
Cours d'Huiles et Industrie Cosmétique

CHIKHOUNE Amirouche

**Université de Bejaia – FSNV
Département des Sciences Alimentaires**

Cours destiné aux étudiants de Master 2 :
Sciences Alimentaires : Industrie des Corps Gras
Assuré depuis le 1^{er} semestre de l'année
universitaire : 2011 - 2012

Important : La compréhension de ce cours nécessite des pré-requis en biochimie, chimie organique et biologie cellulaire.

Fiche descriptive du cours

Enseignant : CHIKHOUNE Amirouche (chikhouneamirouche@univ-bejaia.dz)

Domaine : Sciences de la Nature et de la Vie

Filière : Sciences Biologiques

Intitulé du cours : Huiles et industrie cosmétique

Public ciblé : Etudiants Master 2 en Sciences Alimentaires. Option : Industrie des Corps Gras

Démarche pédagogique : Expositive et active

Méthodes pédagogiques : Affirmatives, interrogatives

Techniques pédagogiques : Exposé et sortie.

Durée (VHG) : 20 Heures

Semestre : 1 de l'année universitaire

Mise à jour : 2016

Objectifs du cours

L'étudiant est censé avoir acquis, après le succès à cette matière, les compétences suivantes :

1. Acquérir et approfondir les connaissances sur les corps gras en adéquation avec les besoins de l'industrie.
2. Illustrer leurs propriétés et leurs applications dans les secteurs non alimentaires.
3. Identifier les caractéristiques des émulsions mises en œuvre dans ce secteur.
4. Connaître les problématiques de formulation des crèmes de soins.
5. Connaître les propriétés et les fonctionnalités des huiles et des corps gras ou de leurs composants utilisées en cosmétique.
6. Connaître les problématiques de formulation et de caractérisation des produits de maquillage.

Table des matières

Chapitre I : Généralités sur la formulation des huiles dans les produits cosmétiques

1.	Bref historique de la cosmétologie	8
2.	Etymologie du mot cosmétique	8
3.	Définition d'un produit cosmétique.....	8
4.	Approche réglementaire : <i>Catégories de produits</i>	9
5.	Étiquetage des produits cosmétiques	10
6.	Ingrédients cosmétiques.....	11
6.1.	Composition générale d'un produit cosmétique	11
6.2.	Types d'ingrédients autorisés	13
7.	Corps gras appliqués en cosmétique : nature, constituants utilisés	14
7.1.	Consommation de corps gras dans l'industrie cosmétique.....	14
7.2.	Quelques corps gras répertoriés comme matière active	14
7.3.	Dérivés de corps gras utilisés en cosmétique	14
7.4.	Usages des corps gras dans l'industrie cosmétique	15
8.	Contraintes d'utilisation des corps gras en cosmétiques	15
8.1.	Contraintes techniques	15
8.2.	Contraintes réglementaires en cosmétique	16

Chapitre II : Etude des émulsions et leurs applications au domaine cosmétique

1.	Généralités	18
1.1.	Définition.....	18
1.2.	Composition	18
1.3.	Les types d'émulsions	19
1.4.	Déstabilisation des Emulsions.....	21
1.5.	Les Emulsifiants	22
2.	Les Tensioactifs	23
2.1.	Description	23
2.2.	Classification	24
2.3.	Propriétés.....	24
2.4.	Synthèse des tensioactifs	25
3.	La formulation des émulsions.....	26
3.1.	Définition.....	26
3.2.	Types de formules	26
3.3.	Procédés d'émulsifications	27
4.	Les émulsions de Pickering	28
4.1.	Description	28
4.2.	Préparation.....	29
4.3.	Applications.....	29

Chapitre III : Application cosmétique des lipides polaires

1. Rappels	31
2. Les lipides complexes.....	31
2.1. Les glycérophospholipides	32
2.2. Les glycéroglycolipides.....	32
2.3. Les sphingolipides	32
3. Applications des lipides polaires	33
3.1. Applications des phospholipides	33
3.2. Propriétés physiologiques des lécithines	35
3.3. Aspects sécuritaires	35
4. Les Liposomes	35
4.1. Caractéristiques générales	35
4.2. Lipides des liposomes conventionnels	36
4.3. Formulation des liposomes.....	36
4.4. Applications.....	40

Chapitre IV : Les actifs lipidiques : Les insaponifiables végétaux

1. Définition de matière insaponifiable	42
2. Teneurs en matières insaponifiables.....	42
3. Rôles des insaponifiables.....	43
4. Principales familles chimiques de constituants des matières insaponifiables	43
5. Exemples de matières insaponifiables	43
5.1. Les Stérols	43
5.2. Tocophérols.....	46
5.3. Le Squalène	46
5.4. Caroténoïdes.....	47

Chapitre V : Les produits de maquillage

1. Les catégories de produits cosmétiques.....	50
2. Le rouge à lèvres.....	50
2.1. Définition.....	50
2.2. Qualités requises.....	50
2.3. Composition	51
2.4. Types de rouges à lèvres.....	52
2.5. Formulation et fabrication classiques d'un rouge à lèvres	52
3. Les Fonds de Teint	53
3.1. Définition.....	53
3.2. Qualités requises.....	53
3.3. Composition	54
3.4. Catégories	55
4. Les vernis à ongles	55

4.1.	Définition.....	55
4.2.	Composition	55
4.3.	Caractéristiques techniques	55

Chapitre VI : Description des huiles, beurres et cires d'intérêt cosmétique

1.	Les Huiles	58
1.1.	Les huiles végétales.....	58
1.2.	Les huiles minérales	60
2.	Les cires.....	61
2.1.	Définition.....	61
2.2.	Propriétés des cires	61
2.3.	Origine et nature des cires	61
3.	Les beurres.....	64
3.1.	Définition.....	64
3.2.	Types de beurres.....	64
	Références bibliographiques.....	66

Chapitre I : Généralités sur la formulation des huiles dans les produits cosmétiques

- 1. Bref historique de la cosmétologie**
- 2. Etymologie du mot cosmétique**
- 3. Définition d'un produit cosmétique**
- 4. Approche réglementaire**
- 5. Étiquetage des produits cosmétiques**
- 6. Ingrédients cosmétiques**
- 7. Corps gras appliqués en cosmétique**
- 8 . Contraintes d'utilisation des corps gras en cosmétiques**

Chapitre I : Généralités sur la formulation des huiles dans les produits cosmétiques

1. Bref historique de la cosmétologie

La cosmétique est présente dans les civilisations anciennes. Dès la haute Egypte on retrouve des traces de cosmétique, en particulier dans les fioles accompagnant le mobilier funéraire. Au musée du Caire un vase appartenant au Pharaon Aménophis (- 1400 environ) contenait du kohol. Si le kohol est connu depuis la haute Egypte, l'utilisation de l'huile d'amande douce est depuis l'antiquité été utilisée par les Romains.

L'invention du savon semble remonter à 3000 ans en Syrie où de l'huile d'olive était mélangée avec de la « soude végétale » c'est-à-dire des cendres obtenues après combustion de Salicornes ou de Soudes (*Salsola*).

2. Etymologie du mot cosmétique

Le mot cosmétique vient du grec *kosmêtikos*, de kosmos qui désigne la beauté, l'ordre, l'ornement, la parure, la belle apparence. Un mot qui, dans l'Antiquité grecque, ne s'appliquait pas qu'au ciel, mais servait à évoquer la beauté et l'ordre d'une armée prête à la bataille, et qui pouvait donc impressionner l'ennemi.

3. Définition d'un produit cosmétique

Un produit cosmétique est « *une substance ou une préparation destinée à être mise en contact avec les diverses parties superficielles du corps humain (l'épiderme, les systèmes pileux et capillaires, les ongles, les lèvres et les organes génitaux externes) ou avec les dents et la muqueuse buccale en vue, exclusivement ou principalement, de les nettoyer, de les parfumer, d'en modifier l'aspect et/ou de corriger les odeurs corporelles et/ou de les protéger ou de les maintenir en bon état.* » (Directive du Conseil des Communautés Européennes 76/768/CEE du conseil du 27/07/76).

Le produit cosmétique n'est pas considéré comme un médicament car il ne vise pas le traitement d'une pathologie. Toutefois, certains produits cosmétiques spécifiques sont prescrits par des dermatologues en vue d'obtenir une amélioration de la santé de la peau ou des muqueuses.

4. Approche réglementaire : Catégories de produits

Selon la réglementation Algérienne (décret exécutif N° 10-114 du 18 Avril 2010), la liste des catégories des produits cosmétiques et d'hygiène corporelle sont résumés comme suit :

1. Crèmes, émulsions, lotions, gels et huiles pour la peau (mains, visage, pieds).
2. Masques de beauté.
3. Fonds de teint (liquides, pâtes, poudres).
4. Poudres pour maquillage, poudres à appliquer après le bain, poudres pour l'hygiène corporelle et autres poudres.
5. Savons de toilette, savons déodorants et autres savons.
6. Parfums, eaux de toilette et eaux de Cologne.
7. Préparations pour le bain et la douche (sels, mousses, huiles, gel et autres préparations).
8. Dépilatoires.
9. Déodorants et antisudoraux.
10. Produits de soins capillaires.
11. Teintures capillaires et décolorants.
12. Produits pour l'ondulation, le défrisage et la fixation.
13. Produits de mise en plis.
14. Produits de nettoyage (lotions, poudres, shampooings).
15. Produits d'entretien pour la chevelure (lotions, crèmes, huiles).
16. Produits de coiffage (lotions, laques, brillantines).
17. Produits pour le rasage (savons, mousses, lotions et autres produits).
18. Produits de maquillage et démaquillage du visage et des yeux.
19. Produits pour soins dentaires et buccaux.
20. Produits pour les soins et le maquillage des ongles.
21. Produits pour les soins intimes externes.
22. Produits solaires.
23. Produits de bronzage sans soleil.
24. Produits permettant de blanchir la peau.
25. Produits antirides.
26. Couches bébés et adulte.
27. Serviettes et tampons hygiéniques.
28. Lingettes et serviettes pour démaquiller.
29. Mouchoirs en papiers parfumés ou tout article similaire imbibés.

Contrairement aux médicaments qui doivent disposer d'une Autorisation de Mise sur le Marché (AMM) avant d'être autorisés à la vente, les cosmétiques ne sont pas soumis à cette obligation. Les textes demandent en revanche aux fabricants l'absence de nocivité pour la santé et de garantir que leurs produits répondent aux exigences législatives réglementaires. En outre, les fabricants doivent constituer un dossier technique et le tenir à disposition des autorités de contrôle.

5. Étiquetage des produits cosmétiques

Le récipient et l'emballage d'un produit cosmétique doit comporter les indications suivantes :

1. Le nom ou la raison sociale et la ou les adresses du fabricant ou du responsable de la mise sur le marché.
2. Le contenu nominal au moment du conditionnement, indiqué en masse ou en volume, sauf pour les emballages contenant moins de 5 grammes ou moins de 5 millilitres et pour les échantillons gratuits et les unidoses. Cette mention permet de comparer les prix.
3. La date de durabilité minimale (date de péremption avant ouverture). La date de durabilité minimale est annoncée par la mention : "A utiliser de préférence avant fin", suivie soit de la date elle-même, soit de l'indication de l'endroit de l'étiquetage où elle figure.
4. Sur l'emballage, un symbole représente un pot de crème ouvert avec la lettre M suivie d'un nombre. Par exemple, M 18 signifie : à utiliser dans les 18 mois qui suivent l'ouverture. NB : Pour les cosmétiques entamés voici quelques règles à suivre : les crèmes et les fonds de teint se conservent 6 mois à 1 an après ouverture, le mascara moins de 6 mois, le rouge à lèvres, 1 à 2 ans, les poudres, blush et fards à paupières, plusieurs années.
5. Le numéro de lot de fabrication ou la référence permettant l'identification de la fabrication en cas d'impossibilité pratique due aux dimensions réduites du produit cosmétique, une telle mention peut ne figurer que sur l'emballage.
6. Les précautions particulières d'emploi.
7. Les fonctions du produit.
8. La liste complète des ingrédients dans l'ordre décroissant de leur importance pondérale. Les ingrédients qui représentent plus de 1% du produit sont listés dans l'ordre décroissant de leur masse (ceux qui pèsent le plus lourd en premier). Ensuite, les ingrédients qui représentent moins de 1% du produit peuvent être mentionnés dans le désordre en bas de la liste. En pratique, les 3 ou 4 premiers ingrédients de la liste sont les plus importants.

6. Ingrédients cosmétiques

Tous les composants (naturels ou synthétiques) d'une formulation cosmétologique sont répertoriés et forment une liste d'ingrédients autorisés ; c'est la « liste positive » (L+). Il y a donc une liste négative comprenant les ingrédients interdits aux préparations (présence de molécules thérapeutiques ou molécules à effet toxique).

6.1. Composition générale d'un produit cosmétique

Tout comme les médicaments, on peut se référer à l'étiquette du produit. Un cosmétique est constitué d'un excipient (supérieur à 90%), d'adjuvants et éventuellement de principes actifs (différent du principe actif thérapeutique).

a) Excipient

C'est un mélange homogène ou hétérogène, composé d'une ou plusieurs phases (huiles, eau, alcool). Il assure les fonctions suivantes :

- ✓ Il donne sa forme au produit.
- ✓ Il détermine son mode d'emploi.
- ✓ Il permet de véhiculer les principes actifs.

Exemple d'excipients

Type du produit cosmétique	Nature de l'excipient utilisé
- Crème	Emulsion (huile + eau)
- Lotion	Solvant
- Vernis à ongles	Résine

b) Principes actifs (PA)

Ce sont des matières actives d'origines naturelles ou chimiques, qui assurent l'efficacité du produit. Ils communiquent une action, une propriété au cosmétique. Ils sont liés aux types de peaux (voir tableau I).

Tableau I : Exemples de Principes Actifs (PA) utilisés en cosmétique

Type de la peau	Fonction du PA	Nature du PA
Grasse	- Anti-séborrhéique - Matifiant	- Vit B6, Soufre - Argile
Sèche	- Hydratant - Nourrissant	- Collagène - Beurre de karité
Sensible	- Apaisant - Filtres UV	- camomille - oxyde de titane

c) Adjuvants

Ce sont des molécules qui favorisent le rôle de l'excipient et des principes actifs. En général, ils sont rajoutés en faibles quantité dans les formulations (conservateurs, colorants, anti-oxydants, parfums, ...). Ils sont subdivisés en 4 catégories :

1- Les stabilisants

- **Les tensioactifs** : assurent un pouvoir nettoyant et moussant (savon, alkyl).
- **Les gélifiants** : jouent le rôle d'agents de texture ou épaississants (gomme arabique, cellulose...).

2- Les conservateurs

- **Les antimicrobiens** : ils sont ajoutés aux formulations aqueuses (Huile essentielle de lavande, romarin...).
- **Les antioxydants** : ils sont ajoutés aux formulations huileuses (Vit E, BHT, BHA...).

3- Parfums

Le type de parfum utilisé est fonction de sa solubilité. Par exemple, les huiles essentielles sont toujours ajoutées à la phase grasse et l'eau florale pour la phase aqueuse. Dans le cas où le produit cosmétique est en contact direct avec les lèvres, on préconise l'emploi des arômes alimentaires (vanille ou orange).

4- Pigments

Les pigments sont de petites paillettes solides hydrosolubles ou liposolubles qui apportent la couleur à une préparation liquide ou solide. Ils donnent une couleur agréable au produit cosmétique. Les pigments métalliques sont brillants, les pigments d'absorption ont une couleur franche, tandis que les pigments nacrés ont des propriétés intermédiaires : ils réfléchissent une partie de la lumière et en transmettent une autre.

N.B : Les produits cosmétiques ne sont pas considérés comme des substances médicamenteuses. Leurs principes actifs ne doivent pas pénétrer la peau ou les muqueuses, certains d'entre eux ont malgré tout une action en profondeur, dans ce cas ils doivent faire l'objet d'une prescription sur ordonnance.

6.2. Types d'ingrédients autorisés

a) Les ingrédients naturels

Ce sont des produits végétaux, animaux ou minéraux, provenant directement de la production agricole de la récolte ou de l'exploitation, non transformés ou qui en dérivent au moyen exclusif des procédés physiques (broyage, centrifugation, expression, distillation...).

- Les matières premières végétales,
- Certaines matières premières animales produites naturellement par les animaux et non constitutives des animaux (cire d'abeilles, lactose, gelé royale, propolis) ;
- Les matières premières minérales (Dioxyde de Titane, Aluminium, CaCO₃ ; Sodium Fluoride...);
- Les matières premières marines (Carraghénanes, alginate de potassium) ;

b) Les ingrédients d'origine naturelle

Tout ingrédient naturel transformé suivant des procédés chimiques autorisés (estérification, alkylation, condensation, addition...)

- Ingrédients d'origine végétale ;
- Ingrédients d'origine animale ;
- Ingrédients d'origine minérale ;
- Des dérivés des matières premières marines ;
- L'eau : Les procédés de fabrication peuvent utiliser tout type d'eau : eau de source, eau de consommation, eau osmosée, eau déminéralisée ;
- Les ingrédients issus des biotechnologies : Il s'agit d'ingrédients issus de cultures *in vitro* et de clonage, cultures cellulaires, fermentations avec des micro-organismes.

c) Les ingrédients de synthèse chimique pure

Ils regroupent les catégories suivantes :

- Les agents de conservation dans les produits finis (Acide benzoïque, ses sels et esters, Acide formique et son sel de sodium) ;
- Les ingrédients obtenus par synthèse chimique pure : les colorants synthétiques, les parfums de synthèse, les antioxydants de synthèse, les huiles et les graisses de synthèse, les silicones de synthèse et les ingrédients issus de l'industrie pétrochimique.

7. Corps gras appliqués en cosmétique : nature, constituants utilisés

Les corps gras sont une source d'excipients de valeur et peuvent être aussi des principes actifs précieux pour l'industrie cosmétique. Par ailleurs, la peau comporte un système complexe de lipides.

7.1. Consommation de corps gras dans l'industrie cosmétique

En premier lieu, elle est marquée par la diversité, surtout par les corps gras d'origine végétale. Il en existe environ 200 et, si on décompte les dérivés de ces corps gras, on dépasse 1 500 produits différents. Les récipients de l'industrie cosmétique sont de faible capacité : de quelques grammes à 200 g en moyenne. Sauf exception, les formes commercialisées contiennent beaucoup d'eau, la phase grasse représente de 5 à 20 % d'une émulsion et sur cette phase dite grasse les adjuvants d'émulsification sont généralement majoritaires, on peut donc dire que la consommation est très faible si on la compare à celle des usages alimentaires.

Pour une huile végétale alimentaire, l'unité de consommation annuelle est la centaine de milliers de tonnes. Pour un corps gras utilisé comme excipient en cosmétique, l'unité de compte annuelle est dans le meilleur des cas la centaine de tonnes. Pour un corps gras utilisé comme principe actif en cosmétique, l'unité de compte annuelle est la tonne, voire moins, les commandes de quelques kg ne sont pas rares.

7.2. Quelques corps gras répertoriés comme matière active

- Huile de cameline, (voisine de colza)
- Huile de macadamia, huile d'onagre.
- Huile de pépins de courge, huile de macassar, beurre de karité.
- Huile d'avocat.
- Huile de moringa.
- Huile de coprah.
- Huile d'argan.
- Huile d'olive.

7.3. Dérivés de corps gras utilisés en cosmétique

- Amides grasses, alcools gras ethoxylés, amides ethoxylées, amines ethoxylées, acides gras ethoxylés, alkylaminoacides, amides Oxydes d'amines, amines et sels ;
- Graisses et huiles, acides gras ;
- Esters gras glycéridiques, lanolines et dérivés ;

- Savons métalliques, stéroïdes sulfosuccinates.

7.4. Usages des corps gras dans l'industrie cosmétique

Nous devons rappeler que l'utilisation d'une substance dans cette industrie peut se faire sous deux formes : excipient ou principe actif.

a) Excipient

Les corps gras sont utilisés soit à l'état naturel, bruts, raffinés, sous forme de dérivés tensioactifs, ou autre. Les formules concernées sont les suivantes :

- les formules sans eau : rouge à lèvres ;
- les formules émulsionnées qui font partie de la phase grasse d'émulsion eau dans huile, huile dans eau ou d'émulsions multiples.

L'excipient est certes un vecteur mais « intelligent », il doit :

- contribuer à solubiliser le principe actif.
- contribuer aux qualités organoleptiques (couleur, odeur et toucher) du produit fini.
- être neutre, c'est-à-dire ne pas présenter de réactions nocives avec les autres constituants de la formule.
- Ne pas avoir de toxicité propre.
- être intrinsèquement stable.

b) Matière active

La variété des substances tirées des corps gras et utilisées en tant que matières actives est très grande. Nous remarquons que les huiles et corps gras végétaux sont très représentés par opposition aux corps gras animaux, il y a une tendance marquée à l'abandon de cette origine depuis la crise de la vache folle.

8. Contraintes d'utilisation des corps gras en cosmétiques

Comme pour toute industrie, la cosmétique est soumise à un certain nombre de contraintes préalables à la mise sur le marché d'un nouveau produit. Nous évoquerons les contraintes techniques et les contraintes réglementaires.

8.1. Contraintes techniques

Les matières premières utilisées comme principes actifs ou excipient doivent répondre à différentes contraintes techniques dont certaines ont déjà été évoquées à savoir : la stabilité, la compatibilité, la résistance à l'oxydation. Elles ne doivent pas contenir également de polluants indésirables tels que : les aflatoxines, les hydrocarbures aromatiques polycycliques, les résidus de pesticides.

8.2. Contraintes réglementaires en cosmétique

La définition d'un produit cosmétique pose le problème des principes actifs utilisés en cosmétique puisque d'après ce texte un constituant du produit ne doit pas pénétrer le corps humain.

Chapitre II : Etude des émulsions et leurs applications au domaine cosmétique

- 1. Généralités**
- 2. Les Tensioactifs**
- 3. La formulation des émulsions**
- 4. Les émulsions de Pickering**

Chapitre II : Etude des émulsions et leurs applications au domaine cosmétique

1. Généralités

1.1. Définition

Une émulsion est, selon la définition courante, une dispersion d'un liquide en fines gouttelettes dans un autre liquide, les deux liquides étant non miscibles :

- le liquide sous forme de gouttelettes est qualifié de *phase dispersée*.
- l'autre liquide est appelé *phase dispersante* (figure 1). Les émulsions appartiennent donc aux systèmes dispersés (tableau II).

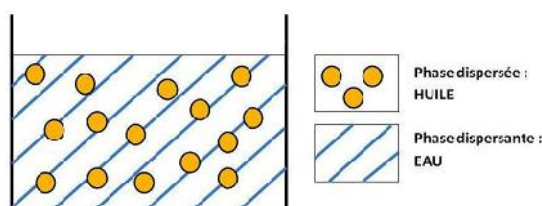


Figure 1 : Emulsion : phase dispersée et phase dispersante

Les deux phases non miscibles de l'émulsion n'ont pas la même solubilité. L'une est hydrophobe ou lipophile et l'autre est hydrophile.

Tableau II : Place des émulsions au sein des systèmes dispersés

Etat physique de la phase dispersée	Etat physique de la phase dispersante	Résultat de la dispersion
Liquide	Liquide	Emulsion (Crèmes)
Solide/ liquide	Liquide	Suspension (rouge à lèvres)
Liquide	Gaz	Aérosol (déodorants)
Solide	Gaz	
Gaz	Liquide	Mousse (mousse coiffante)

1.2. Composition

1.2.1. Phase lipophile

La phase huileuse ou *phase grasse*, comporte des huiles, des cires et des graisses (respectivement liquides, solides ou semi-solides à température ambiante) d'origine végétale, animale ou minérale. Le tableau III donne quelques exemples d'ingrédients de la phase huileuse.

Tableau III : Exemples d'ingrédients de la phase huileuse

Origine	Cires	Graisses	Huiles
Animale	Cire d'abeille	Lanoline	Huile de baleine
Végétale	Cire de Carnauba	Beurre de cacao	H. Arachide, soja, olive
Minérale	Paraffine	Vaseline	Vaseline, paraffine
Synthétique	Esters gras	Esters gras	Huiles de silicone

1.2.2. Phase hydrophile

La phase aqueuse ou *phase hydrophile* contient l'eau et divers composants hydrosolubles. Les solutés de la phase aqueuse sont de nature diverse : ions minéraux, acides, bases, vitamines, glucides, protéines, etc.

En fonction du type d'émulsion (alimentaire, cosmétique, pharmaceutique) les substances peuvent être ajoutées à l'une ou l'autre phase pour conférer au produit diverses propriétés : augmentation de la durée de conservation, modification du goût, de la texture, de l'aspect, maintien de l'humidité, etc. Les additifs utilisés sont très variés. Ils se distribuent entre la phase aqueuse et la phase grasse suivant leur solubilité. Les principes actifs également se trouvent dans l'une ou l'autre phase de l'émulsion.

1.3. Les types d'émulsions

1.3.1. Emulsions simples

Elles sont composées d'une phase lipophile, d'une phase hydrophile et d'un émulsifiant. Suivant que la phase continue est lipophile ou hydrophile, on définit deux types d'émulsions (H/E, E/H). Les symboles utilisés désignent toujours la phase dispersée en premier.

Les émulsions de type huileux étant les moins courantes, elles sont parfois appelées *émulsions inverses*. La figure 2 donne une représentation schématique des deux types d'émulsions.

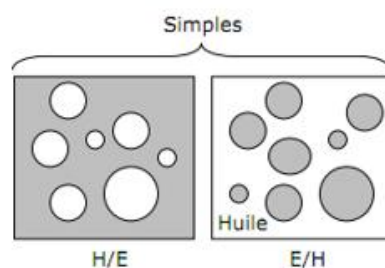


Figure 2 : Représentation schématique d'émulsions simple

En fonction de la taille moyenne des gouttelettes on distingue des émulsions plutôt grossières, appelées *émulsions* ou *macroémulsions* (1 à 10 μm) et des émulsions plus fines,

submicroniques, appelées *mini* ou *nanoémulsions* (0,1 à 1 μ m). Les émulsions conventionnelles ont donc une granulométrie de l'ordre de 1 μ m.

1.3.2. Emulsions multiples

Il s'agit d'émulsions d'émulsions :

- la dispersion d'une émulsion E/H dans une phase aqueuse (E) donne une émulsion E/H/E.
- à l'inverse, la dispersion d'une émulsion H/E dans une phase huileuse (H) donne une émulsion H/E/H.

Ces deux exemples correspondent au cas le plus simple d'émulsions multiples à savoir : les émulsions doubles (figure 3). Ce type d'émulsion permet aussi de protéger les principes actifs contenus dans l'eau interne ou l'huile interne ou, plus généralement, de séparer des ingrédients solubles qui ne doivent pas être en contact direct dans la même phase.

Les émulsions multiples sont fréquemment utilisées par les industries pharmaceutiques et cosmétiques. Leur formulation est plus complexe que celle des émulsions simples.

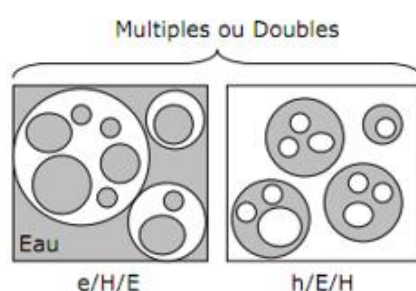


Figure 3 : Représentation schématique d'émulsions multiples

1.3.3. Microémulsions ou émulsioïdes

Les microémulsions sont des systèmes biphasiques composés de gouttelettes très fines (5-20 nm). Ils sont obtenus en mettant en contact des quantités de lipides et d'eau en présence d'un tensioactif (TA) et d'un co-tensioactif (coTA). Contrairement aux émulsions conventionnelles, les microémulsions sont thermodynamiquement stables. La préparation d'une microémulsion nécessite une quantité de tensioactifs beaucoup plus importante que les émulsions conventionnelles. D'autre part l'utilisation de deux types de tensioactifs est nécessaire, l'un étant appelé co-tensioactif (figure 4). Les microémulsions restent un outil intéressant pour la cosmétique du fait de leur transparence et de leur fluidité.

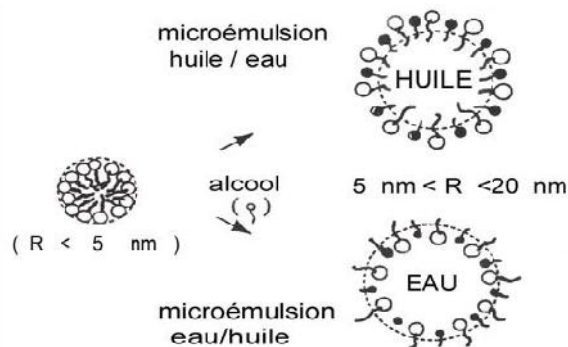


Figure 4 : Représentation schématique des microémulsions

1.4. Déstabilisation des Emulsions

Au cours du temps, une émulsion évolue invariablement vers la séparation des deux phases qui la constituent ; les mécanismes de déstabilisation d'une émulsion peuvent être répartis en deux catégories, schématisées sur la figure 5.

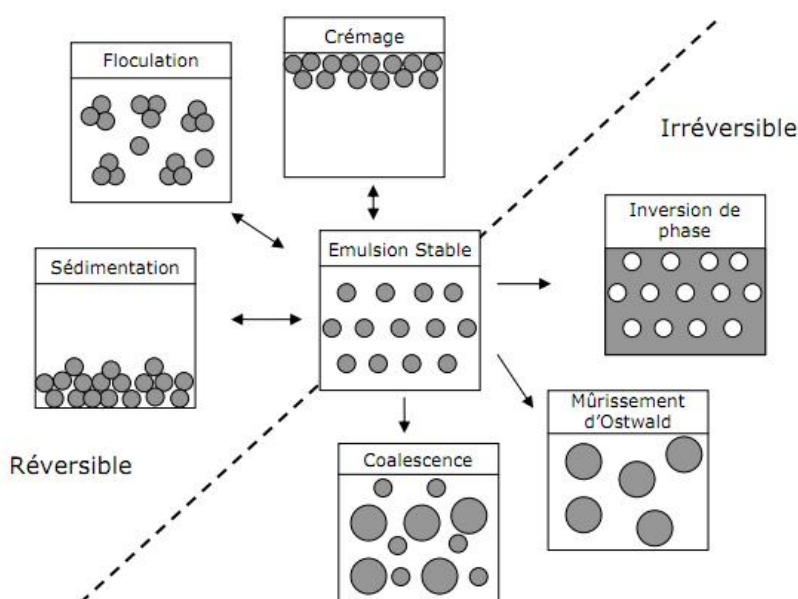


Figure 5 : Mécanismes principaux de déstabilisation d'une émulsion

1) Crémage et sédimentation

Ces phénomènes résultent de la différence de densité entre les phases. Sous l'influence de la pesanteur, la phase la plus dense se dirige vers le bas et la plus légère vers le haut. Ces processus sont réversibles, une simple agitation permet de redistribuer les gouttelettes dans la phase continue.

Le crémage : c'est la remontée à la surface d'un peu d'huile provenant de la phase dispersée.

La sédimentation : c'est la chute au fond du récipient des particules dispersées. Ce sont des ruptures réversibles ; une simple agitation permet de retrouver l'émulsion de départ.

2) Flocculation

C'est un phénomène de formation d'agglomérats, généré par les forces d'attraction entre les gouttes. En fonction de la distance entre les gouttes et de la profondeur du puits de potentiel, la flocculation peut être réversible ou irréversible.

3) Coalescence

C'est le mécanisme de dégradation ultime d'une émulsion. Au cours de ce phénomène, deux ou plusieurs gouttes vont se fusionner pour former une goutte plus grosse réduisant ainsi l'aire interfaciale entre les deux phases. C'est la formation d'un amas dur au sein de l'émulsion. C'est une rupture irréversible car elle est due à **une prolifération microbienne** provoquée le plus souvent par une mauvaise conservation du produit.

4) Murissement d'Ostwald

C'est un processus irréversible. Les gouttes les plus petites disparaissent au profit des plus grosses par transfert de matière à travers la phase continue.

5) Inversion de phase

Ce phénomène est observé uniquement lorsque on rajoute trop d'huile dans l'eau, on obtient alors non plus des micelles d'huile dans l'eau, mais des micelles d'eau dans l'huile.

1.5. Les Emulsifiants

Les émulsions conventionnelles sont des systèmes thermodynamiquement instables qui se séparent, plus ou moins rapidement, en deux phases. En raison de cette instabilité les émulsions industrielles comportent toujours des émulsifiants, ou émulsionnants, formant un film interfacial ou membrane interfaciale, autour des globules de phase dispersée. Il s'agit le plus souvent de petites molécules amphiphiles appelées tensioactifs, surfactants ou agents de surface.

Les parties hydrophile et hydrophobe ont de l'affinité respectivement pour la phase hydrophile et hydrophobe de l'émulsion. Cette polarisation fonctionnelle détermine l'organisation des tensioactifs dans l'émulsion. Même si elles sont thermodynamiquement instables, les émulsions industrielles peuvent donc présenter une stabilité dans le temps (stabilité cinétique) très importante.

Les molécules de l'émulsifiant s'adsorbent à l'interface de deux phases. Les plus utilisés dans la formulation sont des particules monomériques (Figure 6A) et des macromolécules (Figure 6B). La stabilisation d'émulsions par des particules solides est aussi possible (Figure 6C),

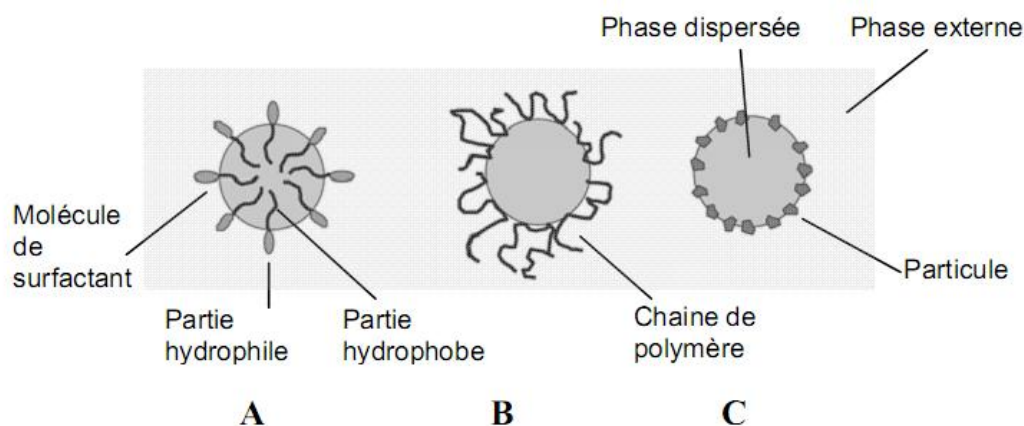


Figure 6 : Les mécanismes de stabilisation des émulsions : A – par des tensioactifs monomériques, B – par des chaînes polymériques, C – par des particules solides

Exemples de stabilisants macromoléculaires

- Substances naturelles : protéines, amidons, ou gommés.
- Synthétiques : les alcools polyvinyliques, les acides polyacryliques ou polyvinylpyrrolidone.

Ces macromolécules peuvent diminuer la tension interfaciale et provoquer une stabilisation mécanique des gouttelettes.

2. Les Tensioactifs

2.1. Description

Les tensioactifs ou agents de surface sont des molécules d'origine naturelle ou synthétique possédant d'une part une chaîne à caractère lipophile (ou queue hydrophobe) et d'autre part un groupement à caractère hydrophile (aussi appelé tête polaire). Ces composés sont dits amphiphiles. La schématisation classique des tensioactifs met en évidence un pôle hydrophile et un pôle hydrophobe (figure 7).

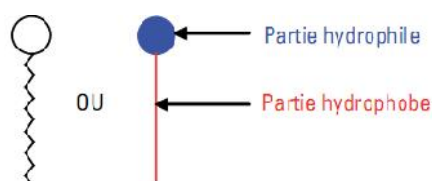


Figure 7 : Représentation Schématique d'un émulsifiant

2.2. Classification

Il existe quatre grandes classes de tensioactifs : les *anioniques*, les *non-ioniques*, les *cationiques* et les *amphotères*.

- Si la tête polaire liée de façon covalente à la queue hydrophobe du tensioactif porte une charge négative ($-\text{COO}^-$, $-\text{SO}_3^-$, SO_4^- , etc.), le tensioactif est dit *anionique*.

Exemples : Les savons, les alkylbenzènes sulphonates, les sulfates d'alcool gras.

- Si la tête polaire porte une charge positive, l'agent de surface est *cationique*.

Exemple : Les sels d'ammonium quaternaire.

- Les tensioactifs non ioniques sont constitués d'une tête polaire non ionisable en solution aqueuse. La formation de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et certaines fonctions du groupement hydrophile les rendent solubles.

Exemples : Les alcools éthoxylés, les alkylpolyglycosides, les esters de sucre et les alcanolamides.

- Les amphotères sont des composés ayant une molécule formant un ion dipolaire, c'est le cas des tensioactifs à base d'acides aminés par exemple.

La classe des tensioactifs anioniques est la plus importante, elle représente 60 % de la production mondiale. Les tensioactifs non ioniques, sur le plan du tonnage, sont moins importants (environ 30 %), mais comprennent une variété infiniment plus grande d'espèces chimiques. Quant aux deux autres classes (amphotère et cationique), elles représentent de plus faibles volumes.

2.3. Propriétés

La structure amphiphile détermine les propriétés des tensioactifs. Ils présentent principalement des pouvoirs *mouillant*, *solubilisant*, *détergent* et *émulsifiant*.

- Leur pouvoir d'adsorption préférentielle en surface et aux interfaces provoque un abaissement de la tension interfaciale. Ceci se traduit concrètement par un **pouvoir mouillant** qui favorise *l'étalement d'un liquide sur une surface*.
- Les tensioactifs peuvent également augmenter la solubilité de certaines matières organiques pratiquement insolubles dans l'eau. Ce phénomène, appelé **solubilisation**, est dû à *l'incorporation de ces matières organiques dans les micelles des tensioactifs*.
- La capacité d'un agent tensioactif à diminuer *la tension interfaciale et la solubilisation induit des propriétés de détergence*.

Ces propriétés sont influencées par plusieurs facteurs, d'une part la nature des molécules, d'autre part la formulation globale dans laquelle se trouve le tensioactif, et enfin la température.

Des études ont été réalisées pour essayer de relier les propriétés physiques à la constitution chimique des composés tensioactifs. En effet, la longueur de la chaîne lipophile et la nature du groupement hydrophile sont des facteurs très importants. La symétrie de la molécule dépendant de la longueur de la queue hydrophobe et pouvant être modifiée par ramification, a également une influence. Il est généralement admis que :

- Les chaînes courtes, de 8 et 10 atomes de carbones, confèrent à la molécule des propriétés mouillantes ;
- Les chaînes moyennes, de 12 à 16 atomes de carbone, confèrent à la molécule des propriétés mouillantes et détergentes,
- Les chaînes longues, de 18 à 22 atomes de carbone, confèrent à la molécule des pouvoirs émulsionnants et adoucissants.

2.4. Synthèse des tensioactifs

Un tensioactif étant composé de deux parties, une queue hydrophobe et un groupement hydrophile. Il peut être totalement d'origine pétrochimique ou naturel (végétale ou animale) ou mixte. Dans le cas d'une origine végétale, différentes ressources sont impliquées tel qu'illustré sur la figure 8.

Les composés généralement employés pour le groupement hydrophile sont les suivants : sucres ou les sous-produits de l'industrie de l'amidon (maïs, betteraves à sucre ou céréales), glycérol, peptides, acides aminés ou nucléotides. La chaîne lipophile est, quant à elle, essentiellement issue d'huiles végétales obtenues par trituration des graines (ou fruits) des plantes oléagineuses.

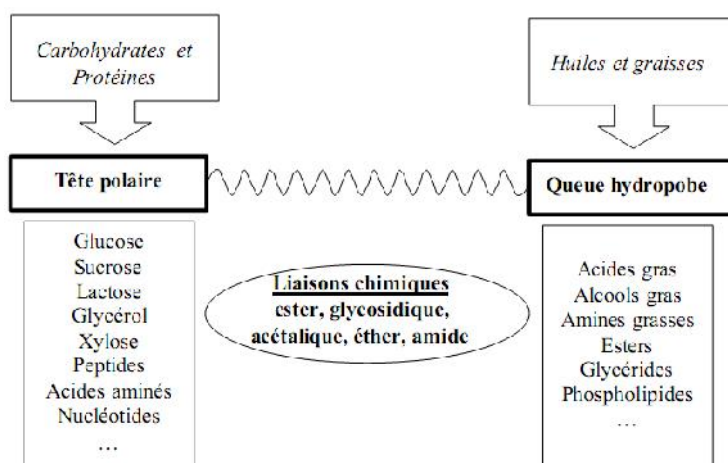


Figure 8 : Matières premières végétales utilisées pour la synthèse de tensioactifs

3. La formulation des émulsions

3.1. Définition

Le choix des matières premières entrant dans la préparation des émulsions est conditionné par l'aspect sensoriel du produit fini. La stabilité est optimisée par le mélange de tensioactifs et/ou par le choix des polymères gélifiants ou épaississants.

La formule d'un cosmétique est la liste quantitative des ingrédients, exprimée en pourcentage en masse de chaque ingrédient. Quelquefois les formules sont exprimées en pourcentage volumique.

3.2. Types de formules

Trois types de formules sont souvent utilisés à savoir : la formule décroissante, la formule alphabétique et la formule technologique.

a) La formule quantitative décroissante

Dans cette formule, l'eau est souvent le premier ingrédient de la liste car le plus abondant. La formule est donnée de l'ingrédient le plus important en quantité, jusqu'au plus faible (> 1%). Lorsque les quantités sont égales, la catégorie chimique ou l'ordre alphabétique INCI (La nomenclature internationale des ingrédients cosmétiques), est utilisé pour différencier les ingrédients. Pour les ingrédients dont la quantité est inférieure à 1 %, l'ordre est indifférent. La formule qualitative doit figurer obligatoirement sur l'étiquetage.

b) La formule alphabétique

Les ingrédients contenus dans cette formule sont énoncés suivant l'ordre alphabétique.

c) La formule technologique

Les ingrédients sont énumérés selon leur ordre d'introduction dans le produit. Par exemple, dans une émulsion où l'on commence par la phase huile, on indique les corps gras, émulsionnants et additifs solides, dans l'ordre croissant des quantités en regroupant les espèces chimiques ou les ingrédients ayant des fonctions identiques, comme les cires puis les pâteux et enfin les liquides. Puis on mentionne la phase eau avec les émulsionnants, les gélifiants, les humectants, les additifs et l'eau (dans laquelle sont dissous les conservateurs) généralement introduite en dernier. Il peut y avoir une phase poudre à introduire dans l'émulsion finie, les actifs et le parfum sont introduits en dernier.

Exemple : Pour une émulsion, on donne la *formule décroissante* suivante :

- Eau : 60 %
- Huile minérale : 15 %
- Huile végétale : 10 %
- Ester gras synthétique : Glycéryl monostéarate : 5 %
- Glycérol : 5 %
- Monostéarate de Sorbitanne polyéthoxylé 20 x (Montanox 60R) : 3 %
- Monostéarate de Sorbitanne (Montane 60R) : 2 %
- Conservateur : 0,2 %

Ce qui donne la *formule technologique* suivante :

<u>Phase huile</u>	%	<u>Phase eau</u>	%
Huile minérale	15	Eau	60
Huile végétale	10	Glycérol	5
Monostéarate de glycérol	5	Monostéarate de sorbitanne	3
		polyéthoxylé	
Monostéarate de sorbitanne	2	Conservateur	0.2

3.3. Procédés d'émulsifications

Pour fabriquer les différents types d'émulsions, divers procédés sont utilisés. Les émulsifications peuvent s'effectuer par agitation mécanique (hélice, turbine,...) en cuve. Des homogénéiseurs hautes pressions sont parfois utilisés dans certains types de formulations. Néanmoins en cosmétique, certaines matières premières (parfums, molécules actives,...) exigent quelques précautions au moment de leurs introduction dans la formule en raison par exemple de leurs sensibilité à la température.

Au cours de la préparation d'une crème, de nombreuses phases doivent être préparées : phase grasse, la phase aqueuse et les conservateurs, les polymères hydrophiles (concentrés dans

l'eau), les produits plus sensibles à la température comme les actifs ou les parfums (figure 9). Ces phases doivent être introduites suivant un ordre et selon un protocole expérimental parfaitement optimisé afin de créer les microstructures recherchées dans le produit fini.

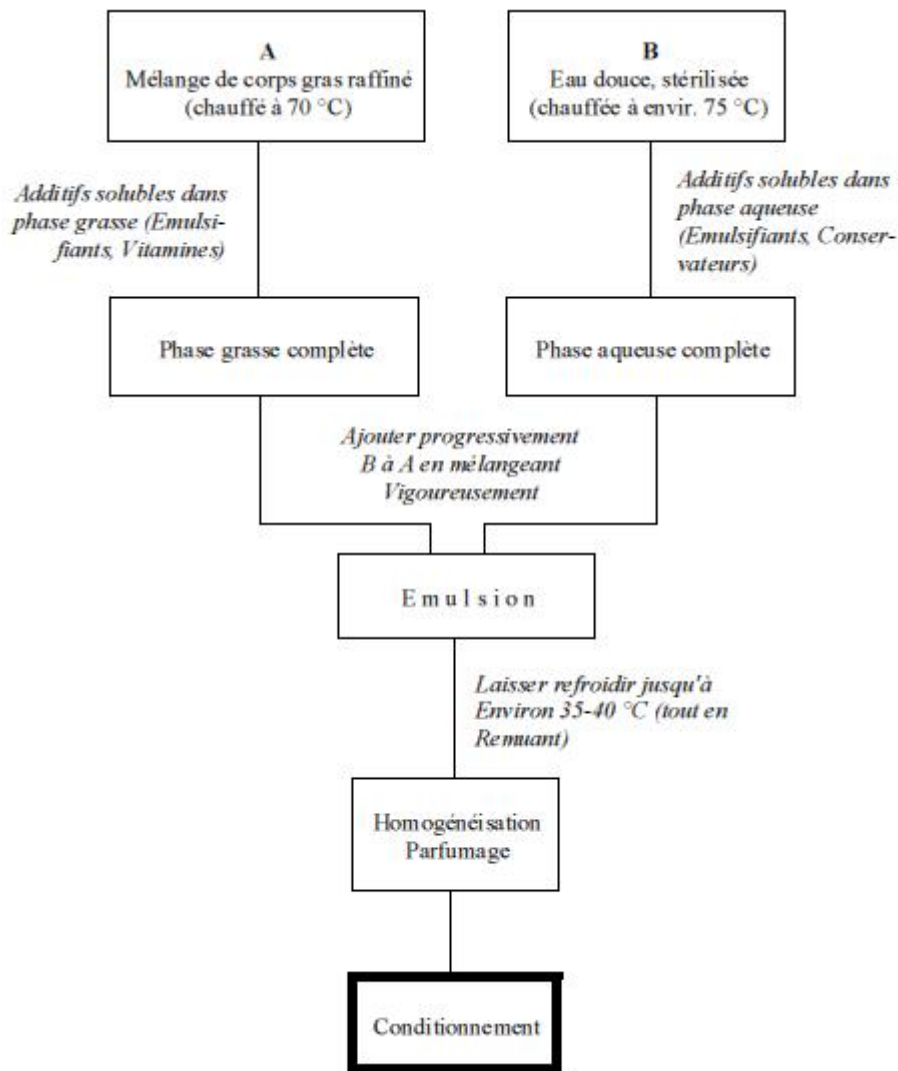


Figure 9 : Principales étapes pour la fabrication des émulsions

4. Les émulsions de Pickering

4.1. Description

Les émulsions de Pickering sont des dispersions de deux liquides non miscibles stabilisées par des **particules solides**. L'effet de stabilisation des émulsions par des particules fines est connu depuis environ un siècle. Ces émulsions sont appelées « émulsions de Pickering » du nom d'un des premiers chercheurs qui a décrit ce type de stabilisation (Pickering, 1907).

Il a établi que des particules peuvent agir comme des tensioactifs et stabilisent des émulsions huile dans-eau. L'adsorption des particules à l'interface de deux phases est responsable de la

stabilisation des émulsions de Pickering (Figure 10). Les émulsions de Pickering peuvent être de type huile dans-eau, eau-dans-huile ou multiples.

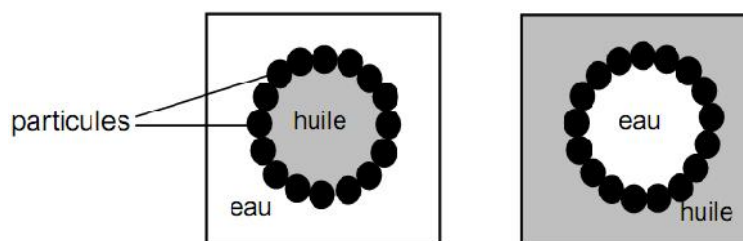


Figure 10 : Schéma des émulsions stabilisées par des particules

4.2. Préparation

Les émulsions de Pickering sont obtenues à l'aide d'un homogénéisateur haute pression, à partir d'un mélange eau-huile. Les particules solides les plus fréquemment utilisées sont : le sulfate de baryum, carbonate de calcium, dioxyde de Titane, silice hydrophile et silice hydrophobe. Les particules de silice de 25 nm de diamètre, initialement hydrophiles, sont rendus amphiphiles par greffage de n-octyltriéthoxysilane.

4.3. Applications

Bien que le phénomène de la stabilisation des émulsions par les particules solides soit connu depuis longtemps, leurs applications restent toujours en cours de développement. La connaissance des mécanismes de stabilisation des émulsions de Pickering est nécessaire dans plusieurs branches de l'industrie, quand la formation de ces émulsions est escomptée ou bien quand elle constitue un problème technologique.

En industrie pharmaceutique et cosmétique

Deux propriétés des émulsions de Pickering semblent être particulièrement intéressantes pour des applications pharmaceutiques et cosmétiques : **la très bonne stabilité et des propriétés interfaciales spécifiques.**

L'adsorption irréversible des particules à l'interface de la phase huileuse et aqueuse permet d'obtenir une très bonne stabilité des émulsions. Cela est particulièrement intéressant dans le cas des émulsions multiples, qui sont peu stables dans le cas des tensioactifs classiques.

- La cinétique de libération du principe actif encapsulé peut être contrôlée, suivant la quantité de particules présentes à l'interface et la densité de la couche adsorbée.
- De plus, la présence des particules dans la formulation peut renforcer la protection contre les UV.
- Enfin, l'ajout des particules dans des formulations cosmétiques peut améliorer leur texture et leur toucher.

Chapitre III : Application cosmétique des lipides polaires

- 1. Rappels**
- 2. Les lipides complexes**
- 3. Applications des lipides polaires**
- 4. Les Liposomes**

Chapitre III : Application cosmétique des lipides polaires

1. Rappels

Les lipides (du grec *lipos*, graisse) sont caractérisés par une solubilité nulle ou faible dans l'eau mais par contre élevée dans les solvants organiques non polaires (méthanol, chloroforme, cyclohexane, éther éthylique, acétone...). Un lipide est une molécule :

- soit complètement apolaire (lipide neutre)
- soit bipolaire, molécule amphiphile, avec une tête polaire liée à une chaîne fortement apolaire (queue).

La classification la plus utilisée est la suivante :

a) Les lipides vrais

Ils résultent de la condensation d'acides "gras" avec des alcools par une liaison ester ou amide, et on les subdivise en :

- Les lipides simples qui sont neutres.
- Glycérides : l'alcool est le glycérol.
- Cérides : les alcools sont à longue chaîne (gras).
- Stérides : l'alcool est un stérol (polycyclique).

b) Les lipides complexes

Ils contiennent en plus des atomes C, H et O ; du phosphore, de l'azote, du soufre ou des oses.

c) Les composés à caractère lipidique (lipoïdes)

Ils regroupent :

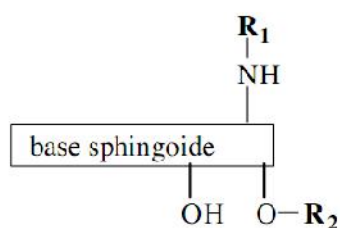
- *Les isoprénoïdes*, encore appelés terpénoïdes, constituent la plus vaste famille connue de produits rencontrés dans la nature. Ils comportent dans leurs structures un motif commun dérivant d'unités à cinq atomes ce sont des dérivés d'unités isoprène. On trouve aussi le groupe des composés terpéniques et les dérivés du stérol (-carotène).
- *Les icosanoïdes* : constituent une vaste famille de dérivés d'oxydation d'acides gras polyinsaturés à 20 atomes de carbone (acide arachidonique). Ce sont des médiateurs dérivés d'un acide gras (leucotriènes (LT), les prostaglandines (PG), les thromboxanes (TX), les prostacyclines).

2. Les lipides complexes

Ces hétérolipides contiennent des groupes phosphate, sulfate ou glucidique. Ils sont classés par rapport à la molécule qui fixe les acides gras :

donne une céramide qui est la molécule précurseur des lipides de ce groupe. La classification des sphingolipides est basée sur la nature du groupement R_2 liée à l'hydroxyle (Tableau IV).

Tableau IV : Classification des sphingolipides



Groupement R_2	Noms
H	céramides
phosphate	céramides-1-phosphate
phosphocholine	sphingomyélines
glucide	glycosphingolipides
ose	cérébrosides
oside neutre	glycosphingolipides neutres
oside acide	glycosphingolipides acides
- sulfate	sulfo glycosphingolipides
- acide sialique	sialoglycosphingolipides ou gangliosides

3. Applications des lipides polaires

Les lipides polaires constituent une classe à part dans les matières grasses puisque comme leur nom l'indique, ces lipides possèdent une partie hydrophile qui leur permet de jouer un rôle prépondérant au niveau des interfaces que ce soit dans les organismes vivants ou dans les systèmes dispersés.

Ces composés ont fait l'objet d'études importantes tant au niveau de la biologie, de la médecine, de l'alimentaire et dans le domaine qui nous intéresse c'est-à-dire la cosmétique. L'industrie cosmétique tire d'ailleurs partie de celles-ci dans les produits de maquillage pour disperser efficacement les pigments. Plus récemment, les produits de soin utilisent ces lipides membranaires comme émulsionnant parfaitement toléré.

Grâce à leur origine membranaire, la diététique utilise les phospholipides comme complément nutritionnel pour protéger nos membranes dans la lutte contre le vieillissement. La cosmétique en fait de même depuis que les liposomes furent découverts et leur intérêt en tant que vecteur de principe actif ou tout simplement en tant qu'actif hydratant.

3.1. Applications des phospholipides

Les phospholipides sont les composants essentiels des membranes cellulaires et sont donc présents dans tous les organismes vivants. Commercialement, les phospholipides sont principalement extraits du soja. Les phospholipides de soja contiennent plus de 70 % d'acides

gras mono- ou polyinsaturés mais des procédés d'hydrogénation permettent également d'obtenir des phospholipides aux acides gras saturés suivant le type d'utilisation.

Les différentes utilisations des phospholipides sont :

- La nature amphiphile des phospholipides leur permet d'agir comme co-émulsifiants dans les systèmes eau/huile et huile/eau ainsi que comme épaississant, dispersant ou agent mouillant.
- Les phospholipides sont une source importante d'acides gras essentiels stables comme les acides linoléique et linolénique qui jouent un rôle essentiel au niveau de la fonction barrière de la peau.
- Les phospholipides lient l'eau et leurs propriétés *filmogènes* (formation d'un film continu sur la peau ou les cheveux) contribuent à améliorer l'hydratation de la peau.
- Ce sont des substances non allergéniques, non irritantes qui permettent de diminuer l'irritation causée par les autres surfactants.
- La lécithine et les phospholipides qu'elle contient confèrent aux produits cosmétiques un toucher non gras, très agréable.
- Les applications en maquillage avec la liaison du groupement phosphate sur les pigments permet de les disperser dans la phase grasse tout en évitant leur agrégation. Cette propriété s'accompagne d'une baisse de la viscosité par exemple lors des coulages des rouges à lèvres.
- De nombreuses préparations de soins huile/ eau utilisent comme émulsionnant principal ou secondaire une fraction de lécithine ou de phospholipides permettant de réduire ou d'éviter la présence d'émulsionnant de synthèse.
- Très souvent mis en avant, le toucher de ces formulations est un élément déterminant du choix de ce type d'émulsionnant. Frais, doux, non gras, sont les termes importants de l'analyse sensorielle de ce type d'émulsion.
- La tête polaire constituée par le groupement phosphate des phospholipides, fait des lécithines de bons acteurs dans les systèmes antioxydants, ce qui explique que ces produits se conservent beaucoup plus longtemps à température ambiante que les huiles végétales.
- La capacité de ces molécules à former des systèmes d'encapsulation est l'une des plus intéressantes. La phosphatidylcholine forme des bicouches se reformant sur elles-mêmes qui vont pouvoir former des liposomes en présence d'eau. Ces réservoirs de l'ordre de 200 nm de diamètre peuvent encapsuler des actifs hydrophiles dans leurs espaces concentriques aqueux ou des molécules lipophiles dans leurs membranes. Particulièrement proche de la

structure de la peau, ces membranes peuvent fusionner avec celle-ci et transporter les molécules actives plus profondément.

3.2. Propriétés physiologiques des lécithines

L'effet hydratant des lipides polaires ou plus exactement des phospholipides est souvent décrit dans la littérature et s'explique par deux raisons principales.

- Contenant des acides gras essentiels, ces lipides procurent un effet hydratant à long terme.
- Grâce à leur propriété d'agrégation, les lécithines forment des réseaux lamellaires piégeant plus de dix fois leur poids en eau.

Sans phospholipides, l'eau ne pourrait passer la barrière cutanée alors que prise dans cette structure membranaire, celle-ci pénètre plus facilement.

3.3. Aspects sécuritaires

Puisque ces aspects prennent de plus en plus d'importance, il est essentiel de noter que grâce à de nombreuses années d'utilisation, l'innocuité des lécithines et phospholipides a été largement prouvée.

Utilisée comme additif alimentaire et autorisée par la FDA, la lécithine et les phospholipides ont fait l'objet d'un rapport du CIR Expert Panel en 1997 qui a conclu à l'innocuité des préparations en contenant jusqu'à 15 % aussi bien dans les produits rincés que non rincés. Non sensibilisant, non irritant pour la peau, très légèrement irritant pour les yeux, non mutagène, non photosensibilisant, etc. sont des points additionnels à mettre au profit de ces substances naturelles.

4. Les Liposomes

4.1. Caractéristiques générales





Les liposomes sont des structures vésiculaires constituées de bicouches de molécules amphiphiles qui délimitent deux compartiments aqueux : un compartiment aqueux interne ou cavité aqueuse et un compartiment aqueux externe dans lequel les vésicules se trouvent en suspension.

Les méthodes de préparation des liposomes sont nombreuses et peuvent aboutir à la formation de plusieurs types de vésicules différant par leur taille, leur structure et leur capacité d'encapsulation. Selon la méthode utilisée, il est possible d'obtenir des vésicules de type multi ou oligo ou unilamellaires (Tableau V).

- Les liposomes multi ou oligolamellaires (MLV ou OLV "multi ou oligolamellar vesicles") ont un diamètre moyen qui varie généralement de 400 nm à quelques μm .

- Les liposomes unilamellaires peuvent être de grande taille (LUV ou "large unilamellar vesicles") avec un diamètre moyen allant de 80 nm à 1 µm ou de petite taille (SUV ou "small unilamellar vesicles") avec un diamètre moyen variant de 20 à 80 nm.

Tableau V : Caractéristiques des principaux types de liposomes

			
Dénomination	LUV	MLV/ OLV	SUV
Diamètre (nm)	80- 1000	100- 4000	20- 80

4.2. Lipides des liposomes conventionnels

La membrane des liposomes est généralement composée d'un mélange de substances lipidiques. Les phospholipides entrant dans la composition des liposomes sont soit des glycérophospholipides d'origine naturelle ou synthétique, saturés ou insaturés, soit des sphingolipides.

L'addition de phospholipides chargés négativement (10%) permet de diminuer les phénomènes d'agrégation des vésicules entre elles. Par ailleurs, le cholestérol, ajouté dans une proportion de 30%, améliore la stabilité *in vitro* et *in vivo* des liposomes.

Enfin, des agents antioxydants, tels l' α -tocophérol, le BHT ou le BHA sont utilisés pour réduire les phénomènes d'oxydation des phospholipides.

4.3. Formulation des liposomes

Pour toute formulation de liposomes, le choix de la méthode de préparation dépend non seulement de la composition lipidique, de la structure des liposomes (uni ou multi-lamellaires) et de leur taille mais aussi en fonction de critères de stabilité et de devenir *in vivo*.

Les volumes et les taux d'encapsulation doivent être élevés si l'on veut encapsuler des quantités importantes de macromolécules tout en limitant les volumes à administrer. La méthode de préparation ne doit pas être agressive vis-à-vis des substances à encapsuler. Enfin, la simplicité, la rapidité ainsi que la possibilité de mise en œuvre à l'échelle industrielle sont aussi des paramètres importants.

La plupart des méthodes de préparation des liposomes font appel aux étapes suivantes :

- Dissolution des lipides dans un solvant organique.
- Élimination du solvant organique (évaporation sous vide, filtration dialysante).
- Dissolution de la substance à encapsuler dans la solution organique ou dans la solution aqueuse en fonction de sa balance hydrophile/lipophile.

- iv. Elimination des substances non encapsulées par des techniques de séparation : filtration sur gel, dialyse, centrifugation.

Les méthodes de préparation des liposomes décrites diffèrent généralement par le mode de dispersion des phospholipides dans la phase aqueuse (figure 13). Des techniques complémentaires permettent ensuite d'optimiser la taille et la charge en principe actif des liposomes formés.

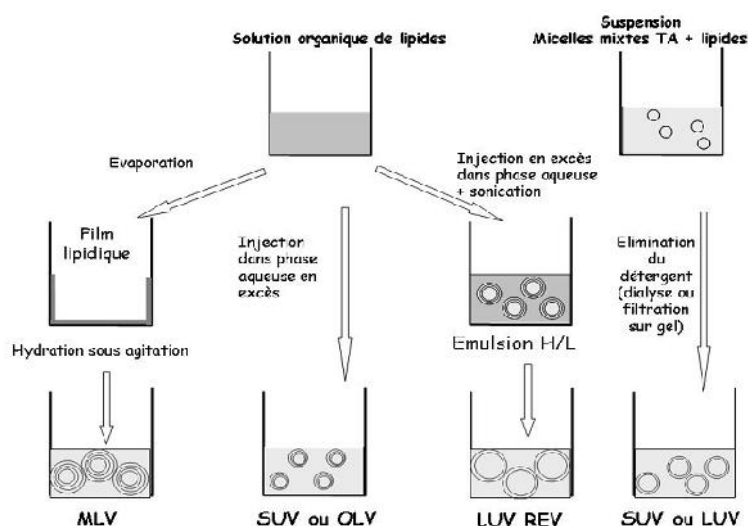


Figure 13 : Méthodes de formulation des liposomes

4.3.1. Méthodes de préparation par réhydratation de film suite à l'évaporation du solvant organique

Cette technique initiée par BANGHAM dès les années 60 (figure 14). Elle consiste à évaporer une solution organique (généralement du chloroforme) de phospholipides jusqu'à la formation d'un film phospholipidique sur les parois du récipient avant de le réhydrater à une température supérieure à la température de transition de phase gel-cristal liquide (T_c) des phospholipides utilisés dans la préparation. Au cours de la préparation, le film phospholipidique, au contact de la solution aqueuse, gonfle, puis se décolle des parois du ballon pour former spontanément des vésicules de type MLV. Le diamètre des vésicules obtenues par cette méthode est très élevé, de l'ordre de quelques micromètres et la distribution de la taille est très hétérogène. Les techniques d'homogénéisation telles que les ultrasons, l'extrusion, permettent de réduire la taille et l'hétérogénéité des vésicules.

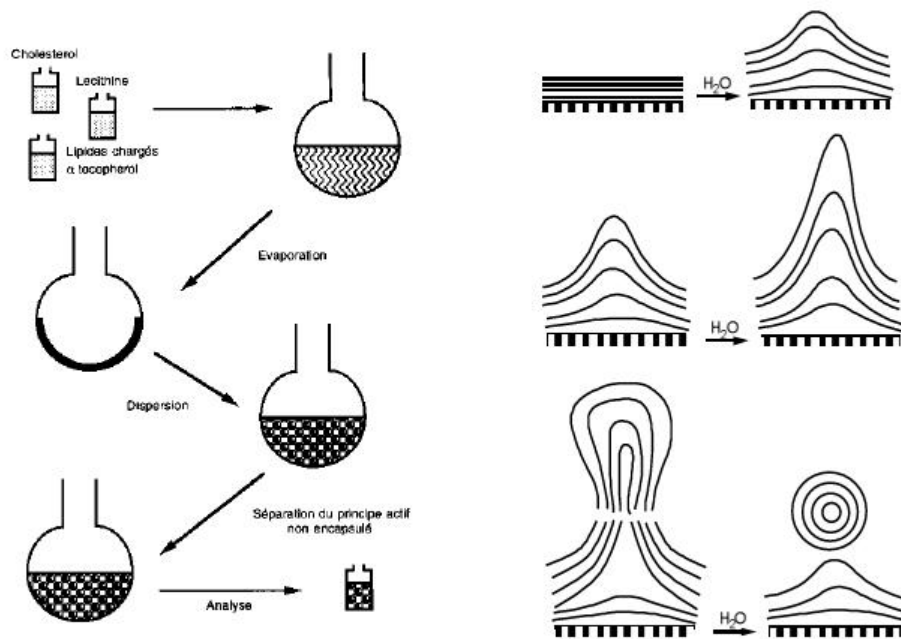


Figure 14 : Méthode de BANGHAM pour formulation des liposomes

4.3.2. Méthodes fondées sur la dispersion d'une solution organique de phospholipides

A) Injection d'une solution organique de phospholipides

Cette technique consiste à former spontanément des liposomes uni-lamellaires de petite taille à la suite d'une injection d'une solution organique de lipides dans une solution aqueuse et de l'élimination du solvant organique par évaporation sous pression réduite, par dialyse ou par filtration tangentielle. Les faibles diamètres des liposomes sont obtenus à des vitesses d'injection et des vitesses d'agitation rapides ainsi qu'à des concentrations en phospholipides réduites (figure 15).

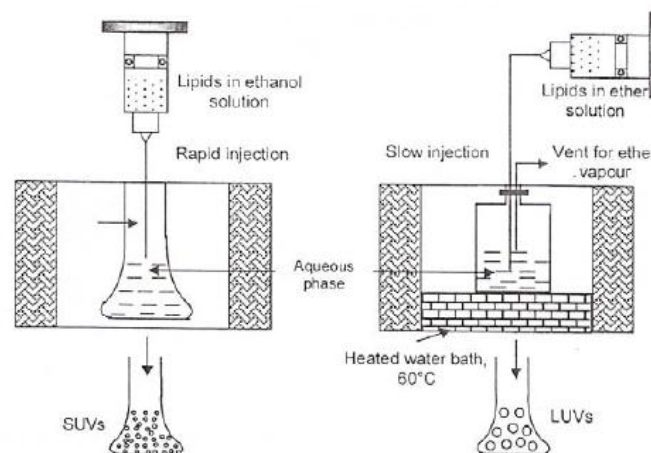


Figure 15 : Méthode de formulation de liposomes par injection d'une solution organique de PL

B) Evaporation en phase inverse

Dans ce procédé, les phospholipides sont dissous dans un solvant organique tel que l'éther éthylique. La phase aqueuse est ensuite ajoutée à un excès de phase organique émulsionnée aux ultrasons, avec des lipides. L'élimination du solvant par évaporation sous pression réduite conduit au rapprochement des micelles inverses puis à la formation d'un gel. Au cours de l'étape suivante, la pression est réduite davantage afin de favoriser l'évaporation totale de l'éther. Ceci entraîne la rupture de la phase gel et le rapprochement des monocouches pour former des liposomes (figure 16). Les vésicules ainsi obtenues sont uni-lamellaires avec un diamètre moyen de 0,5 μm .

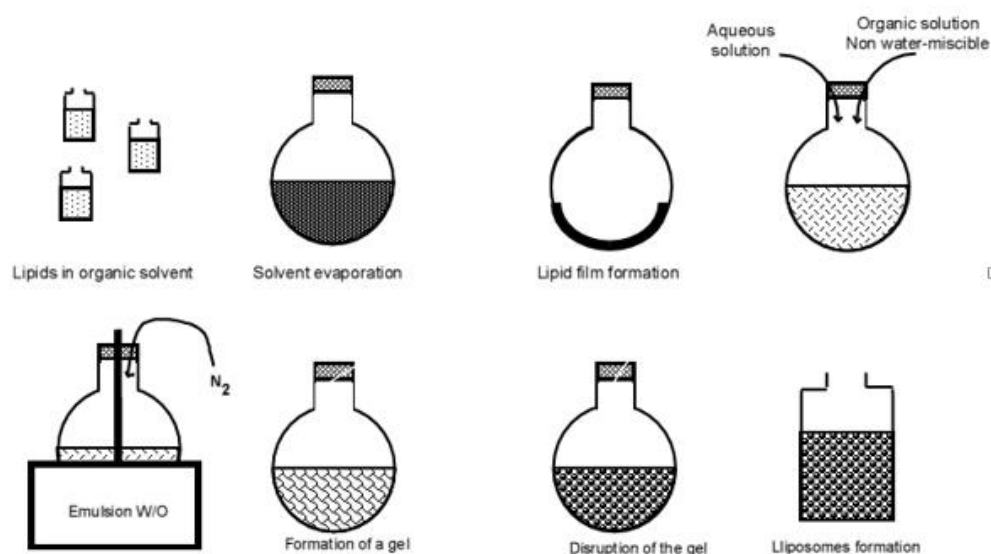


Figure 16 : Méthode de formulation de liposomes par évaporation en phase inverse

4.3.3. Méthodes par élimination de détergents au sein de micelles mixtes

Dans cette méthode, les phospholipides sont d'abord dispersés, en milieu aqueux, à l'aide d'un détergent. Il se forme alors des micelles mixtes. Ensuite, le détergent est éliminé par dialyse, filtration sur gel ou par adsorption par des polymères. Au fur et à mesure de cette élimination, les micelles s'enrichissent en phospholipides et finalement, deviennent coalescentes pour former les vésicules uni-lamellaires de type SUV ou LUV. Les détergents non ioniques (Tween 20) qui possèdent, à l'exception de l'octyl glucoside, une concentration critique pour la formation de micelles (CCFM) faible et un nombre d'agrégation élevé sont plus difficiles à éliminer que les détergents ioniques qui ont une CCFM élevée et un faible nombre d'agrégation.

4.4. Applications

4.4.1. Applications thérapeutiques

Les liposomes peuvent véhiculer des médicaments dans l'organisme. Suivant la nature du médicament, sa localisation au niveau du liposome est différente. Si le médicament est soluble dans l'eau, il est encapsulé dans le volume intraliposomal, alors que s'il est hydrophobe, il est dissous dans la phase lipidique. S'il est amphiphile, le composé est localisé au niveau de l'interface tête polaire/queue hydrophobe des phospholipides. Dans les trois cas, le principe actif peut être véhiculé dans l'organisme par simple injection.

4.4.2. Applications cosmétologiques

De nombreuses substances utilisées en cosmétologie (antioxydants, collagène, etc.) sont en général appliquées localement sous forme d'émulsion huileuse ou de solution alcoolique. L'huile et l'alcool peuvent endommager la peau en cas d'application prolongée. L'encapsulation dans des liposomes permet de contourner ce problème. Aussi, en plus de la diffusion passive et continue du produit au travers des bicouches des liposomes, ceux-ci peuvent fusionner avec les cellules de la peau et libérer le principe actif dans la cellule et augmenter son efficacité.

4.4.3. Applications biochimiques et biophysiques

Les liposomes sont largement utilisés pour l'étude des propriétés membranaires. En effet, ils constituent un modèle membranaire qui tente de reproduire la structure et les propriétés des membranes biologiques. L'avantage de leur utilisation réside dans la possibilité de moduler les conditions expérimentales pour mettre en évidence l'influence de certains facteurs sur les propriétés membranaires.

Chapitre IV : Les actifs lipidiques : Les insaponifiables végétaux

- 1. Définition de matière insaponifiable**
- 2. Teneurs en matières insaponifiables**
- 3. Rôles des insaponifiables**
- 4. Principales familles chimiques de constituants des matières insaponifiables**
- 5. Exemples de matières insaponifiables**

Chapitre IV : Les actifs lipidiques : Les insaponifiables végétaux

1. Définition de matière insaponifiable

On entend par matière insaponifiables d'un corps gras : « l'ensemble des produits présents dans ce corps gras qui, après saponification de celui-ci par un hydroxyde alcalin, extraction par un solvant spécifique et élimination de ce dernier, restent non volatils dans les conditions opératoires décrites par les différentes méthodes officielles en vigueur ».

2. Teneurs en matières insaponifiables

La détermination de la teneur en matière insaponifiables est une opération de plusieurs étapes qui s'achève conventionnellement par une mesure gravimétrique. Les conditions opératoires pratiquées peuvent varier. Les principales étapes sont les suivantes :

- Saponification à reflux par une solution d'hydroxyde de potassium éthanolique ou méthanolique ; 0.5-3 N, pendant 10 à 120 mn ;
- Concentration alcoolique après dilution : 33-50 % ;
- Choix du solvant d'extraction hydrophobe après saponification ; éthoxyéthane ou n-hexane... ;
- Lavages de la phase hydrophobe par de l'éthanol 50 % v/v ou de l'eau et une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium 0.5 N ;

Le tableau VI donne la teneur moyenne en insaponifiable des principales huiles végétales des zones sub- et inter-tropicales (sources diverses).

Tableau VI : Teneurs moyenne en insaponifiable des principales huiles végétales

Corps gras	Teneur en insaponifiable (%)
Huile d'avocat	1,0 - 12,0
Huile d'arachide	0,6 - 1,0
Huile Coton	0,6 - 1,5
Huile Coprah	0,6 - 1,5
Huile de soja	0,5 - 1,5
Beurre de Cacao	0,3 - 0,5
Beurre de Karité	2,0 - 11,0
Huile de ricin	0,5 - 1,0
Huile d'olive	0,4 - 2,0
Huile de palme	0,5 - 1,2
Huile de pourghère	?
Huile de sésame	0,5 - 2,3
Huile de Balanites	0,5 - 1,2
Huile de neem	1,0 - 2,5
Huile de jojoba	38,0 - 52,0
Huile de tournesol	0,4 - 1,4

3. Rôles des insaponifiables

Les effets bénéfiques reconnus aujourd'hui à l'insaponifiable concernent :

- Amélioration de l'élasticité de la peau.
- Stimulation du métabolisme cellulaire.
- Restauration de la structure cutanée.

Certaines huiles végétales telles que les huiles d'avocat, de sésame ainsi que le beurre de karité possèderaient, en outre, des facteurs naturels de protection contre les rayons ultra-violet (UV). Pour ces raisons susmentionnées, les huiles végétales sont utilisables pour la fabrication d'une grande variété de produits cosmétiques tels que crèmes, lait corporels, pommades, shampooings etc...

4. Principales familles chimiques de constituants des matières insaponifiables

Les matières insaponifiables des huiles végétales renferment généralement les familles chimiques suivantes :

- **Famille de composés terpéniques**
 - o Stéroïdes, 4-Méthylstéroïdes, Alcools triterpéniques tétra- et penta-cycliques, Caroténoïdes, Tocophérols, tocotriénols,...
- **Famille de composés aliphatiques :**
 - o Hydrocarbures saturés (cycliques, acycliques), Hydrocarbures insaturés (le squalène), Alcools gras.
- **Famille de composés aliphatiques**
 - o Alkyfuranes ; Alkylphénols (lignanes, polyphénols).

NB : Les terpènes hydroxylés présents dans les huiles végétales le sont en partie à l'état d'esters d'acides gras. Les alcools gras sont essentiellement présents dans les huiles végétales à l'état d'esters dénommés « cires ».

5. Exemples de matières insaponifiables

5.1. Les Stéroïdes

Les stéroïdes diffèrent les uns des autres par la nature et la position des différents groupements portés par ce noyau (figure 17), par la présence éventuelle de doubles liaisons et leur nombre. Les stéroïdes naturels sont répartis en quatre séries : les stéroïdes, les acides et sels biliaires, les stéroïdes hormonaux, les vitamines D et autres dérivés.

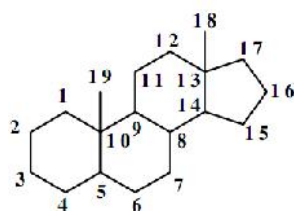


Figure 17 : Structure chimique d'un noyau stérane

Un stérol est un lipide possédant un noyau de stérane dont le carbone 3 est porteur d'un groupe hydroxyle. Ils sont classés en deux catégories :

5.1.1. Zoo-stérols (origine animale)

Pratiquement un seul représentant, mais très important : **le cholestérol** ; mais on trouve aussi le lanostérol, moins important, intermédiaire dans la biosynthèse du cholestérol et du coprostanol (figure 18).

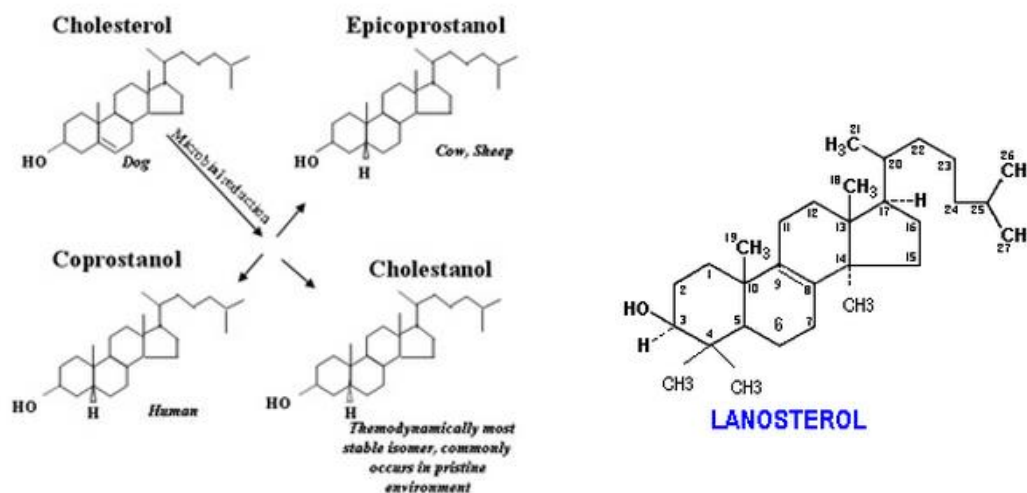


Figure 18 : Principaux stérols d'origine animale

5.1.2. Phyto-stérols (origine végétale)

Ils sont nombreux, différenciés par la chaîne en position 17 et/ou la position de la double liaison (5, 7, 5 et 7) (voir figure 17). Les stérols végétaux sont présents dans les légumes, les fruits, les légumineuses, les huiles végétales (carthame, tournesol, maïs, soja, olive, canola) et le tallöl, un sous-produit de l'industrie de la pâte de bois de conifère. Plus de 40 stérols végétaux ont été identifiés, le β -sitostérol, le stigmastérol et le campestérol étant les plus abondants (figure 19).

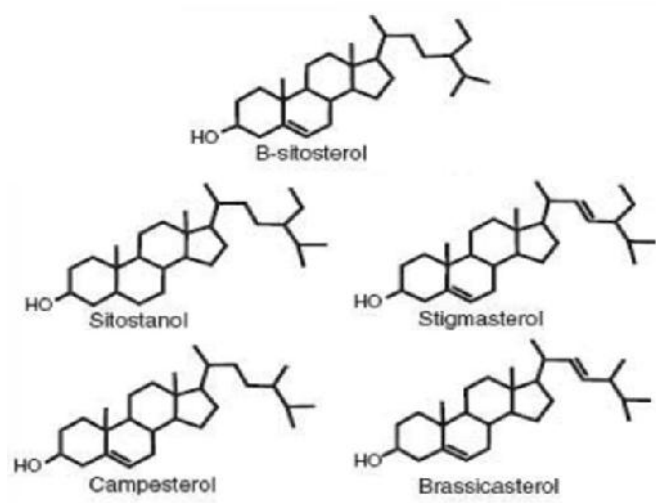


Figure 19 : Principaux stérols d'origine végétale

Ces stérols sont habituellement présents sous forme de stérols libres ou d'esters d'acides gras. Les stanols végétaux sont des stérols saturés et sont moins abondants dans la nature que les stérols. Les stanols résistent mieux à l'oxydation et ils sont tout aussi efficaces que les stérols pour réduire l'absorption de cholestérol. Ce sont des précurseurs :

- D'acides biliaires ;
- D'hormones du cortex surrénale (cortisone, etc.) et gonadiques (testostérone, oestrone) ;
- De vitamine D ;

Ils interviennent dans l'athérosclérose (cholestérol, alimentaire et endogène).

Rôles des phytostérols

Les effets des phytostérols sur la santé font l'objet de nombreux travaux depuis quelques années. C'est en raison de leur pouvoir *hypocholestérolémiant* que les stérols d'origine végétale ont suscité le plus d'intérêt. Par leurs propriétés amphiphiles, ils inhibent l'absorption intestinale du cholestérol en le remplaçant dans les micelles de sels biliaires. Il a été également suggéré que les phytostérols inhibent la biosynthèse du cholestérol et que le β -sitostérol en particulier interfère avec l'absorption du cholestérol.

Les phytostérols des huiles végétales (canola, soja, tournesol, maïs) sont un sous-produit de l'isolement des tocophérols (vitamine E).

Les phytostérols jouent un rôle important dans le domaine pharmaceutique pour la production de stéroïdes thérapeutiques et dans le domaine des produits cosmétiques en tant que émoullient, émulsifiant, dispersant, solubilisant.

5.2. Tocophérols

Les tocophérols et tocotriénols représentent une famille très homogène de produits, constitués d'un reste hydroquinone substitué par un ou plusieurs groupes méthyles, et d'une chaîne polyisoprénique plus ou moins saturée.

Les huit tocophérols et tocotriénols naturels isolés diffèrent entre eux par le nombre et la position relative des méthyles sur le cycle aromatique, mais la chaîne isoprénoïde est identique dans chacune des sous-familles. On les appelle α , β , et γ -tocophérols et tocotriénols. Ils sont utilisés comme antioxydants. Parmi les tocols, les seuls qui aient une importance pratique sont :

- α -tocophérol, principal tocophérol de l'huile de tournesol ou de l'huile d'olive, et considéré comme le plus actif du point de vue biologique ;
- Le β -tocophérol, présent dans l'huile de germe de blé ;
- Le γ -tocophérol, principal tocophérol de l'huile de soja, de colza et de maïs ;
- δ -tocotriénol, présent dans l'huile de maïs et de palme.

Utilisations

Les antioxydants utilisés en cosmétique devront répondre à des critères de choix sévères. En effet, ils doivent protéger de l'oxydation due à l'air, mais aussi des dégradations photo-induites. Ils ne doivent pas altérer l'aspect, l'odeur ou la couleur du produit. Ils ne doivent pas également être toxiques ou allergisant.

Des études ont montrées que α -tocophérol est plus efficace que les autres tocophérols. Il est courant de dire que l'activité antioxygène des tocophérols varie dans l'ordre inverse de leur activité vitaminique. La supplémentation n'ajoute rien, surtout avec les huiles végétales qui contiennent des quantités importantes de tocophérols naturels, et si la dose est trop élevée, l'effet antioxydant s'inverse et se transforme en effet pro-oxydant. C'est le cas de α -tocophérol au-delà de 1000 ppm. En règle générale, les produits antioxydants sont des mélanges : BHT, BHA, Gallate de propyle, d'acide citrique et de tocophérol.

Les applications de la vitamine E sont les suivantes :

- Augmentation du flux sanguin capillaire au niveau de la peau ;
- Effet anti-inflammatoire ;
- L'effet protecteur de la décoloration des cheveux au soleil : est attribué à l'action retardatrice de la vitamine E sur la peroxydation des pigments mélaniques.

5.3. Le Squalène

Le squalène est un triterpène de formule : (E) 2, 6, 10, 15, 19, 23-Hexaméthyl-2, 6, 10, 14, 18, 22-tétracosahexène (figure 20). C'est un lipide de composition hydrocarbonée naturellement

produit par tous les organismes supérieurs y compris les humains (Il est notamment retrouvé dans le sébum humain). C'est un intermédiaire essentiel dans la biosynthèse du cholestérol, des hormones stéroïdes et de la vitamine D chez l'Homme. Il est présent en grande quantité dans l'huile du foie des requins d'où son nom, et en moindre quantité (0,1 à 0,7 %) dans l'huile d'olive et dans d'autres huiles céréalières, du son de riz, de germes de blé... Le squalène commercialisé est principalement extrait de foies de requins. Il est utilisé dans des produits cosmétiques et dans certains vaccins.

Cette molécule est utilisée en cosmétologie dans les crèmes hydratantes comme agent pénétrant rapidement la peau sans laisser de traces ou sensations grasses sur la peau et se mélangeant bien avec d'autres huiles et vitamines.

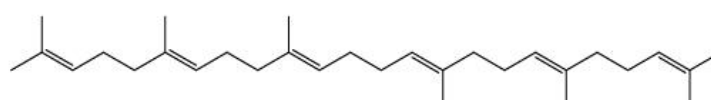


Figure 20 : Structure chimique de la molécule de Squalène

5.4. Caroténoïdes

On regroupe sous le terme de caroténoïde les carotènes et les xanthophylles. Ce sont des pigments plutôt orange et jaunes répandus chez de très nombreux organismes vivants. Liposolubles, ils sont en général facilement assimilables par les organismes. Ils appartiennent à la famille chimique des terpénoïdes, formés à partir de la polymérisation d'unités isoprènes à structure aliphatique ou alicyclique. Il est généralement admis qu'ils suivent des voies métaboliques similaires à celles des lipides. Ils sont synthétisés par toutes les algues, toutes les plantes vertes et par de nombreux champignons et bactéries (dont les cyanobactéries). La structure chimique du β -carotène et de vitamine A sont illustrées dans la figure 21.

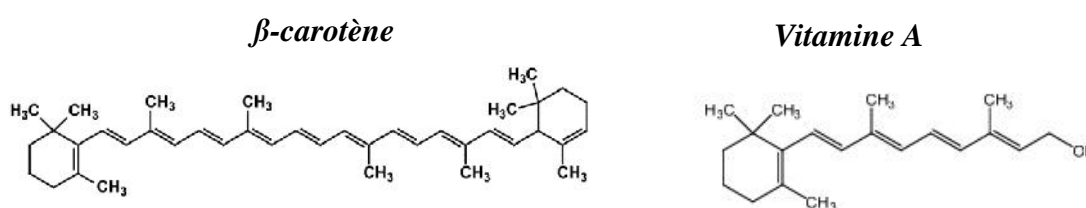


Figure 21 : Structures chimiques du β -carotène et de vitamine A

Certains d'entre eux sont largement utilisés dans l'industrie agro-alimentaire pour leurs propriétés colorantes, et également dans les industries cosmétique et pharmaceutique pour leurs propriétés antioxydantes et leur capacité de photoprotection.

Propriétés anti-oxydantes du β -carotène

- Réduit les risques de cancer de la prostate, des poumons, de la gorge, du larynx, des seins, de la vessie, de l'œsophage, et de l'estomac ;
- Effets bénéfiques sur la vision (vitamine A = rétinol, pigment de l'œil)
- Effets bénéfiques sur le système immunitaire, réduit les risques d'infections
- Cicatrisations des plaies ;
- Protection de la peau contre des agressions extérieures (soleil)
- Protège les cellules cérébrales contre les dommages liés à l'âge ;
- Diminue les risques d'infarctus et d'accidents vasculaires cérébraux ;
- Favorise la croissance harmonieuse des tissus épithéliaux.

Chapitre V : Les produits de maquillage

- 1. Les catégories de produits cosmétiques**
- 2. Le rouge à lèvres**
- 3. Les Fonds de Teint**
- 4. Les vernis à ongles**

Chapitre V : Les produits de maquillage

1. Les catégories de produits cosmétiques

D'une manière générale, les produits cosmétiques sont classés en 6 catégories :

- Produits de soin du visage et du corps : Hydratant, antirides, antiâge, ...
- Le maquillage :
 - o Contour des yeux : Mascara, liner.
 - o Visage : Poudres, blush, bronzer, fond de teint, etc.
 - o Lèvres : Rouge à lèvres, brillants à lèvres etc.
 - o Ongles : Vernis à ongles.
- Les solaires : protègent contre les UV et cancer de la peau (autobronzants et pré et post solaires).
- Les produits d'hygiène corporelle : savons traditionnels et synthétiques, déodorant, dépilatoire,...
- Les capillaires : shampoing, coloration et teintures, mise en plis, permanentes, ...
- Les parfums : parfums, extraits, eau de toilette, eau de parfums, ...

2. Le rouge à lèvres

2.1. Définition

Le rouge à lèvres est un produit cosmétique permettant de souligner les lèvres en les colorants ou non. Ils servent à protéger les lèvres du dessèchement et des gerçures et en améliorer l'aspect en en modifiant la couleur et le brillant.

Un rouge à lèvres n'est pas forcément rouge, même si le plus souvent sa couleur est proche du rouge (rouges vifs, sombres, roses, orangés, etc.), des couleurs comme le bleu ou le vert ne se rencontrent qu'exceptionnellement.

2.2. Qualités requises

Les rouges à lèvres doivent :

- S'appliquer facilement.
- Ne pas irriter la muqueuse labiale.
- Etre de consistance stable malgré les variations de température.
- Laisser un film souple qui adhère aux lèvres.
- Ne pas devenir cassant.

- Etre résistant à l'essuyage mais facile à enlever.
- Résistant à la salive.
- Etre comestible.
- Etre inaltérable.

2.3. Composition

Un rouge à lèvres est essentiellement composé d'une phase grasse appelée *corps blanc* associé à des colorants, des adjuvants et des additifs.

2.3.1. Le Corps Blanc

C'est un mélange de corps gras de différentes formes et diverses origines, on retrouve :

- Les cires pour la *brillance* et la *consistance* (cire d'abeille, cire de carnauba, ...).
- Les beurres ou graisses pour l'*onctuosité* et l'*adhérence* (beurre de karité, lanoline, vaseline...).
- Les huiles pour le *glissant* (huile de jojoba, huile de paraffine, huile de silicone...).

2.3.2. Les Colorants Insolubles

Ce sont essentiellement de pigments et des laques. On trouve :

- Les minéraux : les plus utilisés sont : l'oxyde de fer (jaune, brun ou rouge), dioxyde de titane (pour éclaircir).
- Les laques : utilisées pour les couleurs vives et transparentes (fluorescéine).
- Les agents nacrant pour donner du relief ou créer des couleurs irisées (micatitane).

2.3.3. Les Conservateurs

Ils sont subdivisés en deux catégories :

- Les antioxydants (tocophérol, BHT ou BHA).
- Les antimicrobiens (huiles essentielles).

2.3.4. Les Parfums

Ils doivent être discrets et comestibles. Ce sont généralement des arômes alimentaires assez neutres comme la vanille ou l'orange.

2.3.5. Les Principes Actifs

Certains sont obligatoires : filtres solaires et cicatrisant (vitamine A) et d'autres apportent leurs particularités :

- Matifiant (talc, kaolin).
- Intransférable (silicone volatile).
- Longue tenue (polymère d'acétate de vinyle).

2.4. Types de rouges à lèvres

Il en existe cinq catégories de rouge à lèvres à savoir :

a) Les indélébiles

Ils sont dits non transferts. Ils contiennent des résines silicones associées à des silicones volatiles. Ils ont l'inconvénient de dessécher les lèvres.

b) Les gras

Ils produisent un effet de grande brillance mais tiennent moins bien.

c) Les semi-gras

Ces produits brillent tout en tenant sur la muqueuse.

d) Les brillants à lèvres

Ils sont riches en graisses. Ils apportent beaucoup de brillance aux lèvres.

e) Les mats

Ils sont couvrants. Ils apportent un maquillage sophistiqué et une bonne tenue. Le rouge à lèvres mat est un rouge à lèvres qui donne un résultat mat sur les lèvres. Il permet de colorer intensément les lèvres tout en restant discret car il ne contient pas d'agents de brillance. Le rouge à lèvres mat, à la différence du rouge à lèvres brillant, est formulé avec des huiles sèches.

2.5. Formulation et fabrication classiques d'un rouge à lèvres

Un rouge à lèvres est un produit typiquement anhydre dont la composition classique est présentée dans le tableau VII.

Tableau VII : Composition d'un rouge à lèvres classique.

Matières premières	Pourcentage
Cires	20
Corps gras pâteux	10
Huiles	50
Actifs / poudres / parfums	10
Pigments	10

Les cires les plus fréquemment utilisées sont les cires végétales de *candelilla* et de *carnauba*, la cire d'abeille et les cires minérales *ozokérites*. Les corps gras pâteux sont généralement des beurres végétaux type beurre de karité ou d'origine animale type lanoline. Parmi les huiles traditionnelles, on trouve des huiles végétales et des paraffines liquides. Ces dernières sont particulièrement appréciées pour leur inertie à l'oxydation. L'huile végétale préférentiellement

utilisée est l'huile de ricin (forte viscosité). Le procédé de fabrication classique généralement adopté par l'industrie est représenté dans la figure 22.

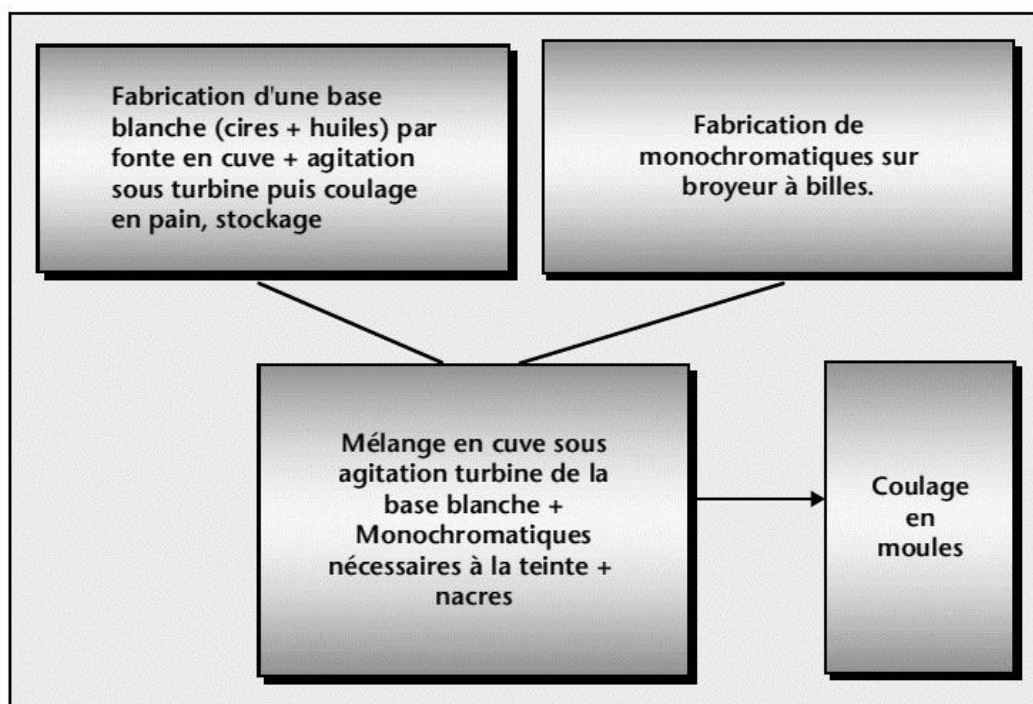


Figure 22 : Procédé de fabrication classique d'un rouge à lèvres

Bien qu'il existe des règles basiques de formulation et de fabrication, tout l'art du formateur consiste à jouer avec les ratios classiquement connus afin d'apporter au produit fini des caractéristiques variables tout en restant dans des critères d'acceptation qualité. Ainsi, la proportion respective de cires et d'huiles incorporées dans la formulation apporte au rouge à lèvres des propriétés bien spécifiques. Par exemple, plus le pourcentage de cires est élevé, plus le rouge à lèvres aura une tenue optimisée. Plus le pourcentage d'huile est élevé, plus le rouge à lèvres aura une brillance importante.

3. Les Fonds de Teint

3.1. Définition

Les fonds de teint sont des préparations colorées destinées à unifier le teint de l'épiderme, à la colorer légèrement et à améliorer l'aspect de la peau en dissimulant ses petites imperfections.

3.2. Qualités requises

Les fonds de teint doivent :

- S'étaler facilement.
- Avoir un bon pouvoir couvrant.

- Donner un aspect mat durable à la peau.
- Etre agréable de texture.
- Ne pas être irritant.
- Ne pas dessécher la peau.

Ils peuvent aussi être protecteurs vis-à-vis des agressions extérieures ou matifiant en absorbant le sébum présent à la surface de la peau.

3.3. Composition

Les fonds de teint sont essentiellement composés d'excipient associé à une phase pulvérulente, des adjuvants, des additifs et des principes actifs.

a. Excipient

On utilise généralement des émulsions huile dans eau plus ou moins fluide pour les textures crème ou fluides, et des solutions hydrophiles colloïdales pour les textures gel.

b. Phase pulvérulente

Un fond de teint contient 10% de poudres non colorées qui donnent les qualités cosmétiques. Il contient :

- Un agent glissant pour favoriser l'étalement.
- Un agent couvrant pour masquer la carnation naturelle.
- Un agent matifiant pour absorber les excès de sébum et de sueur.
- Un agent d'adhérence pour améliorer la tenue.

Un fond de teint contient aussi des colorants insolubles en particulier des pigments minéraux associés ou non à des agents de nacrage.

c. Adjuvants

Ils sont représentés par :

- Un humectant pour empêcher la déshydratation du produit.
- Un conservateur antimicrobien et/ou un conservateur antioxydant.

d. Additifs

Un parfum léger est souvent associé dans la formulation d'un fond de teint.

e. Principes actifs

Divers substances actives sont ajoutées au fond de teint. Les plus importantes sont :

- Un filtre car le fond de teint est considéré comme un produit de jour.
- Un hydratant pour empêcher la déshydratation de la peau.
- Un anti radicalaire pour fond de teint anti-âge.

3.4. Catégories

Il en existe plusieurs catégories de fond de teint à savoir :

a. Les fonds de teint fluide

Ils sont faciles et agréables à porter, ils donnent un aspect naturel et transparent à l'épiderme.

b. Les fonds de teint crème

Ils sont plus couvrants que les fluides. Ils sont de texture plus ou moins onctueuse.

c. Les fonds de teint gels

Ils sont sans couvrance. Ils sont surtout utilisés pour donner bonne mine.

d. Les fonds de teint en stick

La couvrance de ce type de produits est plus importante. Ils sont essentiellement utilisés en maquillage professionnel et pour masquer les imperfections telles que les cicatrices.

4. Les vernis à ongles

4.1. Définition

Le vernis à ongles est un accessoire de beauté destiné aux ongles. Il est utilisé pour couvrir les ongles des mains et des pieds, le vernis à ongles permet d'embellir les ongles, et à les renforcer.

4.2. Composition

Les propriétés fondamentales d'un vernis sont la fluidité et la capacité à l'étirement. Pour ce faire on utilise :

- Un agent filmogène pour donner une résistance au produit (nitrocellulose).
- Une ou plusieurs résines pour avoir plus de brillance et d'adhérence au vernis (copolymères acryliques ou des polyesters).
- Une ou plusieurs plastifiants pour la souplesse.
- Des solvants pour la mise en solution de la nitrocellulose et des résines (l'acétate de butyle et l'acétate d'éthyle).
- Des pigments et des nacres (Fe_2O_3 ou TiO_2).
- Agents thixotropants ou agents rhéologique utilisés pour maintenir en suspension les nacres et pigments afin de minimiser les risques de sédimentation (argiles bentonites ou hectorites).

4.3. Caractéristiques techniques

- L'ajustement des teneurs en nitrocellulose, résines et plastifiants permet d'obtenir un film aux propriétés adaptées (dureté, tenue,...).

- Généralement la matrice « solvants» représente 70% du poids total d'une formule.
- Le temps de séchage d'un vernis dépend de la vitesse d'évaporation du solvant et de la nature de la matrice dans lequel il est inséré.
- La tenue, la brillance, la facilité d'application et le temps de séchage constituent les quatre caractéristique techniques essentielles d'une formulation de vernis à ongles.
- L'innocuité des constituants et la stabilité du produit (absence de sédimentation et de synérèse) sont quant à eux des critères indispensables pour toute formulation commerciale.

Chapitre VI : Description des huiles, beurres et cires d'intérêt cosmétique

1. Les Huiles

2. Les cires

3. Les beurres

Chapitre VI : Description des huiles, beurres et cires d'intérêt cosmétiques

1. Les Huiles

1.1. Les huiles végétales

1.1.1. Introduction

La plupart des huiles végétales sont fragiles. Pour conserver leurs propriétés et éviter leur oxydation (rancissement), il convient de les entreposer au frais (réfrigérateur) dans des bouteilles opaques, quitte à avoir un petit flacon prêt à l'emploi à température ambiante.

En cosmétologie, de nos jours, les huiles végétales sont les adjuvants incontournables pour l'utilisation des huiles essentielles. Celles-ci extrêmement concentrées doivent être diluées dans une huile de base pour les préparations à usage externe.

L'huile végétale donne l'onctuosité nécessaire à la pénétration des molécules aromatiques et elles soutiennent, complètent et renforcent l'action des huiles essentielles avec leurs propriétés spécifiques (vitamines, acides gras) liées aux graines ou fruits dont elles sont issues. Aussi, il est très important, d'utiliser des huiles végétales de première qualité, non raffinées : vierges, première pression à froid, et biologiques c'est encore mieux.

Riches en acides gras insaturés, ces huiles contribuent à hydrater notre peau : elles pénètrent bien, reconstituent le film lipidique protecteur, adoucissent, assouplissent, régénèrent, tonifient notre épiderme. Elles assurent les fonctions métaboliques et physiologiques effectuées par les cellules.

1.1.2. Exemples d'huiles végétales utilisés en cosmétiques

a) Amande douce (*Prunus dulcis*)

C'est l'huile de référence pour les soins de la peau. Onctueuse et douce, elle est riche en vitamines A et E et en protéines ; elle est nourrissante. Elle est recommandée pour les peaux sèches et irritées tout en convenant parfaitement bien aux peaux grasses. Elle constitue l'une des meilleures bases pour les crèmes, les produits nettoyants et les huiles de bain.

b) Argan (*Argania spinosa*)

Cette huile très fine est produite au Maroc. Elle est extraite des amandes de l'arganier. Très riche en bêta-carotènes (précurseurs de la vitamine A) qui lui confèrent d'exceptionnelles propriétés régénératrices de la peau. Particulièrement riche en vitamine E, elle est anti-oxydante. Nourrissante, fortifiante, assouplissante, protectrice des agressions extérieures c'est presque une huile miraculeuse pour les peaux dévitalisées.

c) Avocat (*Persea gratissima*)

Très riche en vitamine A, elle est régénérante cellulaire et ralentit la desquamation. Sa vitamine B stimule le métabolisme cellulaire. Riche en acides gras insaturés et lécithine (émulsifiant), elle est bien absorbée par la peau et fixe l'eau. Elle prévient les gerçures (acides gras).

d) Germe de blé (*Triticum vulgare*)

L'huile de germe de blé est l'une des sources naturelles les plus riches en "vitamine" E, aux propriétés régénérantes et anti-inflammatoires, ainsi que les vitamines A, D et K. Elle soigne les peaux fatiguées et rajeunit les peaux ridées. Elle présente des propriétés anti-oxydantes. Ajoutée à raison de 5% aux autres huiles végétales, elle évite leur rancissement.

e) Olive (*Olea europaea*)

Elle contient principalement des acides oléiques, mais aussi de l'acide linoléique et palmitique. Sa richesse en minéraux, vitamines, et protéines lui confèrent une action régénérante et nourrissante favorisée par une bonne pénétration. Elle est adoucissante et constitue un soin de qualité pour la peau.

f) Onagre (*Oenothera biennis*)

Très riche en acides gras essentiels polyinsaturés dont 78% d'acide linoléique. Elle présente une teneur en acides gras gamma-linolénique (9%), très rare dans le monde végétal, essentiels à notre organisme.

Sa richesse en vitamine E et en acides gras essentiels contribue à un effet positif sur les soins de la peau et sa régénérescence. L'huile d'onagre est bien connue pour ses vertus antirides. Elle rétablit l'équilibre de la peau, et la régénère. Elle revitalise aussi les cheveux fatigués. Ses propriétés apaisantes, soulagent les personnes affectées d'eczéma, névrodermites et psoriasis.

g) Pépins de raisins (*Vitis vinefera*)

Très riche en acides gras essentiels (acide linoléique). Elle est régénérante cellulaire. C'est une excellente base de massage pour appliquer les huiles essentielles qui pénétreront en profondeur. Ses propriétés anti-oxydantes en font un élément anti-vieillessement.

h) Sésame (*Sesamum indicum*)

Sa grande douceur la recommande pour les massages et crèmes de contour des yeux. Elle est revitalisante en agissant sur les cellules nerveuses. Elle est bienfaisante pour les peaux sèches et apaise les irritations cutanées (eczéma, psoriasis).

i) Soja (*Glycine soja*)

Riche en lécithine et en vitamine E, l'huile de soja sert de base à l'huile de calendula préparée avec les extraits de calendula. Ses propriétés : douceur de la peau, calmante, raffermissante, elle contribue à fixer l'eau.

1.2. Les huiles minérales

1.2.1. Définition

Les huiles minérales sont des corps gras inertes issus de minéraux. Ces huiles sont initialement obtenues par distillation de la houille, du pétrole ou de certains schistes.

1.2.2. Utilisation

Elles servent énormément dans l'industrie comme lubrifiants mécaniques ou huiles de moteurs. Elles peuvent être aussi isolées à partir des déchets du processus de raffinage dans l'industrie pétrochimique.

Pour la formulation cosmétique, on traite bien entendu ces corps gras afin de les rendre stables, incolores, inodores et « propres » à la consommation.

1.2.3. Avantages

Les avantages de tels ingrédients pour le fabricant sont nombreux : prix très bas, stabilité dans les formules, innocuité pour la peau... Ils ont en outre un pouvoir « occlusif », ce qui leur permet de former un léger film sur la peau et de limiter la perte naturelle en eau. Ils sont donc de bons hydratants par voie indirecte.

1.2.4. Inconvénients

Ces ingrédients comptent aussi beaucoup de désavantages. Ils sont issus de la pétrochimie et leur bilan écologique est désastreux. Se retrouvant dans l'environnement une fois rincés (on les trouve dans les gels douches !), ils sont polluants. Enfin, ils n'apportent aucun élément nutritif à la peau.

1.2.5. Exemple d'huiles minérales : Huile de paraffine

La paraffine liquide est une huile minérale composée d'un mélange d'hydrocarbures aliphatiques saturés (C₁₄ à C₁₈) et cycliques tirés du pétrole (isoalcanes et cycloalcanes). C'est un liquide huileux, incolore, transparent, pratiquement insoluble dans l'eau qui doit répondre aux exigences de la Pharmacopée Européenne.

En usage interne, la paraffine liquide est employée depuis le 19^{ème} siècle comme laxatif. En usage externe, elle entre dans la composition de nombreuses préparations dermatologiques et cosmétiques, comme excipient ou comme émollient.

La paraffine a été utilisée également pour la conservation de la viande. Elle est employée en alimentation comme agent d'enrobage (E905).

La variété employée dans la fabrication des bougies et pour l'imperméabilisation du papier (qui peut être aussi faite avec la gomme sandaraque), fond vers 50-60 °C. Elle est nommée « graisse minérale » ou « ozocérite ».

2. Les cires

2.1. Définition

Chimiquement, la cire est un ester de l'éthylène glycol et de deux acides gras ou un monoester d'acide gras et d'alcool à longues chaînes. Le terme de cire a longtemps fait référence à la cire d'abeille, substance sécrétée par les abeilles pour construire les rayons de leur ruche. Plus généralement, une cire est une substance dont les propriétés sont similaires à celles de la cire d'abeille. La cire est un corps chimiquement très stable et ses propriétés ne varient guère dans le temps.

2.2. Propriétés des cires

Une cire est caractérisée par :

- une plasticité : une cire est malléable à température ambiante ;
- un point de fusion supérieur à 45 °C (ce qui différencie les cires des graisses et des huiles) ;
- une faible viscosité lorsqu'elle est fondue (à la différence de beaucoup de plastiques) ;
- l'hydrophobie : une cire est insoluble dans l'eau.

2.3. Origine et nature des cires

Les cires sont de nature, de composition et d'origine extrêmement variées. Elles peuvent être, en première approche, réparties en deux grands groupes, celui des cires naturelles minérales ou organiques et celui des cires artificielles ou synthétiques.

2.3.1. Les cires minérales

Dans cette catégorie, on peut distinguer deux types de cires suivant leur composition. Ainsi l'ozocérite, extraite de la lignite, et les paraffines issues du raffinage du pétrole sont constituées exclusivement d'hydrocarbures linéaires ou ramifiés. En revanche, les cires montaniques, qui sont de véritables cires végétales fossilisées, sont constituées principalement d'esters, d'acides et d'alcools gras. Les cires organiques, par opposition aux cires minérales, sont synthétisées par des organismes vivants. Les lipides sécrétés sont alors de nature très complexe.

2.3.2. Les cires animales

La plupart des espèces animales produisent également des cires que l'on retrouve au niveau de la cuticule chez les insectes, de la peau ou des poils chez les mammifères (lanoline, céramides), des plumes chez les oiseaux (lipides de la glande uropygiale) sans oublier la fameuse cire d'abeilles.

La cire d'abeilles

Elle est exsudée par une glande située sous l'abdomen de l'abeille. Elle contient entre 70 et 80 % d'esters à longues chaînes qui ont entre 36 et 54 carbones. La cire d'abeille possède une structure compacte et légèrement granuleuse. Elle est molle vers 35°C, insoluble dans l'eau et soluble dans le sulfure de carbone, le benzène et le pétrole. Pure, la cire d'abeille est blanche. Elle prend une coloration jaune canari lorsqu'elle contient du pollen et de la propolis.

La cire d'abeille est aussi utilisée par les industriels de la cosmétique pour les produits de beauté comme les crèmes, les lotions et les rouges à lèvres. Elle sert également à la fabrication de médicaments, des chandelles et parfois à l'imperméabilisation et traitement d'entretien de certains matériaux comme le bois, le cuir et même le métal. Elle est aussi autorisée comme additif alimentaire (E901).

2.3.3. Les cires végétales

Il existe à l'heure actuelle de nombreuses cires végétales naturelles disponibles sur le marché, mais seules quelques-unes sont produites en quantités significatives. Ces cires proviennent essentiellement de plantes dédiées à leur production ou constituent des sous-produits d'industries agroalimentaires. Il pourra s'agir par exemple de cires issues du raffinage d'huiles végétales (tournesol, son de riz) ou celles extraites de coproduits végétaux comme les cires de canne à sucre. On pourra noter également les cires issues de plantes à fibres textiles ou papetières comme le kenaf (*Hibiscus cannabinus*), le lin. Cependant les trois cires les plus emblématiques de part l'importance de leur production ou la diversité de leurs utilisations, sont : les cires de Carnauba, de Candellila, et de Jojoba.

i. La cire de Carnauba

Le Carnauba est un palmier extrêmement courant dans le nord-est du Brésil dont la cire, à la surface de ses palmes, est exploitée à grande échelle. Qualifiée de « reine des cires » en raison de sa composition et de ces propriétés uniques, elle représente, en volume, plus de 60 % du marché des cires végétales. En termes de propriétés, la cire brute de Carnauba est jaunâtre à légèrement brune, extrêmement dure et cassante avec un point de fusion compris entre 80 °C et 86 °C. Elle est composée à 80-90 % d'esters associant à des acides et des alcools et des diols. En termes d'applications, la cire de Carnauba s'utilise souvent en association avec la cire d'abeille dans une multitude de produits comme :

- les cirages pour chaussures.
- les cosmétiques, et tout particulièrement les rouges à lèvres,

- les produits alimentaires où elle sert d'agent d'enrobage ou de texture (E903), notamment dans les chewing-gums.

ii. La cire de Jojoba

Le Jojoba est un arbuste pérenne à feuillage persistant, de 2 à 2,5 de haut, originaire des régions semi-arides du nord-ouest du Mexique et du sud-est des États-Unis. La cire de Jojoba a la triple particularité de provenir d'une graine (et non de cuticule), d'être liquide à température ambiante et d'avoir une teneur exceptionnellement élevée en esters, autour de 97 %. Elle est obtenue avec un rendement massique de 43-60 %, sous forme d'un liquide légèrement jaunâtre et inodore. Pour ces propriétés, entre autres, hydratante, équilibrante, émolliente et son toucher non gras, la cire de Jojoba trouve ses principales applications en cosmétique sous forme brute ou raffinée, ou de dérivés (hydrogénés, ethoxylés). Elle est un ingrédient essentiel dans de nombreux produits comme les savons, les shampoings, les crèmes pour la peau, les mascaras ou encore les crèmes de protection solaire.

iii. La cire de Candellila

La cire de Candellila est obtenue à partir de différentes espèces d'euphorbiacées. Elle est natives du désert de Chihuahua au Mexique et qui doivent leur nom à leur forme de « petite chandelle ».

La cire de Candellila se présente sous forme d'un solide jaunâtre brillant, dur et cassant dont la plage de fusion est comprise entre 68 et 73 °C. Elle est obtenue à partir des tiges séchées, avec un rendement de 1,5 à 2,5 % en poids par rapport à la plante.

Contrairement aux deux précédentes, la cire de Candellila raffinée est en majorité constituée d'alcane en C₂₉-C₃₃ avec une teneur pondérale relative de 42 %. Cette composition particulière se traduit par une teneur exceptionnelle en insaponifiable de l'ordre de 70-77 %/.

Les applications de cette cire sont extrêmement variées. Elle est le plus souvent utilisée en mélange avec d'autres pour apporter de la dureté sans augmenter le point de fusion. On la trouve dans divers produits alimentaires, notamment comme agent d'enrobage (E902), ou comme substitut de cire d'abeille. À l'instar de la cire de Carnauba, de nombreux produits pharmaceutiques et cosmétiques (lotions et baume pour les lèvres notamment) en contiennent également, tout comme certains cirages, produits de lustrage, adhésifs ou colorants.

2.3.4. Les cires artificielles

Dans ce deuxième groupe, les cires artificielles peuvent désigner entre autres :

- i. Les esters synthétisés à partir d'acides gras à longue chaîne (saturée ou non) et d'alcools divers parfois d'origine végétale.

- ii. Les produits d'hydrogénation et/ou de métathèse d'huiles végétales.

3. Les beurres

3.1. Définition

Les beurres sont des corps gras solides à température ambiante, qui fondent à des températures proches de celle de la peau.

3.2. Types de beurres

On distinguera les **beurres natifs** ; généralement extraits de noyaux ou de graines, et dont les constituants principaux sont des triglycérides et des **beurres fabriqués**, obtenus par divers procédés physiques ou chimiques, et dont les textures sont proches de celles des beurres natifs. Ces matières premières connaissent un regain d'intérêt auprès des formulateurs de produits cosmétiques naturels, car ils sont faciles à formuler, sont de très bons émoullients et participent grandement à l'amélioration du toucher des formules. Les plus connus sont les beurres de Karité et de mangue. Ils rentrent dans la composition aussi bien de produits de soin que de maquillage, auxquels ils apportent l'onctuosité, le glissant, l'émoullience, et permettent d'augmenter l'homogénéité des phases grasses.

Le beurre de karité

Appelé également beurre végétal, est une substance comestible extraite des fruits du karité, un arbre poussant dans les savanes arborées de l'Afrique de l'Ouest. Le beurre de karité est utilisé dans la cuisine traditionnelle ou dans l'industrie du chocolat comme substitut au beurre de cacao. Il est surtout connu pour ses propriétés cosmétiques comme hydratant et assouplissant de la peau. Il est composé d'acide oléique (40-60%); acide stéarique (20-50%); acide linoléique (3-11%); acide palmitique (2-9%); acide linoléique (<1%); acide arachidique (<1%).

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

- Allouche J., 2003. Développement de nouvelles méthodes pour l'élaboration d'émulsions multiples Eau/Huile/Eau. Thèse doctorat en Sciences de l'institut national polytechnique de Lorraine, France, 175p.
- Anonyme, 2001. Tensioactifs et oléagineux, ADEME, Angers, France, 80p.
- Anonyme, 2003. Référentiel définissant les produits cosmétiques écologiques et biologiques. Décret n° 95-354 du 30/03/95 sur la certification des produits industriels et des services, ECOCERT, France, 42p.
- Aubry J.M. et Sebag H., 2005. Formulation Cosmétique, Matières premières, concepts et procédés innovants. EDP Sciences, France, 191p.
- Bandres M., 2007. Synthèse de solvants et plastifiants d'origine naturelle selon une démarche d'écoconception. Application à la formulation de vernis à ongles. Thèse doctorat en Sciences de l'institut national polytechnique de Toulouse, France, 282p.
- Barel A.O. ; Paye M. et Maibach H.I., 2001. Handbook of cosmetic science and technology, 3rd edition. Marsel Dekker Ink, New York, USA, 909p.
- Bognolo G., 2013. Tensioactifs non ioniques : Mise en œuvre industrielle. In Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés J2265, 1-9.
- Chanteloube F., 2004. La réglementation cosmétique et ses adaptations aux matières premières cosmétiques. OCL, 11, 407-410.
- de Clermont-Gallerande H., 2006. Évolution des corps gras utilisés dans la formulation des rouges à lèvres au cours des quinze dernières années. OCL, 13, 322-325.
- Delamare le Deist F., 2009. Les cosmétiques biologiques à la loupe. Mastère Management des Industries de Santé, Groupe ESC, Toulouse, France, 53p.
- Dixit S., 2003. Lipids that Act in a Cosmetic Pack. Chemical Weekly, 9, 191-194.
- Durand L., 2010. Développement et évaluation de formulations de produits solaires conditionnés sous forme d'aérosol. Thèse doctorat en Sciences Biomédicales et Pharmaceutiques à l'université libre de Bruxelles, 280p.
- El Jabri A. 2007. LES PRODUITS COSMETIQUES : tout savoir sur la pharmacie au Maroc, www.pharmacies.ma.
- Fairhurst D. et Loxley A., 2012. Micro- and Nano-encapsulation of Water- and Oil-soluble Actives for Cosmetic and Pharmaceutical Applications. Particle Sciences Inc., Bethlehem, PA, USA.

- Genot C. et Michalski M., 2010. Impact métabolique des structures et de l'oxydation des lipides dans les aliments. *Innovations Agronomiques*, 10, 43-67.
- Guery J., 2006. Emulsions doubles cristallisables : Stabilité, encapsulation et relargage. Thèse doctorat de l'université Paris VI. France, 178p.
- Guilbot J., 2006. Importance des corps gras dans le domaine des tensioactifs. *OCL*, 13, 178- 186.
- Gunstone F D., 2004. *The Chemistry of Oils and Fats Sources, Composition, Properties and Uses*. Blackwell Publishing Ltd, CRC PRESS, Oxford, UK, 307p.
- Huang Z-R., Lin Y-K. et Fang J-Y., 2009. Biological and Pharmacological Activities of Squalene and Related Compounds: Potential Uses in Cosmetic Dermatology. *Molecules*, 14, 540-554.
- Jora, 2010. *Journal officiel de la république algérienne*. N° 26 du 21 avril 2010.
- Judde A., 2004. Prévention de l'oxydation des acides gras dans un produit cosmétique : mécanismes, conséquences, moyens de mesure, quels antioxydants pour quelles applications ? *OCL*, 11, 414-418.
- Lasic D.D., 1995. Applications of Liposomes. In Lipowsky R. and Sackmann E., *Handbook of Biological Physics*, Elsevier Science B.V., USA, 29p.
- Lecomte J., 2009. Les cires végétales : sources et applications. *OCL*, 16, 262-266.
- Lefur A. et Arnaud J-P., 2004. Les lipides polaires : actifs et vecteurs cosmétiques. *OCL*, 11, 336-339.
- Lorin A., Flore C., Thomas A. et Brasseur R., 2004. Les liposomes : description, fabrication et applications. *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* 8, 163–176
- Loubat-Bouleuc N., 2004. Les esters en cosmétologie : généralités et fonctionnalités. *OCL*, 11, 454-456.
- Mahieu V. et Moucheron C., 2003. La chimie des produits cosmétiques. *Atelier de chimie*. CUDEC, les Cahiers du CeDoP, 29p.
- Mazza G., 2006. *Handbook of Functional Lipids. Functional Foods and Nutraceuticals Series*. CRC Press Taylor & Francis Group, USA, 543p.
- McClements JD., 2005. *Food Emulsions : Principles, Practices, and Techniques Second Edition*. CRC PRESS, USA, 632p.
- Mouloungui Z., Alfos C. et Rossignol-Castera A., 2006. Utilisation des lipides non polaires dans les rouges à lèvres : état de l'art et perspectives. *OCL*, 13, 226-328.
- Myers D., 2006. *Surfactant Science and Technology, Third Edition*. John Wiley & Sons, Inc, 400p.

- O'Brien RD., 2004. FATS and OILS Formulating and Processing for Applications, Second Edition CRC PRESS, USA, 575p.
- Paquatte O., 2004. Utilisation de beurres en cosmétique. OCL, 16, 259-261.
- Piccardi N. , Broutin N., Garnier S., Legrand J., Choulot J-C, Chadoutaud B. et Msika P., 2004. Nouvelles applications des insaponifiables et des lipides de synthèse d'origine végétale en dérmocosmétique. OCL, 11, 440-445.
- Rancurel A., 2004. Huiles, corps gras et produits cosmétiques. OCL, 11, 398-400.
- Rohmer M., 2012. La chimie, un outil pour comprendre la nature. EDP Sciences, France, 22p.
- Rossow V., 2008. Huiles Et Dérivés À Bénéfices Nutritionnels et Cosmétiques : Le cas des beurres végétaux et des cires d'origine naturelle. OCL, 15, 272-274.
- Salager J.I. et Anton R., 2006. Formulation des émulsions par la méthode du HLD. In Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés J2, Chapitre 158, 1-16.
- Simonnet J.T., Richart P., Aubrun O. et L'Alloret F., 2004. Nanoformulation des corps gras. Nanocapsules, nanoémulsions. OCL, 11, 448-453.
- Sjoblom J., 2006. Emulsions and Emulsion Stability. Second Edition, Taylor & Francis Group, LLC, 662p.
- Tadros T.F., 2008. Colloid Aspects of Cosmetic Formulations with Particular Reference to Polymeric Surfactants. In Colloids and Interface Science Series, Vol. 4. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 34p.