

Comparaison entre un mélange cire/huile volatile et des beurres d'origine végétale dans une formule de maquillage longue-tendue : étude rhéologique et structurale comparée à la performance du produit

Charlène Hubert, Cristelle Meriadec, Pascal Panizza, Franck Artzner, Hélène de Clermont-Gallerande

(traduction post-éditée par N. Bacaër, suggestions d'amélioration : nicolas.bacaer@ird.fr)



Résumé

Le maquillage longue-tendue a été créé afin d'éviter la migration du produit sur la peau au cours de la journée. Actuellement, la technologie de formulation la plus utilisée pour en obtenir est basée sur l'utilisation d'agents filmogènes avec des huiles volatiles. Cependant, avec la tendance croissante des cosmétiques naturels, les composés volatils d'origine pétrolière sont de plus en plus délaissés. L'objectif de cette étude est de déterminer si un mélange de beurres d'origine végétale peut être choisi pour remplacer un mélange d'huile volatile et de cire synthétique dans une ombre à paupières longue-tendue. De premières comparaisons ont été réalisées entre deux beurres de jojoba et un mélange cire/huile volatile dans le but d'identifier le meilleur candidat pour remplacer ce dernier. Puis, le meilleur candidat a été incorporé en formule et les formules finies ont été comparées en utilisant l'évaluation sensorielle, la rhéologie et la diffusion des rayons X. Les résultats montrent qu'il est possible de conserver la texture, les propriétés rhéologiques et l'organisation structurale d'une formule en remplaçant un mélange cire/huile volatile par des beurres végétaux. Toutefois, cela ne signifie pas que les formules se comporteront de la même façon sur les paupières au fil du temps. Ce travail illustre la réelle complexité à laquelle sont confrontés les formulateurs lorsqu'ils doivent remplacer une matière première par une autre tout en garantissant la pérennité de toutes les propriétés du produit. Ce défi est d'autant plus pertinent aujourd'hui car la demande des consommateurs pour des produits à base d'ingrédients naturels est croissante.

1. Introduction

Les maquilleuses l'admettent souvent, beaucoup d'entre elles ont déjà vécu la mauvaise expérience du maquillage (fard à paupières, fond de teint, rouge à lèvres) qui s'applique sur la peau le matin et disparaît au cours de la journée. Pour éviter ce type de désagrément, des produits cosmétiques colorés avec des revendications durables ont été créés il y a plusieurs décennies. Cette revendication est caractérisée par le fait que le film déposé par le produit de maquillage durera plus de 8 h après l'application. D'abord pour les lèvres, puis pour le teint et les yeux, les produits de maquillage à base de lipides cristallisés et durables sont désormais omniprésents sur le marché cosmétique (Bui et Coleman-Nally, 2017). Pour caractériser le comportement d'un produit de maquillage dans le temps, l'industrie cosmétique utilise deux principaux types d'évaluation: l'analyse d'images haute résolution et l'évaluation visuelle de la zone de maquillage par une personne formée qui attribue une note à plusieurs des critères tels que la couleur, l'homogénéité, la migration ou la diffusion à différents moments de la journée.

Actuellement, le moyen de formulation le plus répandu pour obtenir un maquillage longue durée est l'utilisation d'agents filmogènes, du fait de leur capacité à produire un film continu sur un substrat avec de très bonnes propriétés d'adhérence et de flexibilité. Les agents filmogènes les plus couramment utilisés pour les applications cosmétiques sont ceux à base de silicone et d'acrylate, mais il en existe également de nombreux autres d'origine synthétique et, de plus en plus, d'origine naturelle (Bailey, 1971 ;Bentley, 1999 ;Rathke et Hudson, 2006). Néanmoins, quelle que soit leur origine et qu'ils soient utilisés seuls ou en

combinaison, les filmogènes sont dans la plupart des cas utilisés avec au moins une huile volatile. Parmi eux, les plus courants sont les silicones volatiles telles que la cyclométhicone et les alcanes à chaîne courte tels que l'isododécane (de Clermont-Gallerande, 2006). Par exemple, pour la formulation des ombres à paupières, deux voies principales sont utilisées: la voie sèche et la voie humide. Dans la première, l'huile volatile est évaporée lors du processus de fabrication pour obtenir une poudre, tandis que dans la méthode humide, l'huile s'évapore après chaque application sur la peau.

Néanmoins, avec l'ère des cosmétiques naturels, qui sont plus respectueux de l'environnement, les composés volatils d'origine pétrolière semblent livrés à un avenir incertain. En effet, en plus de vouloir des produits nouveaux et plus performants, les consommateurs veulent de plus en plus de produits à base d'ingrédients naturels et biodégradables (Duprat-de-Paule et coll. , 2018). Une autre raison de vouloir s'en débarrasser vient de la caractéristique intrinsèque de la volatilité. Les produits contenant des huiles volatiles nécessitent un emballage hermétique qui génère des surcoûts mais aussi des risques de séchage du produit pouvant affecter l'efficacité du produit. Cependant, les huiles volatiles peuvent atteindre jusqu'à quarante pour cent en masse dans certaines formules. Par conséquent, lorsqu'ils sont enlevés, les conséquences sont importantes en termes de texture, de maquillage et d'efficacité. Ainsi, l'un des objectifs actuels de l'industrie cosmétique est de trouver une alternative à ces huiles volatiles d'origine pétrolière tout en conservant ces critères.

Une option aurait été de remplacer les huiles volatiles par des huiles non volatiles, mais ces dernières dégradent gravement les performances de longue durée. Une autre option aurait pu être de remplacer l'huile volatile de pétrole par une huile volatile d'origine végétale, mais cette option ne résout pas les contraintes liées à l'étanchéité à l'air. Ainsi, une autre alternative a été choisie qui consiste à remplacer non pas l'huile volatile seule mais le mélange d'huile volatile et de cire. En effet, en plus de contenir de l'huile volatile, les produits de maquillage longue tenue à la texture grasse contiennent également des graisses à haut point de fusion comme les cires. Si l'huile volatile liquide est éliminée seule, le produit devient un véritable galet très friable et difficile à étaler. Par conséquent, en supprimant également une cire solide, cela compense la texture.

Pour remplacer le mélange d'huile volatile et de cire, la recherche s'est concentrée sur des matières premières d'origine végétale à texture intermédiaire de type beurre. Enfin, les esters de jojoba (*Simmondsia chinensis*) ont été choisis pour plusieurs raisons. D'une part, les esters de jojoba sont composés d'acides gras monoinsaturés et d'alcools contenant principalement 18 à 24 atomes de carbone (Busson-Breyse et coll. , 1994). Leurs structures chimiques sont très similaires à celles des esters de cire naturellement produits par la peau humaine dans le sébum, comme on peut le voir sur la figure 1 . Cette ressemblance de structure chimique leur confère d'excellentes propriétés d'hydratation et leur configuration cis les rend largement utilisés comme émoullients non gras (Lecomte, 2009 ;Juncan et coll. , 2019). En revanche, les esters de jojoba sont des composés très thermiquement stables, leur indice de stabilité à l'oxydation (OSI) est plus de quinze fois supérieur à celui de l'huile de jojoba raffinée, respectivement 675 h contre 35 h (Mouloungui et coll. , 2006). Enfin, en plus de leur origine végétale, ils sont biodégradables.

Concernant les produits de maquillage, il a été décidé de travailler sur les ombres à paupières. En effet, bien que les rouges à lèvres soient aujourd'hui au cœur de nombreuses études scientifiques (de Clermont-Gallerande, 2006 ;Munawiroh et coll. , 2017 ;Pan et Germann, 2019 ;Kang et coll. , 2020) car c'est un produit phare en maquillage, les études sur les ombres à paupières sont beaucoup plus rares et pourraient être un véritable levier d'innovation et de différenciation pour revitaliser les produits pour les yeux. De plus, les ombres à paupières jouent sur la perception de la taille des yeux et apportent de la profondeur aux yeux. À cet égard, les effets illusoires du port de fards à paupières ont été scientifiquement étudiés à plusieurs reprises (Morikawa et coll. , 2015 ;Muto et coll. , 2019).

Cet article se concentre sur les similitudes et les différences entre les beurres végétaux et un mélange huile / cire volatile en termes de texture, de propriétés rhéologiques, d'organisation à l'échelle microscopique et moléculaire et de performances (usure sur les paupières). Les comparaisons ont été effectuées pour les matières premières seules, mais également après incorporation dans un corps de formule d'une formule de maquillage longue tenue.

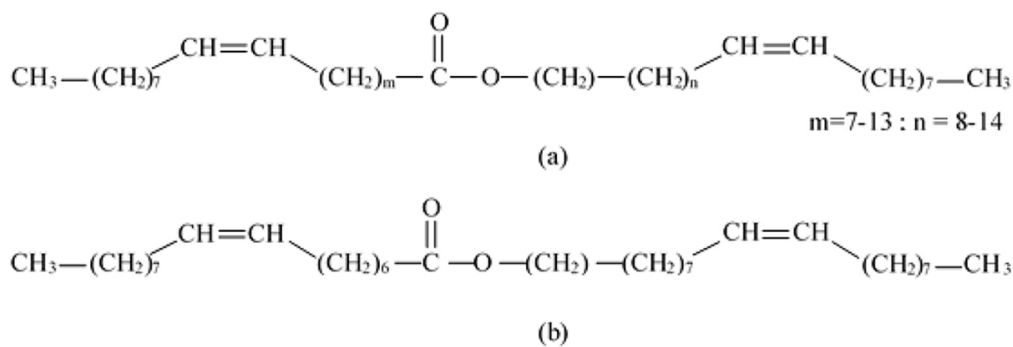


Fig. 1 Formules chimiques (a) d'esters de jojoba et (b) d'esters de cire naturellement produits par la peau.

2 Matériel et méthodes

2.1 Matières premières et processus

Dans le mélange d'huile volatile et de cire, l'huile utilisée est l'isododécane, qui est un solvant volatil avec un point d'éclair de 51°C et la cire est une cire Fischer-Tropsch à haut point de fusion avec un point de fusion de 93°C. L'isododécane a été obtenu auprès d'IMCD (Royaume-Uni) et de la cire auprès de Sasol Performance Chemical (Allemagne). Le tableau 1 donne plus de détails sur les spécifications physico-chimiques de ces matières premières. Ces deux ingrédients ont été mélangés pour former un binaire. Les proportions du binaire sont les mêmes que celles utilisées dans une formule finie de fard à paupières longue tenue, à savoir 68% d'isododécane et 32% de cire (p / p). Les deux matières premières ont été mélangées à haute température (T = 95°C) pour atteindre le point de fusion de la cire, sous agitation avec un défloculateur et un mélangeur de laboratoire Turbotest (VMI Linxis Group, France) à 320 rpm pendant 15 minutes. Des précautions spéciales de sécurité ont été prises car le point d'éclair de l'isododécane est inférieur au point de fusion de la cire. La perte de solvant due à l'évaporation a été compensée par l'ajout d'isododécane au mélange à la fin de la formulation. Ensuite, le binaire a été refroidi à 0°C pendant 30 minutes et laissé au repos pendant 24 h à température ambiante.

Les beurres végétaux sélectionnés pour remplacer le binaire huile volatile et cire sont deux esters de jojoba qui ont été nommés beurre A et beurre B. Les beurres se distinguent par la longueur de leurs chaînes carbonées, entraînant des points de fusion et des textures différents. Le beurre A a un intervalle de fusion entre 47 et 51°C et a une texture douce et crémeuse tandis que le beurre B a un intervalle de fusion entre 56 et 60°C et une texture très ferme. Ces informations sont résumées dans le tableau 1. Ces beurres ont été obtenus à partir d'huile de jojoba et d'huile de jojoba hydrogénée qui ont été fondues et interestérifiées en présence d'un catalyseur. Les deux beurres ont été comparés un par un au binaire, mais des mélanges de beurre ont également été réalisés. Le premier est un mélange de beurre A et de beurre B dans les proportions de 75% et 25% (p / p) respectivement et le second est un mélange de 50% (p / p) entre les deux beurres. Les mélanges d'esters de jojoba ont été réalisés à 60°C sous agitation avec un défloculateur et un mélangeur de laboratoire Turbotest (Groupe VMI Linxis, France) à 200 rpm pendant 15 minutes puis refroidis suivant le même protocole que décrit ci-dessus pour la cire et les volatils huile binaire. Les beurres seuls ont également suivi ce protocole afin d'avoir des histoires thermiques identiques pour des comparaisons plus fiables.

Tableau 1. Caractéristiques physico-chimiques de la cire, de l'huile et des beurres végétaux utilisés dans cette étude.

Matières premières	Nom INCI	Origine	Apparence	Point de fusion (° C)	Densité g / cm ³	Poids moléculaire g / mol
La cire	Cire synthétique	Synthétique	Granulés solides blancs	93	0,920	630,00
Huile volatile	Isododécane	Pétrole	Liquide incolore		0,749	170,34
Beurre A	Esters de jojoba	Végétal	Pâte crémeuse douce blanche	47-51		
Beurre B			Pâte ferme blanche	56-60		

2.2 Formules de fard à paupières

Le binaire d'huile volatile et de cire a été comparé aux esters de jojoba seuls mais également incorporé dans la formule.

Une formule de fard à paupières longue durée contenant de l'huile volatile et de la cire a été utilisée comme contrôle positif. Il s'agit d'une formule de fard à paupières crémeuse et anhydre principalement composée d'isododécane (23,4% en poids), de cire synthétique (11% en poids), d'un agent filmogène et de pigments. La formule a été réalisée à chaud (95°C) sous agitation avec un défloculateur et un mélangeur de laboratoire Turbotest (Groupe VMI Linxis, France) à 500 rpm puis refroidie selon le même protocole décrit pour les matières premières.

Sur la base de cette formule de contrôle positif, l'huile volatile et la cire ont été remplacées par des beurres de jojoba dans les mêmes proportions que la somme des deux ingrédients dans le binaire, soit 34,4% en poids. Cette nouvelle formule de beurres de jojoba a été comparée à la formule de référence (contrôle positif). Le protocole de formulation est le même que la formule témoin positif sauf que la formule n'a été chauffée qu'à 65°C et qu'aucun solvant n'a été ajouté à la fin car il n'était pas nécessaire de compenser l'évaporation.

En plus de ces deux formules (le contrôle positif à l'huile et à la cire volatiles et la nouvelle formule aux esters de jojoba), une formule non durable a été définie comme un contrôle négatif. Il s'agit d'une formule gel à effet brillant principalement composée d'émollients, plastifiants, gélifiants et pigments.

Ces trois formules de fards à paupières ont été évaluées en fonction de leur texture, de leurs propriétés rhéologiques, de leur organisation structurale et de leurs performances durables.

2.3 Évaluations sensorielles

Changer des matières premières à fort pourcentage massique dans une formule a plusieurs conséquences, notamment en termes de résultat maquillage, de texture et d'efficacité. Dans cette étude, ces deux derniers attributs ont été évalués de manière sensorielle.

2.3.1 Évaluation tactile de la texture

L'évaluation de la texture des matières premières et des formules complètes a été réalisée au toucher après étalement sur le dos de la main. Cette évaluation a été réalisée 48 h après la formulation. Les attributs évalués étaient la douceur, la facilité d'étalement et le caractère collant.

Il ne s'agit pas d'une évaluation sensorielle complète comme il est d'usage de le faire en interne pour le développement de nouvelles formules car il s'agit d'une étude en amont. Néanmoins, il s'agit de vérifier que la texture n'est pas trop fortement impactée par le remplacement du binaire cire et huile volatile par des beurres de jojoba pour un non-expert.

2.3.2 Évaluation visuelle des performances durables

Les performances durables ont été évaluées uniquement pour les formules de fard à paupières finies et non pour les matières premières ou les mélanges binaires. Le service efficacité possède une grande expertise dans l'évaluation de l'efficacité des formules, et c'est sur la base de leurs travaux que l'évaluation pérenne des formules a été établie pour cette étude.

Cette évaluation a été faite en trois temps: à t_0 immédiatement après application, $t_0 + 4$ h et enfin $t_0 + 8$ h. Le critère évalué a été la migration du produit qui se caractérise par le fait que le produit marque les plis, c'est-à-dire qu'il s'accumule avec le temps dans les rides et / ou ridules des paupières.

Quant à la texture, les formules ont été appliquées et évaluées 48 h après l'application. Chaque formule a été testée sur trois volontaires et évaluée qualitativement sur une échelle allant du produit qui migre très fortement au produit qui ne migre pas du tout.

2.4 Techniques et méthodes expérimentales

Les évaluations sensorielles ont été comparées aux caractérisations instrumentales afin de déterminer s'il existe des corrélations entre les évaluations in vivo et les mesures in vitro .

2.4.1 Microscopie optique

Des observations de microscopie optique ont été effectuées en utilisant le microscope inversé IX70 (Olympus, Japon) en mode polarisé et une caméra DP-soft (caméra numérique Camedia, C4040 Zoom, Olympus, Japon) connectée à un ordinateur. Afin de faciliter l'observation microscopique en lumière polarisée, les pigments et la nacre ont été retirés des formulations finies. Des échantillons ont été préparés en déposant une petite quantité sur une lame de microscope en verre. La formule a été pressée avec une lamelle de verre pour garantir un échantillon suffisamment fin pour la microscopie à lumière polarisée. Le polariseur et l'analyseur n'étaient pas dans une orientation croisée fixe et pouvaient être tournés. Les échantillons ont été observés avec un objectif x10 (CPlanFI, Olympus, Japon) et un objectif x40 (LCPlanFI, Olympus, Japon). Les images ont été obtenues à l'aide du logiciel de contrôle d'appareil photo numérique Cam2Com (Sabsik, États-Unis).

2.4.2 Diffusion des rayons X

L'organisation structurale des échantillons a également été évaluée par diffusion de rayons X avec une configuration maison. Les résultats de diffusion des rayons X ont été recueillis avec un Pilatus 300 K (Dectris, Suisse), monté sur un générateur de rayons X à microsource GeniX 3D (Xenocs, France) fonctionnant à 30 W. Le rayonnement monochromatique CuK_α était de $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$. Les résultats ont été enregistrés dans un espace réciproque $q = (4\pi \cdot \sin \theta) / \lambda$ dans une plage de distances répétitives de 0,01 à 1,72 \AA^{-1} . Les pigments des échantillons analysés par diffusion des rayons X ont été éliminés. En effet, les oxydes de fer (source de nombreux pigments) absorbent la longueur d'onde du cuivre et réémettent de la fluorescence, ce qui entraîne un signal atténué avec un fond très intense difficile à interpréter. Les échantillons ont été introduits dans des capillaires de quartz de 1,5 mm, puis centrifugés et scellés avec de la cire de bougie. Pour l'analyse, ils ont été introduits dans un porte-capillaire recevant 19 capillaires à température contrôlée. Chaque capillaire a été sondé à deux positions y pour vérifier l'homogénéité de l'échantillon. Les analyses ont été réalisées suivant une rampe de température de 20°C à 95°C tous les 5°C avec un temps d'exposition par point de 10 minutes. L'objectif de cette analyse était double, Mi Lee et coll. , 2018). Pour cette étude, l'accent a été mis sur le type de structure (ordre à longue portée) par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et sur le type d'emballage (ordre à courte portée) par diffusion des rayons X grand angle (WAXS). Les résultats ont été collectés par un programme maison et analysés par le logiciel Igor Pro 7.0 (Wavemetrics, États-Unis).

2.4.3 Rhéologie

Les propriétés rhéologiques des échantillons ont été évaluées à l'aide d'un rhéomètre à contrainte contrôlée (Discovery HR 2, TA Instruments, France) équipé d'une plaque Peltier et d'une plaque chauffante parallèle appelée UHP (Upper Heated Plate). L'UHP est une option de température conçue pour éliminer les gradients de température verticaux dans les échantillons. Le diamètre de l'UHP est de 40 mm. Avant l'analyse, la plaque Peltier et la géométrie UHP ont été préchauffées à 35°C pendant 30 minutes. Un couvercle noir fourni avec l'UHP limite la dissipation de température et empêche l'évaporation pendant les mesures. Des échantillons ont été déposés sur la plaque Peltier et la géométrie UHP descendait sur les dépôts jusqu'à ce qu'elle entre en contact avec eux tout en maintenant un entrefer de 1 mm. Les échantillons ont été équilibrés pendant 5 minutes après le chargement avant la mesure. Les analyses de données ont été effectuées à l'aide de TRIOS® 4.3 logiciel (TA Instruments, France) fourni avec le rhéomètre. Dans ces conditions, deux types d'essais ont été réalisés: les essais d'écoulement et les essais d'oscillation.

2.4.3.1 Essais d'écoulement

Tout d'abord, les échantillons ont été soumis à deux expériences d'écoulement. La première consistait à appliquer un taux de cisaillement fixe de $0,01 \text{ s}^{-1}$ pendant 10 minutes et à mesurer la viscosité moyenne. Ce test préliminaire donne une première idée de la dépendance temporelle de l'échantillon. C'est-à-dire qu'il permet à la fois de savoir si l'échantillon a besoin d'un certain temps pour atteindre l'équilibre lorsqu'il est soumis à un taux de cisaillement constant et également d'identifier si l'échantillon est thixotrope, c'est-à-dire si la viscosité de l'échantillon diminue avec le temps à cisaillement constant taux.

La deuxième expérience consiste à appliquer une gamme de taux de cisaillement de $0,1$ à 10^{-5} s^{-1} . L'écoulement est délibérément imposé de taux de cisaillement élevés à faibles parce qu'il y a un plus grand risque d'artefacts à de faibles taux de cisaillement. Le taux de cisaillement le plus élevé ne peut pas être supérieur à $0,1 \text{ s}^{-1}$ car au-dessus de ce taux, l'échantillon sort de l'entrefer. Ce type d'expérience permet d'identifier le comportement sous écoulement des échantillons, i.e. pour connaître l'évolution de la viscosité lorsque le taux de cisaillement augmente. Par exemple, si les échantillons sont fluidifiés par cisaillement, cela signifie que leur viscosité diminue à mesure que le taux de cisaillement augmente. Outre l'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement, la limite d'élasticité a également été déterminée. C'est la contrainte qui doit être appliquée pour que l'échantillon commence à s'écouler. Pour l'analyse des résultats, nous avons traité les données après avoir appliqué la correction de Rabinowicz puis le modèle Herschel-Bulkley directement à partir de TRIOS®.

La correction de Rabinowicz est nécessaire pour corriger les résultats surestimés lorsque les expériences de rhéologie ont eu lieu avec une géométrie de plaque parallèle telle que l'UHP. En effet, pour une géométrie plan-cône, du fait de la forme conique, la hauteur de l'entrefer est plus faible au centre, donc le cisaillement de l'échantillon est constant sur toute la surface de la géométrie. Au contraire, lorsque la géométrie est plate, il y a un gradient de vitesse de cisaillement, le taux de cisaillement varie à travers la plaque de zéro au centre à un maximum à la jante. Cependant, le taux de déformation et de cisaillement rapporté par TRIOS® sont celles du bord, il y a donc surestimation des valeurs obtenues. Le modèle Herschel-Bulkley qui a été utilisé pour déterminer la limite d'élasticité des échantillons incorpore les éléments d'un newtonien, d'une loi de puissance et d'un fluide de Bingham et est régi par l'équation constitutive (Herschel et Bulkley, 1926):

$$\sigma = \sigma_y + k\dot{\gamma}^n,$$

où σ est le taux de cisaillement, σ_y la limite d'élasticité, k l'indice de cohérence, le taux de cisaillement et n l'indice de la loi de puissance.

- Si $\sigma < \sigma_y$ l'échantillon se comporte comme un solide;
- Si $\sigma > \sigma_y$ l'échantillon se comporte comme un liquide.

Pour $n < 1$, l'échantillon est fluidifié par cisaillement alors que pour $n > 1$, l'échantillon est épaissi par cisaillement. L'échantillon est un fluide newtonien lorsque $n = 1$ et $\sigma_y = 0$. Ce modèle décrit de nombreux matériaux présentant une limite d'élasticité et il peut être utilisé comme modèle à usage général pour de nombreux systèmes de matériaux. 2.5.1.1 Essais d'oscillation

En plus des expériences d'écoulement, les échantillons ont également été soumis à des tests d'oscillation afin d'évaluer leur comportement viscoélastique. La viscoélasticité dynamique permet d'identifier la structure de l'échantillon au repos pour des oscillations de faible amplitude. Le principe est d'induire une déformation ou une contrainte de cisaillement sinusoïdale dans l'échantillon et de mesurer la déformation résultante ou la réponse aux contraintes. Dans cette étude, les propriétés viscoélastiques des échantillons ont été obtenues en enregistrant le module de stockage G' (contribution de type solide) lorsque les échantillons étaient soumis à une rampe de contraintes allant de 1 à 2000 Pa et à une fréquence et température constantes de 1 Hz et 35°C respectivement. Des oscillations de faible amplitude effectuées à une fréquence de 1 Hz ont permis de comparer la valeur moyenne du module de stockage et le régime viscoélastique linéaire pour chaque échantillon.

3. Résultats et discussion

Les résultats de cette étude montrent que les beurres de jojoba peuvent être un bon substitut à la cire et au mélange d'huile volatile en termes de texture, de propriétés rhéologiques et d'organisation structurale. Cependant, la durabilité des performances du produit n'est pas nécessairement garantie.

3.1 Matières premières: les beurres de jojoba comme bon substitut au mélange cire / huile?

Caractériser un matériau hétérogène comme un produit de maquillage anhydre à base de graisse cristallisée est essentiel pour comprendre ses propriétés. Dans de tels produits, des paramètres tels que la quantité de graisses cristallisées, leur homogénéité, leur solubilité dans l'huile ont un impact direct sur la taille et la morphologie des cristaux. Et ce sont ces paramètres impactés qui influencent eux-mêmes les propriétés du produit, telles que ses propriétés sensorielles (Abidh, 2017) ou des propriétés rhéologiques (Marangoni et Wesdorp, 2012). Pour cette raison, le binaire de référence de la cire et de l'huile volatile a été comparé aux esters de jojoba, en se concentrant sur l'évaluation de la texture, qui a été comparée aux plages de fusion, aux observations microscopiques et aux propriétés rhéologiques comme le montre le tableau 2 .

Le binaire de référence a une texture plutôt douce, est facile à étaler et non collant. La texture du beurre A est similaire à celle du binaire de référence mais est légèrement plus douce. A l'inverse, le beurre B a une texture ferme et est difficile à étaler. Les mélanges de beurres ont logiquement une texture intermédiaire entre celle du beurre A et du beurre B mais sont difficiles à distinguer. Enfin, ce sont les mélanges de beurres de jojoba qui ont une texture la plus proche de celle du binaire de référence.

La détermination de la plage de fusion des échantillons par diffusion des rayons X montre que la plage de fusion n'est pas corrélée à la texture pour cette étude. En effet, le binaire de référence a le plus haut intervalle de fusion, entre 75 et 80°C (en raison du point de fusion élevé de la cire synthétique) mais c'est le beurre B qui a été évalué comme ayant la texture la plus ferme et la plus difficile à étaler sur la peau. Les paramètres qui impactent la texture d'un produit sont multiples. Par exemple, il a été montré (Braipson-Danthine et Deroanne, 2004) que la texture et plus particulièrement la dureté de plusieurs mélanges d'huiles végétales binaires a été impactée par la teneur en matière grasse solide mais aussi par la microstructure. En fait, il a été montré que pour trois mélanges avec la même teneur en matière grasse solide, la microstructure observée au microscope était différente, reflétant la texture.

En observant nos échantillons au microscope en lumière polarisée, on constate que les formes des cristaux sont les mêmes pour tous, c'est à dire de très petits cristaux sphériques ($\sim 10 \mu\text{m}$) et des aiguilles plus ou moins groupées en amas, mais leur taille diffère . La taille moyenne des cristaux en forme d'aiguilles est d'environ $40 \mu\text{m}$ pour le beurre A contre le double pour le beurre B. Les cristaux du mélange 75/25% (beurre A / beurre B) ont une taille moyenne de $40 \mu\text{m}$ comme pour le beurre A seuls tandis que ceux du mélange 50% beurres ont une taille moyenne intermédiaire de $60 \mu\text{m}$. Cependant, la taille moyenne des cristaux du binaire de référence est beaucoup plus petite, car en moyenne les aiguilles mesurent $20 \mu\text{m}$. Pour les beurres de jojoba, la taille des cristaux en forme d'aiguille semble être proportionnelle à la texture, c'est-à-dire plus les aiguilles de la microstructure sont grosses, plus l'échantillon est dur. En revanche, cette constatation n'est pas applicable au binaire de référence avec de la cire et de l'huile volatile puisque les aiguilles sont les plus petites et pourtant sa texture n'est pas la plus douce.

Une équipe de recherche (Blake et coll. , 2014) ont étudié les propriétés élastiques des mélanges de cire et d'huile en fonction de la forme des cristaux. Il a été démontré que les cristaux en forme d'aiguille fournissent de meilleures propriétés élastiques et une plus grande résistance du mélange, tandis que les cristaux sphériques fournissent une meilleure rétention d'huile. Dans nos échantillons, les deux formes de cristaux sont présentes, seule la taille des aiguilles diffère. La question était de savoir si la taille des cristaux pouvait avoir un impact sur les propriétés rhéologiques classiques de l'échantillon. Comme pour la plage de fusion et la taille des cristaux en forme d'aiguille, les propriétés rhéologiques évaluées semblent corrélées à la texture de tous les échantillons de beurre de jojoba (Tab.2). Un beurre ferme tel que le beurre B a une plage de fusion élevée, est composé de cristaux sous forme de grosses aiguilles, et a une viscosité moyenne, une limite élastique et un module d'élasticité moyen supérieur à un beurre mou tel que le beurre A. Ainsi, la microstructure a un impact sur les propriétés rhéologiques des échantillons de beurre de jojoba par la taille des cristaux en forme d'aiguille.

Désormais, si la comparaison des résultats de rhéologie n'est plus faite entre jojoba mais entre chacun des beurres et le binaire de référence, il apparaît que ce sont les mélanges de beurres qui ont les résultats les plus proches de ceux du binaire de référence, que ce soit pour les tests d'écoulement (Fig. 2) ou le test d'oscillation (Fig. 3).

Pour l'essai d'écoulement à un taux de cisaillement fixe ($0,01 \text{ s}^{-1}$) à 35°C , la viscosité moyenne de la binaire de référence est de $5,0 \pm 0,4 \cdot 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ contre $4,9 \pm 0,6 \cdot 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (Tab. 2) pour le mélange 75/25% (beurre A / beurre B), qui est très proche. Ceci est confirmé en analysant leurs courbes montrées sur la figure 2a, puisqu'elles se chevauchent au moins pendant les 5 premières minutes. Il est également important de noter que la viscosité diminue avec le temps (thixotropie) pour tous les échantillons à base de beurre de jojoba alors que ce n'est pas le cas pour le binaire de référence. Bien que les échantillons ne soient pas tous dépendants du temps, ils ont en commun qu'ils sont tous fluidifiés par cisaillement. En effet, dans le test d'écoulement sur une plage de taux de cisaillement de $0,1$ à 10^{-5} s^{-1} à 35°C , visible sur la figure 2b, tous les échantillons ont leur viscosité décroissant avec l'augmentation du taux de cisaillement. La courbe de cisaillement la plus proche de celle du binaire de référence est celle des mélanges à 50% de beurre de jojoba. Après application de la correction de Rabinowicz puis du modèle Herschel-Bulkley, la détermination de la limite d'élasticité des échantillons permet d'identifier que c'est le mélange 75/25% (beurre A / beurre B) qui a la limite d'élasticité la plus proche de celle de le binaire de référence, respectivement $22,8 \pm 12,4 \text{ Pa}$ et $29,2 \pm 1,9 \text{ Pa}$ (Tab.2). Enfin, concernant le test d'oscillation qui impose une rampe de contrainte de 1 à 2000 Pa, à 35°C , si la valeur moyenne du module d'élasticité dans le domaine viscoélastique linéaire est comparée pour chaque échantillon, il est encore une fois de 75/25% mélange (beurre A / beurre B) qui a la valeur la plus proche de celle du binaire de référence. Le module d'élasticité moyen est de $3,1 \pm 0,4 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ pour le binaire de référence et de $3,5 \pm 0,5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ pour le mélange 75/25% (beurre A / beurre B) (Tab. 2). Il est à noter que les courbes de ces deux échantillons, représentées sur la figure 3, se chevauchent dans la quasi-totalité de la gamme viscoélastique linéaire, c'est-à-dire de 2 à 40 Pa, ce qui correspond à un pourcentage de déformation allant de 10^{-3} à $10^{-2} \%$.

L'objectif de cette première étude était d'identifier le meilleur candidat pour remplacer le binaire cire et huile volatile. Compte tenu des différentes caractérisations qu'elles soient sensorielles ou instrumentales, comme le montre le tableau 3, c'est le mélange 75/25% de beurres de jojoba (beurre A / beurre B) qui présente les caractéristiques les plus proches de celles du binaire de référence. C'est donc cette dernière qui a été choisie pour être incorporée dans la formule du fard à paupières (contrôle positif) à la place de la cire et de l'huile volatile.

Tableau 2. Evaluation sensorielle (texture) et instrumentale (plages de température de fusion, propriétés rhéologiques et organisation à l'échelle microscopique) obtenues pour le binaire de référence (cire et huile volatile) et pour les beurres végétaux (esters de jojoba).

	Référence	Substituts potentiels à base d'esters de jojoba			
	Cire / huile volatile 32/68% (w / w)	Beurre A 100%	Beurres A / B 75/25% (w / w)	Beurres A / B 50/50% (w / w)	Beurre B 100%
<i>Propriété sensorielle</i>					
Texture	Pâte molle Facile à étaler Non collant	Pâte très douce Facile à étaler Non collant	Pâte molle Facile à étaler Non collant	Pâte molle Facile à étaler Non collant	Pâte ferme Difficile à étaler Non collante
<i>Mesures instrumentales</i>					
Plages de température de fusion (° C)	75-80	55-60	55-60	60-65	60-65
Diffusion des rayons X, de 20 à 95 ° C					
Lumière polarisée en forme de cristal, 20 ° C	Assemblage continu de très petits cristaux sphériques (~ 10 µm) et assemblage discontinu de cristaux en forme d'aiguilles plus ou moins regroupés en amas de taille variable				
Taille du cristal (aiguilles, µm)					
Lumière polarisée, 20 ° C	~ 20 µm	~ 40 µm	~ 40 µm	~ 60 µm	~ 80 µm
Viscosité moyenne η ($\cdot 10^3$ Pa.s)	5,0 ± 0,4	2,0 ± 0,2	4,9 ± 0,6	7,0 ± 1,2	15,2 ± 3,5
Limite d'élasticité σ_0 (Pa)	29,2 ± 1,9	10,2 ± 0,7	22,8 ± 12,4	44,9 ± 9,2	73,5 ± 5,2
Module d'élasticité moyen G' ($\cdot 10^5$ Pa)	3,1 ± 0,4	1,4 ± 0,1	3,5 ± 0,5	5,9 ± 0,8	8,8 ± 1,1

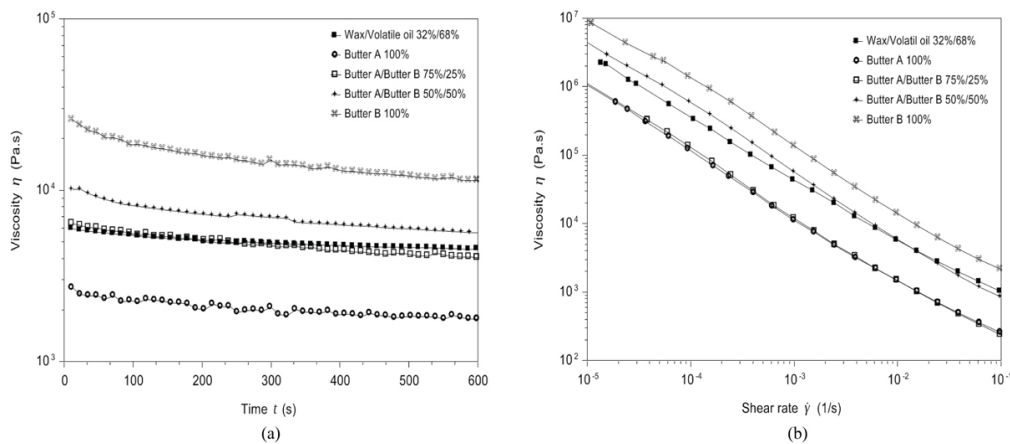


Fig. 2 Viscosité η (Pa) de la cire binaire de référence + huile volatile ainsi que des beurres végétaux (beurre A, beurre A / beurre B à 75% / 25% (w / w), beurre A / beurre B à 50% / 50% (w / w), beurre B) obtenu pour (a) un taux de cisaillement fixe de $0,01 \text{ s}^{-1}$ pendant 10 minutes à 35°C et pour (b) une gamme de taux de cisaillement de $0,1$ à 10^{-5} s^{-1} à 35°C . Résultats obtenus après application de la correction de Rabinowicz.

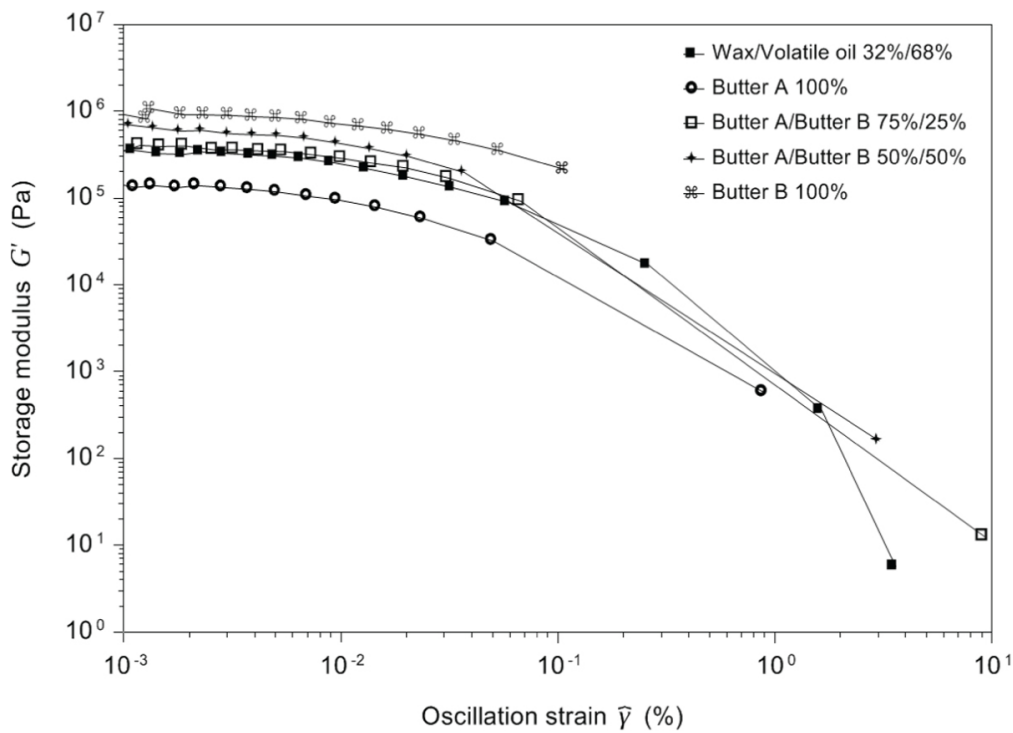


Fig. 3 Module d'élasticité G' (Pa) de la cire binaire de référence + huile volatile ainsi que des beurres végétaux (beurre A, beurre A / beurre B à 75% / 25% (p / p), beurre A / beurre B à 50% / 50% (p / p), beurre B) obtenu pour une rampe de contraintes allant de 1 à 2000 Pa à 1 Hz et 35°C.

Tableau 3. Résumé des comparaisons sensorielles et instrumentales entre le binaire de référence (cire et huile volatile) et les beurres végétaux (esters de jojoba). Chaque croix dans une colonne signifie que cet échantillon a la caractéristique correspondant à la ligne la plus proche de celle du binaire de référence.

	Substituts potentiels à base d'esters de jojoba			
	Beurre A 100%	Beurres A / B 75/25% (w / w)	Beurres A / B 50/50% (w / w)	Beurre B 100%
<i>Propriété sensorielle</i>				
Texture		X	X	
<i>Mesures instrumentales</i>				
Plages de température de fusion (°C)				
Diffusion des rayons X, de 20 à 95 °C			X	X
Lumière polarisée en forme de cristal, 20 °C	X	X	X	X
Taille du cristal (aiguilles, μm)	X	X		
Lumière polarisée, 20 °C				
Viscosité moyenne η (10^{-3} Pa.s)		X		
$0,01 s^{-1}$, 35 °C				
Limite d'élasticité σ_0 (Pa)		X		
$De 0,01 à 10^{-5} s^{-1}$, 35 °C				
Module d'élasticité moyen G' (10^5 Pa)				
De 1 à 2000 Pa, 1 Hz, 35 °C				

3.2 En formule: comparaison des propriétés physiques et des performances des produits finis

La nouvelle formule de fard à paupières à base du mélange 75/25% d'esters de jojoba a été comparée à la formule longue durée de référence: le contrôle positif, et à la formule de référence qui ne tient pas longtemps: le contrôle négatif. Les paramètres évalués étaient les mêmes que pour l'étude des matières premières et des mélanges binaires, à l'exception que l'usure des fards à paupières a également été évaluée, ainsi que le type de structure et le type de garnissage déterminés par diffusion des rayons X comme le peuvent être vu dans le tableau 4 .

Les textures des trois échantillons sont très similaires, c'est-à-dire qu'elles sont plutôt douces; ils s'adoucissent au contact de la peau et sont faciles à étaler. Seule la formule de contrôle négatif semble légèrement collante.

En référence aux propriétés rhéologiques, on peut noter que, comme on le souhaite, la nouvelle formule à base de beurres de jojoba et l'ancienne formule à base de cire et d'huile volatile ont des valeurs très similaires (Tab. 4). La viscosité moyenne à $0,01 \text{ s}^{-1}$ et 35°C du contrôle positif est de $5,5 \pm 0,08 \cdot 10^4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ et celle de la nouvelle formule est de $5,1 \pm 0,4 \cdot 10^4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Quant aux matières premières, il est possible de voir sur la figure 4a une dépendance temporelle (thixotropie) pour la nouvelle formule (et pour la formule témoin négatif). Les trois échantillons sont également fluidifiés par cisaillement comme on peut le voir sur la figure 4b mais avec un comportement différent pour la formule de contrôle négatif qui suggère qu'elle s'écoule plus facilement. Ceci est confirmé par les valeurs de limite d'élasticité puisque pour la formule de contrôle négatif, il n'est que de $59,9 \pm 0,9 \text{ Pa}$ comparé à près de 4 fois plus pour la nouvelle formule et plus de 5 fois plus pour la formule de contrôle positif (Tab.4). En ce qui concerne les propriétés élastiques des échantillons, encore une fois la nouvelle formule a sa courbe de viscosité en fonction du pourcentage de déformation, représentée sur la figure 5 , très proche de celle de la formule témoin positif. De plus, les moyennes de leur module d'élasticité dans la gamme viscoélastique linéaire sont très proches.

Il semble donc que l'incorporation dans la formule avec les autres matières premières n'ait pas eu d'impact sur la proximité des propriétés rhéologiques des deux échantillons. Cela signifie que ce sont bien les lipides (dans un cas, l'huile et la cire et dans l'autre, les beurres) qui ont un impact significatif sur les propriétés rhéologiques classiques de l'échantillon. La texture de la nouvelle formule et de l'ancienne (contrôle positif) étant également très similaires, en impactant les propriétés rhéologiques, les lipides impactent également la texture. Cela souligne à nouveau la relation entre les propriétés sensorielles et les ingrédients gras, comme récemment discuté pour une étude sur le rouge à lèvres (de Clermont-Gallerande et al. , 2018).

Ensuite, la question était de savoir si deux formules de fard à paupières avec une texture et des propriétés rhéologiques presque similaires ont nécessairement le même comportement sur les paupières au cours d'une journée? Pour les échantillons étudiés, la réponse est non. En effet, la nouvelle formule aux beurres de jojoba montre une légère migration dans les rides de la paupière contrairement à la formule de contrôle positif. Mais comme on peut le voir sur la figure 6 , la migration de la nouvelle formule n'est pas aussi importante que pour la formule de contrôle négatif.

Ensuite, l'enjeu était d'identifier un type de caractérisation permettant de distinguer la nouvelle formule (à base d'esters de jojoba) de l'ancienne (à base de cire et d'huile volatile) comme les résultats du port sur les paupières.

Les résultats de diffusion des rayons X, illustrés à la figure 7 , identifient le type de structure et le type de garnissage des trois échantillons. Aux petits angles, les trois échantillons ont une structure lamellaire mais avec une distance caractéristique différente. Les deux premiers pics de la formule témoin négatif sont à $0,145 \text{ \AA}^{-1}$ et $0,290 \text{ \AA}^{-1}$ correspondant à une distance caractéristique de 43 \AA . Pour la nouvelle formule à base de beurres de jojoba, les deux premiers pics sont à $0,112 \text{ \AA}^{-1}$ et $0,224 \text{ \AA}^{-1}$ correspondant à une distance caractéristique de 56 \AA . Enfin, pour la formule de contrôle positif, les deux premiers pics sont à $0,099 \text{ \AA}^{-1}$ et $0,199 \text{ \AA}^{-1}$ correspondant à une distance caractéristique de 63 \AA . Aux grands angles, alors que la formule de contrôle négatif ne montre aucun ordre à courte distance, la formule de contrôle positif et la nouvelle formule montrent un tassement orthorhombique (pics à $1,53 \text{ \AA}^{-1}$ et $1,69 \text{ \AA}^{-1}$). Ces informations sur l'organisation structurale des échantillons sont très intéressantes mais ne permettent pas de distinguer clairement les deux

formules (la formule témoin positif et la nouvelle) car elles ont toutes deux une structure lamellaire et un garnissage orthorhombique.

Les différences entre les deux formules de fard à paupières sont visibles en microscopie à lumière polarisée. En effet, comme le montre la figure 8, pour un grossissement x10 ou x40, les échantillons ont différentes tailles de cristal et organisation microscopique. La formule de contrôle négatif n'est pas biréfringente car elle ne contient pas de graisses cristallisées. La formule de contrôle positif a beaucoup de petits cristaux en forme d'aiguille mais semble peu cohérente, le tout n'est pas continu. A l'inverse, la nouvelle formule à base de beurres de jojoba est composée de cristaux plus gros et l'ensemble de cristaux apparaît continu et donc plus cohésif (Tab.4, Fig.8). Ainsi, la microscopie optique en lumière polarisée apporte les premières preuves qui permettent de distinguer la formule longue tenue à la cire et à l'huile volatile et la nouvelle formule aux esters de jojoba, comme l'usure sur les paupières. Cette différence de microstructure peut être une première réponse pour identifier une corrélation entre l'évaluation in-vivo (usure des paupières) et la mesure in-vitro (observation de la microstructure sous microscopie optique à lumière polarisée).

La différence de cohésion entre les deux formules peut s'expliquer par les matières premières dont elles sont composées. La formule de contrôle positif contient une huile volatile. Une étude (Dufresne et coll., 2006) a montré que lorsqu'un solvant s'évapore d'un film déposé sur un substrat, des contraintes apparaissent dans le film, générées par des pressions capillaires élevées liées aux ménisques air / solvant. Ces contraintes provoquent un rétrécissement du film. Cependant, ce retrait est contrarié par l'adhérence qui empêche le film de se déformer librement. Outre l'adhérence, la cohésion du film, son module d'élasticité et son épaisseur affectent la capacité du film à se déformer. Si ces contraintes dépassent la contrainte critique du film, le film détend les contraintes en créant des fissures. Ce phénomène de fissuration au séchage est favorisé pour un film épais à faible module d'élasticité, peu cohésif mais adhésif.

Un fard à paupières longue tenue (à l'huile volatile) après application est soumis à des contraintes internes (l'évaporation de l'huile volatile) et externes (la déformation des paupières lors du clignement). Ainsi, une formule de fard à paupières moins cohésive telle que la formule témoin positif (qui est rendue moins cohésive par l'évaporation de l'huile volatile) peut être mieux adaptée aux déformations associées au clignement des paupières par la formation de micro-fissures. Alors qu'une formule hautement cohésive (et peu adhésive à la peau) aurait tendance à se déplacer lorsque les paupières clignent vers la plus grande surface spécifique, comme ici dans les rides des paupières. Cette différence de cohésion, illustrée à la figure 9, est très visible lorsque les formules du contrôle positif et du contrôle négatif sont étalées sur un support inerte imitant la peau (élastomère polyuréthane), puis séchées pendant 8 h à 35°C et étirées d'un facteur 2 pendant 10 s. Par conséquent, pour être durable, la formule du fard à paupières ne doit pas être trop cohésive.

Tableau 4. Evaluation sensorielle (texture et usure des paupières après 8 h) et données instrumentales (propriétés rhéologiques et organisation à l'échelle microscopique et moléculaire) obtenues pour le contrôle positif (formule longue durée), le contrôle négatif (formule qui migre très rapidement dans les paupières) et la nouvelle formule à base du mélange d'esters de jojoba (75/25% p / p de beurre A / beurre B).

	Contrôle positif	Nouvelle formule à comparer	Contrôle négatif
	Formule longue durée avec cire et huile volatile	Nouvelle formule aux esters de jojoba sans cire ni huile volatile	Formule non durable sans cire, beurre ou huile volatile
<i>Propriétés sensorielles</i>			
Texture	Pâte assez douce Facile à étaler Non collant	Pâte molle Facile à étaler Non collant	Pâte molle Facile à étaler Légèrement collant
Fard à paupières porté après 8 h	Pas de migration	Légère migration	Migration importante
<i>Mesures instrumentales</i>			
Viscosité moyenne η (.10 ⁴ Pa.s) $0,01 s^{-1}$, 35 °C	5,5 ± 0,08	5,1 ± 0,4	2,1 ± 0,2
Limite d'élasticité σ_0 (Pa) De 0,01 à 10 ⁻⁵ s ⁻¹ , 35 °C	304,7 ± 23,5	237,9 ± 28,3	59,9 ± 0,9
Module d'élasticité moyen G' (.10 ⁵ Pa) De 1 à 2000 Pa, 1 Hz, 35 °C	3,3 ± 0,3	4,4 ± 0,4	0,5 ± 0,007
<i>Lumière polarisée en forme de cristal, 20 °C</i>			
Taille du cristal (aiguilles, μm)	Amas de petits cristaux peu cohésifs en forme d'aiguille ~ 10 μm	Assemblage cohésif de gros cristaux en forme d'aiguille ~ 80 μm	Pas de biréfringence
<i>Lumière polarisée, 20 °C</i>			
Type de structure (SAXS) et type d'emballage (WAXS)	Structure lamellaire Emballage orthorhombique	Structure lamellaire Emballage orthorhombique	Structure lamellaire Pas de commande à courte portée

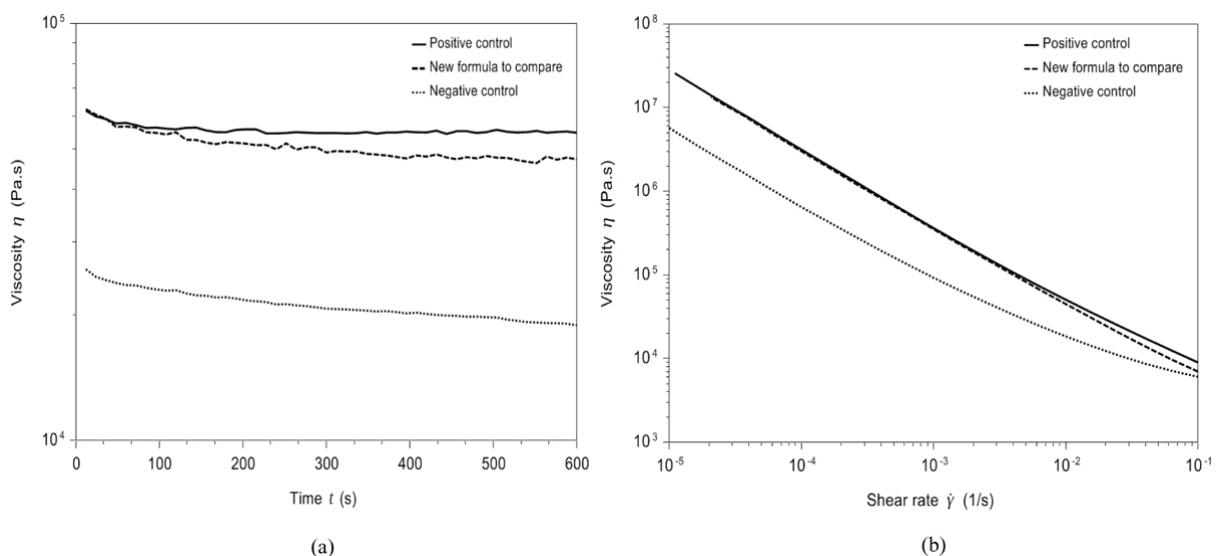


Fig. 4 Viscosité η (Pa) du contrôle positif (formule longue durée), du contrôle négatif (formule qui migre très rapidement dans les paupières) et de la nouvelle formule à base du mélange d'esters de jojoba (75/25% beurre A / beurre B w / w) obtenu pour (a) un taux de cisaillement

fixe de $0,01 \text{ s}^{-1}$ pendant 10 minutes à 35°C et pour (b) une gamme de taux de cisaillement de $0,1 \text{ s}^{-1}$ à 10^{-5} s^{-1} à 35°C . Résultats obtenus après application de la correction de Rabinowicz.

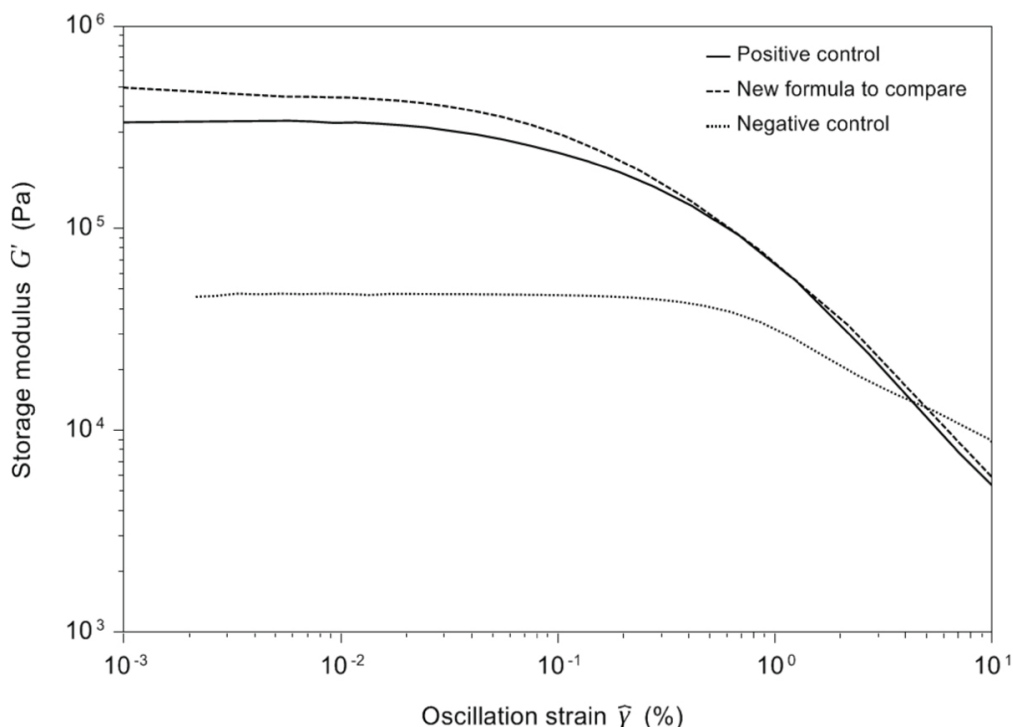


Fig. 5 Module d'élasticité G' (Pa) du contrôle positif (formule longue durée avec cire et huile volatile), du contrôle négatif (formule qui migre très rapidement dans les paupières sans cire, beurre ou huile volatile) et la nouvelle formule à base de mélange d'esters de jojoba (75/25% beurre A / beurre B p / p) obtenu pour une rampe de contraintes allant de 1 à 2000 Pa à 1 Hz et 35°C .

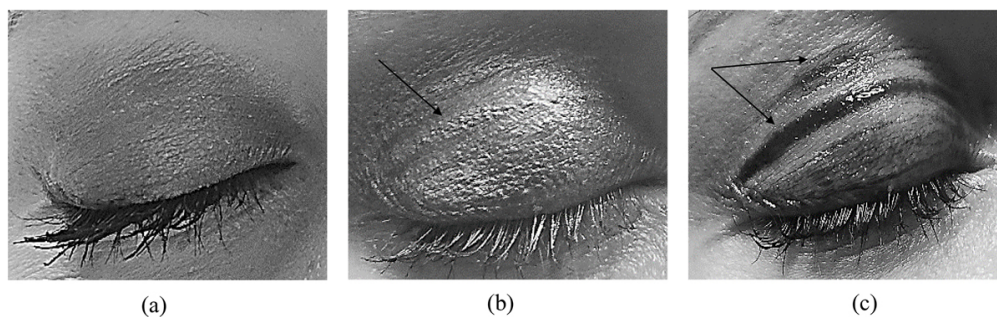


Fig. 6 Fard à paupières porté après 8 h sur les paupières pour (a) le contrôle positif (formule longue durée avec cire et huile volatile) (b) la nouvelle formule à base du mélange d'esters de jojoba (75/25% beurre A / beurre B w / w) et (c) le contrôle négatif (formule qui migre très rapidement dans les paupières sans cire, beurre ou huile volatile). Les flèches montrent la migration de l'ombre à paupières dans les rides de la paupière.

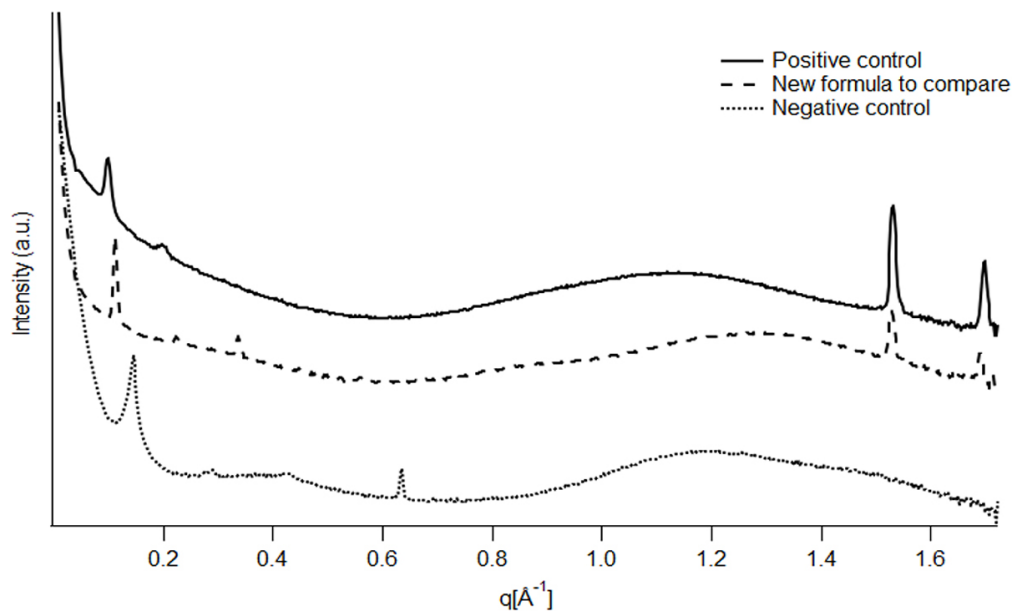


Fig. 7 Les résultats de diffusion des rayons X du contrôle positif (formule longue durée avec cire et huile volatile), du contrôle négatif (formule qui migre très rapidement dans les paupières sans cire, beurre ou huile volatile) et la nouvelle formule basée sur le mélange de les esters de jojoba (75/25% beurre A / beurre B p / p) obtenus pour une analyse à 35°C avec un temps de pose par point de 10 minutes.

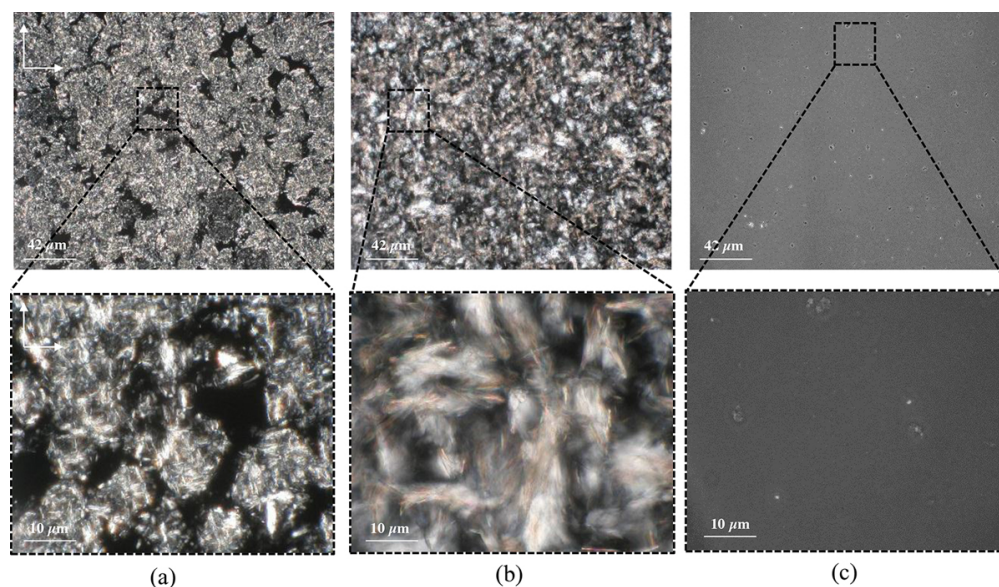


Fig. 8 Organisation structurelle à l'échelle microscopique pour (a) le contrôle positif (formule longue durée avec cire et huile volatile) (b) la nouvelle formule à base du mélange d'esters de jojoba (75/25% beurre A / beurre B w / w) et (c) le contrôle négatif (formule qui migre très rapidement dans les paupières sans cire, beurre ou huile volatile). Les images de microscopie optique ont été obtenues sous lumière polarisée avec des polariseurs croisés ($\pm 45^\circ$) à 20°C et avec des grossissements de x10 (images microscopiques du haut) et x40 (images microscopiques du bas).

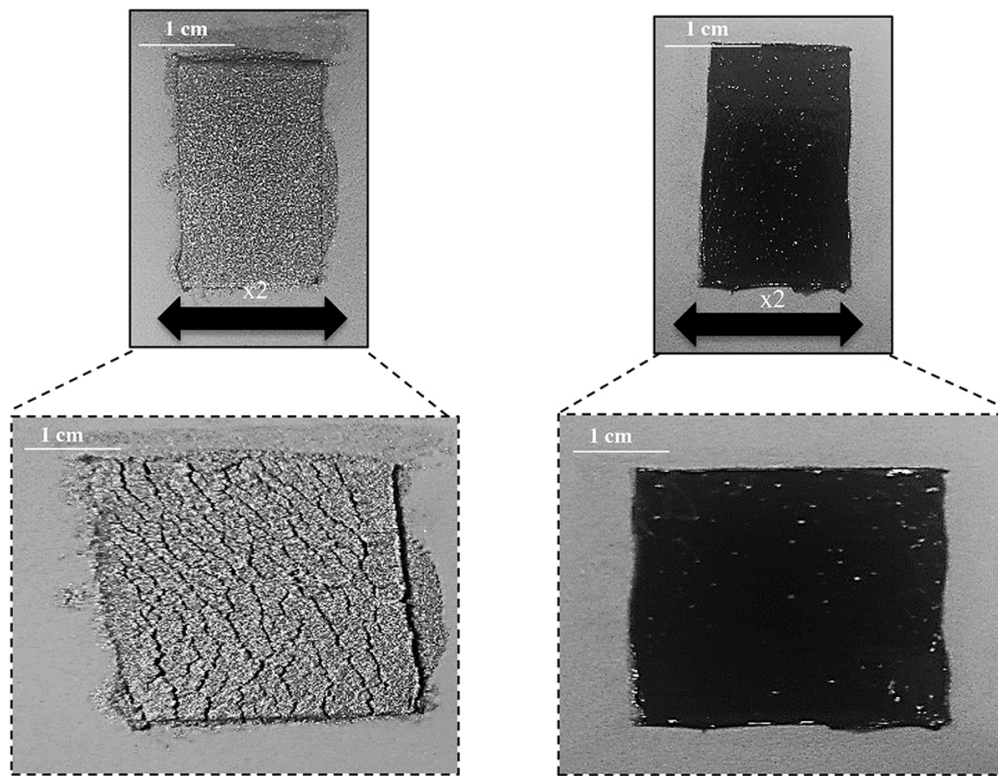


Fig. 9 Comportement (a) du contrôle positif et (b) du contrôle négatif après étalement ($\sim 100\mu\text{m}$) sur un polyuréthane imitant la peau puis séché 8h à 35°C et étiré d'un facteur 2 pendant 10 s. Des fissures apparaissent dans la formule de contrôle positif tandis que la formule de contrôle négatif ne montre aucune fissure.

4. Conclusion

Dans une formule de maquillage, lorsque l'objectif est de remplacer une matière première par une autre, il est nécessaire d'identifier les critères sur lesquels il n'est pas possible de transiger. En connaissant les paramètres physiques qui impactent ces critères, il est possible de choisir le meilleur candidat pour remplacer l'ancien en se basant sur des expériences qui évaluent ces paramètres physiques. Dans cette étude, il a été montré qu'il est envisageable de remplacer un mélange de cire à haut point de fusion et d'huile volatile par un mélange de beurres de jojoba car les textures et les propriétés rhéologiques classiques sont très similaires (à condition que le bon mélange de beurres soit choisi).

Néanmoins, quand au-delà du résultat du maquillage et de la texture, les performances du produit telles que l'efficacité durable sont également recherchées, des précautions doivent être prises. En effet, il a été montré que le comportement sur les paupières de la formule à base de cire et d'huile volatile n'était pas le même dans le temps que celui de la nouvelle formule à base de beurres de jojoba. Cela souligne l'importance du pétrole volatil. En plus d'avoir un rôle lors de la formulation et de l'étalement, il joue également un rôle après application lors du séchage. Car par son évaporation, cela implique une perte de cohésion de la formule ce qui facilite la formation de microfissures dans le dépôt. Et ces microfissures permettent à la formule de mieux s'adapter aux déformations auxquelles elle est soumise toutes les 3 s, c'est-à-dire que les paupières clignent.

Ensuite, il serait intéressant d'imaginer des tests de séchage (8h en étuve ventilée à 35°C) d'une formule de fard à paupières longue tenue sur différents supports qui seraient soumis à un test de traction, en faisant varier l'élasticité du support, sa rugosité et aussi sa chimie, afin d'identifier dans quelle mesure ces paramètres impactent l'adhésion de la formule et la formation de ces fissures après évaporation de l'huile volatile. Ces tests permettraient de corréliser l'apparition de microfissures avec le séchage du produit sur supports inertes (in-vitro) avec la longue usure observée du produit sur les paupières (in-vivo).

Plus généralement, cette étude illustre la réelle complexité à laquelle les formulateurs sont de plus en plus confrontés lorsqu'ils doivent remplacer une matière première par une autre tout en garantissant la pérennité du plus grand nombre de propriétés du produit.

Références

- Abidh S. 2017. Méthodologie d'ingénierie sensorielle pour la formulation de produits cosmétiques, application au rouge à lèvres. Thèse de doctorat NMT : 2017SACLA023.
- Bailey ME. 1971. Polyurethane film formers. *J Elastoplastics* 3: 126–136.
- Bentley J. 1999. Organic film formers. In: Lambourne R, Strivens TA, eds. *Paint and surface coatings: Theory and practice*, 2nd ed. Amsterdam, NH: Elsevier.
- Blake AI, Co ED, Marangoni AG. 2014. Structure and physical properties of plant wax crystal networks and their relationship to oil binding capacity. *J Am Oil Chem Soc* 91(6): 885–903.
- Braipson-Danthine S, Deroanne C. 2004. Influence of SFC, microstructure and polymorphism on texture (hardness) of binary blends of fats involved in the preparation of industrial shortenings. *Food Res Int* 37(10): 941–948.
- Bui HS, Coleman-Nally D. 2017. Film-forming technology and skin adhesion in long-wear cosmetics. In: Mittal KL, Etzler FM, eds. *Adhesion in pharmaceutical, biomedical and dental fields*. Beverly, MA: Scrivener Publishing LLC.
- Busson-Breyse J, Farines M, Soulier J. 1994. Jojoba wax esters. *J Am Oil Chem Soc* 71(9): 999–1002.
- 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.
- de Clermont-Gallerande H, Abidh S, Lauer A, Navarro S, Cuvelier G, Delarue J. 2018. Relations between the sensory properties and fat ingredients of lipsticks. *OCL* 25(5): D502.
- Dufresne ER, Stark DJ, Greenblatt NA, et al. 2006. Dynamics of fracture in drying suspensions. *Langmuir* 22: 7144–7147.
- Duprat-de-Paule S, Guilbot J, Roso A, Cambos S, Pierre A. 2018. Augmented bio-based lipids for cosmetics. *OCL* 25(5): D503.
- Herschel WH, Bulkley R. 1926. Konsistenzmessungen von Gummi-Benzollösungen. *Kolloid Zeitschrift* 39: 291–300.
- Juncan AM, Morgovan C, Rus LL. 2019. Selection and application of synthetic versus natural emollients in the formulation of skin care products. *Rev Chim* 70(8): 2764–2768.
- Kang L, Chen P, Wang B, et al. 2020. Cellulose nanocrystal dye as reinforcement matrix of lipstick for inhibiting color migration. *Cellulose* 27: 905–913.
- Lecomte J. 2009. Les cires végétales : sources et applications. *OCL* 16(4): 262–266.
- Marangoni AG, Westorp LH. 2012. *Structure and properties of fat crystal networks*, 2nd ed. Boca Raton, FL: CRC Press.
- Mi Lee C, Jin SP, Jin Doh E, Hun Lee D, Ho Chung J. 2018. Regional variation of human skin surface temperature. *Ann Dermatol* 31(3): 349–352.
- Morikawa K, Matsushita S, Tomita A, Yamanami H. 2015. A real-life illusion of assimilation in the human face: eye size illusion caused by eyebrows and eyeshadow. *Front Hum Neurosci* 9(139): 1–9.
- Mouloungui Z, Alfos C, Rossignol-Castera A. 2006. Utilisation des lipides non polaires dans les rouges à lèvres : état de l'art et perspectives. *OCL* 13(5): 326–328.
- Muto H, Ide M, Tomita A, Morikawa K. 2019. Viewpoint invariance of eye size illusion caused by eyeshadow. *Front Psychol* 10(1510): 1–9.
- Munawiroh SZ, Nabila AN, Chabib L. 2017. Development of water in olive oil (W/O) Nanoemulsions as lipstick base formulation. *Int J Pharm Med Biol Sci* 6(2): 37–42.
- Pan S, Germann N. 2019. Thermal and mechanical properties of industrial benchmark lipstick prototypes. *Thermochimica Acta* 679: 178332.
- Rathke TD, Hudson SM. 2006. Review of chitin and chitosan as fiber and film formers. *J Macromol Sci C* 34(3): 375–437.