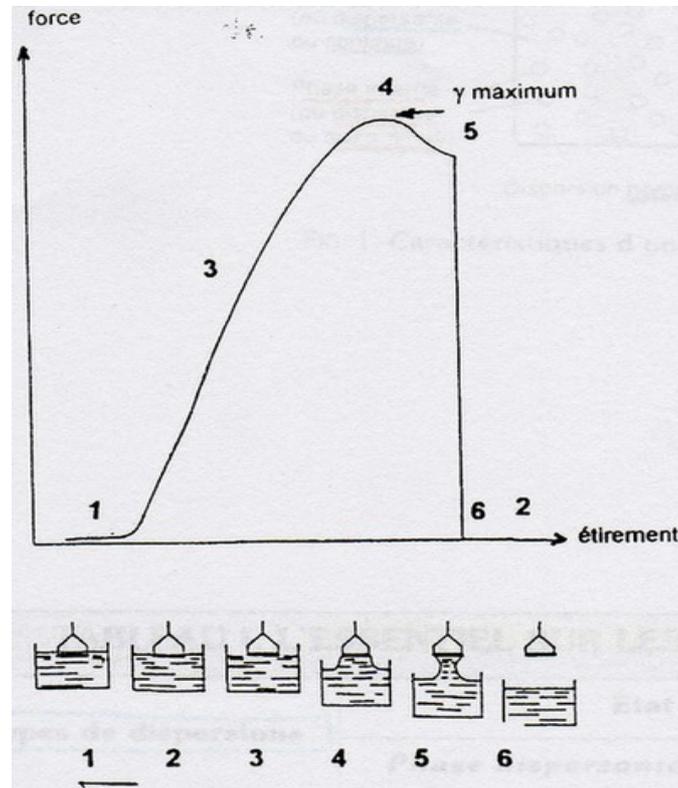


Fig. 2: Diagramme des forces enregistrées en fonction de l'étirement et cycle de mesures du tensiomètre.

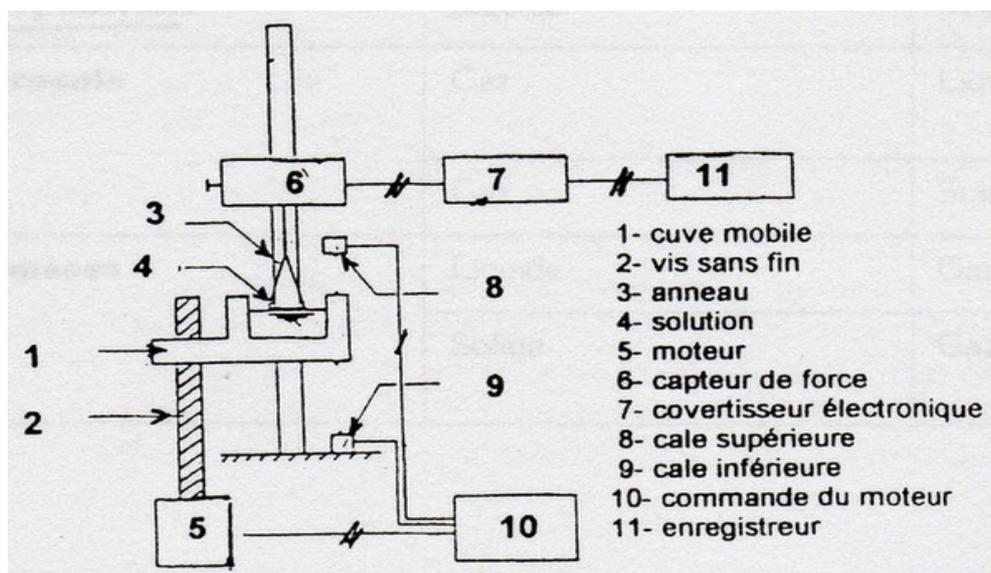


Fig. 3: Schéma de principe d'un tensiomètre Lauda.

La courbe ci-dessus montre une décroissance de la tension interfaciale avec l'augmentation régulière de la concentration en TA : c'est la phase de saturation progressive de la surface air/eau dont la tension interfaciale initiale est de 72 mN/cm^2

(ou pour une interface eau/huile 50 mN/cm²) ; puis, la valeur devient absolument constante : c'est la phase de micellisation à partir de la rupture de pente qui correspond à la CMC.

2 - Point de vue thermodynamique de ce comportement

$$\Delta G = R T \log (CMC) \quad (fig. 4)$$

On définit une énergie libre de micellisation qui correspond au transfert des molécules de TA de la phase aqueuse à la micelle. Ce terme contient des informations qui concernent les interactions hydrophobes (négatives et attractives) et les interactions des dipôles (positives et répulsives).

L'énergie nécessaire pour dissoudre une chaîne hydrocarbonée dans l'eau est négative (- 2,4 kJ par groupement CH₂ et - 3,6 kJ pour le groupement CH₃).

A l'inverse, des forces attractives d'origine entropique appelées forces de Van der Waals rassemblent les chaînes hydrocarbonées lipophiles.

Il faut souligner que ce système est labile (les molécules assemblées s'échangent rapidement avec celles isolées du milieu isotrope) mais stable et en parfait équilibre avec le milieu, ce qui se traduit par des échanges rapides de molécules isolées avec celles composant l'assemblage micellaire.