

## Etude d'additifs en cosmétique

L'épreuve est composée de deux manipulations totalement indépendantes.

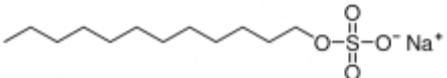
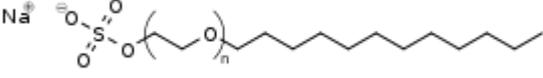
### Partie 1 : Pourcentage massique en tensio-actifs anioniques (SLES+SLS) dans un liquide vaisselle

#### I) Introduction

Le lauryl sulfate de sodium (SLS) et le lauryl ether sulfate de sodium (SLES) sont des tensioactifs ioniques (**Tableau 1**) couramment utilisés dans les liquides vaisselle, gels douches, shampoings etc...

Ces anions présentent la particularité de posséder une tête hydrophile et une chaîne carbonée hydrophobe. En solution aqueuse, ces ions peuvent s'organiser en donnant des agrégats sphériques microscopiques nommés micelles. Le cœur de la micelle est constitué des parties hydrophobes de l'ion (la chaîne carbonée) ; les têtes polaires de ces ions, ainsi que des contre-ions  $\text{Na}^+$ , se trouvant à sa surface. Cette structure particulière permet de dissoudre des graisses en milieu aqueux, ce qui justifie l'emploi de tensioactifs dans les produits de nettoyage.

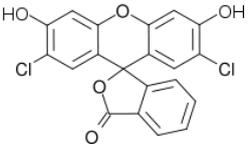
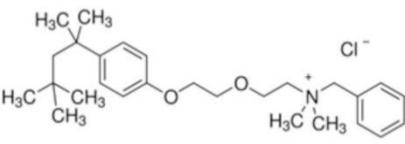
**Tableau 1** : structure des tensioactifs étudiés

	
Lauryl sulfate de sodium (SLS) ( $M_w = 288.38 \text{ g.mol}^{-1}$ )	Lauryl ether sulfate de sodium (SLES). Généralement, $n = 3$ ( $M_w = 374 \text{ g.mol}^{-1}$ )

#### II) Principe du dosage

Les tensioactifs contenus dans un liquide vaisselle seront dosés dans un milieu biphasique eau/chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ ) en présence d'un indicateur coloré (la dichlorofluorescéine, **tableau 2**). Une quantité connue de liquide vaisselle est mise en solution aqueuse en milieu basique afin de maintenir les tensioactifs déprotonés. Ils sont alors intégralement en phase aqueuse, tout comme l'indicateur coloré, et la phase organique est incolore. On ajoute à cette solution biphasique de l'hyamine qui est le réactif titrant (**tableau 2**).

**Tableau 2** : Structure de la dichlorofluorescéine et de l'hyamine.

	
dichlorofluorescéine ( $M_w = 401.2 \text{ g.mol}^{-1}$ )	hyamine

Les tensio-actifs anioniques sont au départ en phase aqueuse et passent progressivement dans le chloroforme lorsque l'hyamine est versée (il se forme un complexe moléculaire globalement neutre et non soluble dans l'eau mais soluble en phase organique). Lorsque l'équivalence est dépassée, la dichlorofluorescéine présente initialement en phase aqueuse (jaune) passe en phase organique formant un sel rose (non soluble dans l'eau mais soluble en phase organique) avec l'hyamine versée en excès. Le chloroforme passe ainsi de l'incolore à rose. L'hyamine et les tensio-actifs réagissent mol à mol. Les deux tensioactifs sont dosés ensemble, ce dosage permet donc de déterminer la quantité totale des tensioactifs anioniques.

### Données de sécurité

Chloroforme (CHCl <sub>3</sub> )	Hyamine
	
H302 - Nocif en cas d'ingestion H315 - Provoque une irritation cutanée H319 - Provoque une sévère irritation des yeux H331 - Toxique par inhalation H351 - <b>Susceptible de provoquer le cancer</b>	H302 - Nocif en cas d'ingestion H315 - Provoque une irritation cutanée H319 - Provoque une sévère irritation des yeux H411 – Toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme

### Mode opératoire

Dans un bécher de 100 mL, introduire :

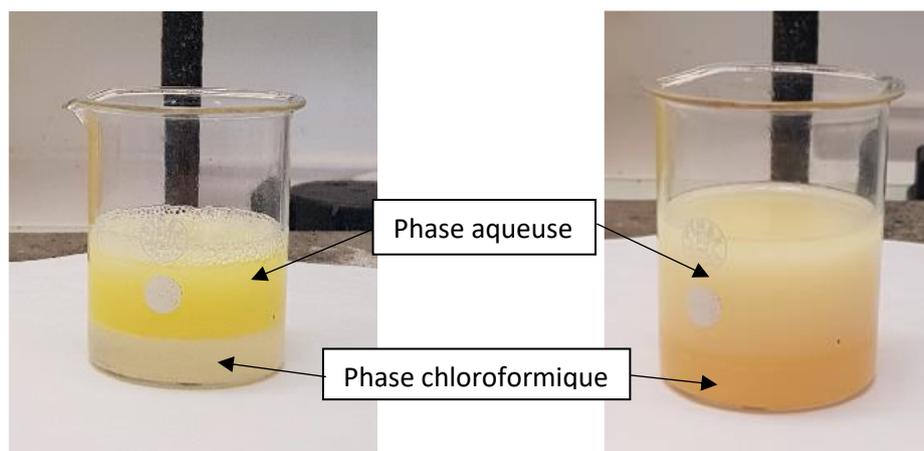
- Prise d'essai : environ **précisément** 3.3 g de liquide vaisselle (l'arbre vert) (**m<sub>1</sub>**)
- Environ 2 mL de NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup>
- Environ 10 mL d'eau déminéralisée
- 1 mL (environ 20 gouttes) de dichlorofluorescéine en milieu basique (0,1 % dans NaOH à 0,1 mol.L<sup>-1</sup>)
- Environ 10 mL de chloroforme
- Un barreau aimanté

Titre par l'hyamine 0,05 mol.L<sup>-1</sup> (introduire l'hyamine doucement dans la burette pour éviter la formation de mousse) ; à l'équivalence virage de la phase chloroformique de l'incolore à rose. Réaliser un premier dosage rapide afin d'évaluer le volume équivalent puis un dosage précis.

Toutes les solutions dosées seront récupérées dans un bidon de récupération

Avant l'équivalence

Après équivalence



L'équivalence est difficile à repérer. Pour le dosage rapide, faire une coulée de burette jusqu'à 5 mL puis faire des ajouts de 0,5 mL en attendant 1 minute entre chaque ajout jusqu'à l'équivalence (arrêter l'agitation et laisser décanter pour observer la couleur de la phase organique). Noter le volume équivalent ( $V_{eq\ rapide}$ ). Pour le dosage précis, faire un coulée de burette jusqu'à  $V_{eq\ rapide} - 1\text{ mL}$  puis faire des ajouts de 0.1 mL. Noter le volume équivalent ( $V_{eq\ précis}$ ). Prévoir une feuille blanche sous le bécher pour faciliter le repérage du changement de couleur.

Données pour le calcul du % de tensio-actifs :  $PM_{\text{moyen des anioniques}} = 354.97\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**Question 1 :** Ecrire la relation entre le nombre de moles de tensioactifs et le nombre de moles d'hyamine à l'équivalence.

**Question 2 :** Ecrire la relation entre la masse de tensioactifs ( $m_1$ ), leur masse molaire moyenne ( $PM_{\text{moyen}}$ ), la concentration de la solution titrante d'hyamine ( $C_{\text{hyamine}}$ ) et le volume équivalent ( $V_{eq\ précis}$ ). Calculer la masse de tensioactifs dans la prise d'essai de liquide vaisselle.

**Question 3 :** Calculer le pourcentage massique de tensioactifs dans le liquide vaisselle.

## Partie 2 : Analyse d'un pigment à base d'oxyde de fer

### 1) Introduction

Un pigment est une espèce chimique colorante, insoluble dans le milieu qu'elle colore. Ces pigments sont beaucoup utilisés en cosmétique, notamment dans des crèmes teintées. Le pigment à analyser est une poudre colorante contenant un pigment minéral d'oxyde de fer de couleur orangée et de formule  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{ (s)}$ . Selon le fabricant de ce pigment, la teneur en oxyde de fer dans cette poudre est environ de 5 % en masse soit :

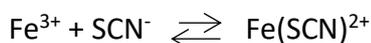
$$\text{masse d'oxyde de fer} / \text{masse de poudre colorante} = 0,05$$

L'objectif de cette expérience est de quantifier le pourcentage massique en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dans la poudre.

## II) Principe du dosage

La première étape consiste à dissoudre le fer contenu dans l'oxyde  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sous la forme ionique  $\text{Fe}^{3+}$ .

Ces ions  $\text{Fe}^{3+}$  seront ensuite complexés à l'aide d'une solution de thiocyanate ( $\text{SCN}^-$ ) afin d'obtenir un complexe de couleur rouge sang :



En mesurant l'absorbance du complexe à 457 nm et en connaissant le coefficient d'extinction molaire ( $\epsilon$ ) à cette même longueur d'onde, il est possible de déterminer la concentration en  $\text{Fe}^{3+}$  dans l'échantillon à l'aide de la loi de Beer Lambert.

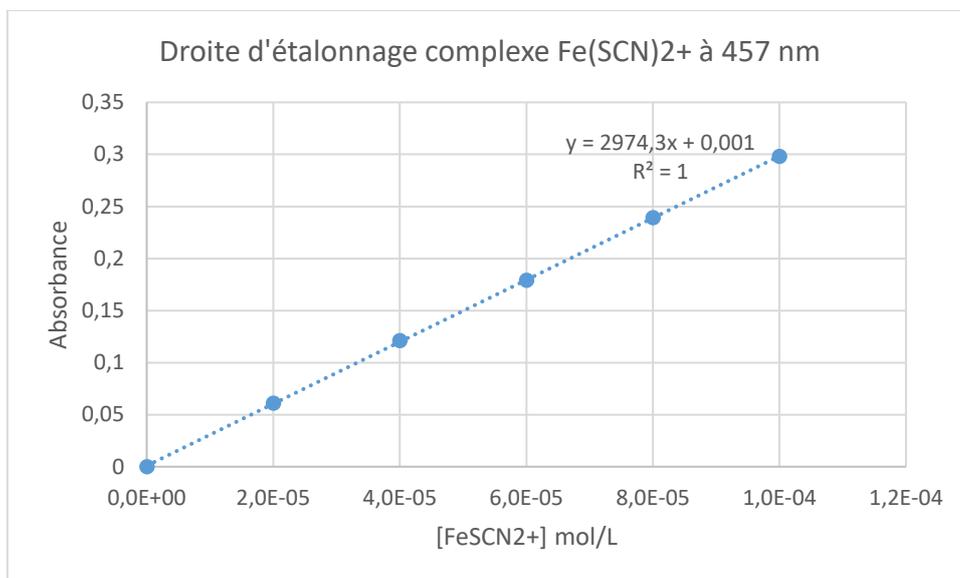


Figure 1 : Droite d'étalonnage du complexe  $\text{FeSCN}^{2+}$  mesurée à 457 nm. Longueur de la cuve : 1 cm

## Mode opératoire

### Préparation de l'échantillon à doser

- Dans un bécher de 50 mL peser **précisément** environ 50 mg de pigment ( $m_1$ ).
- Ajouter environ 10 mL de HCl concentré ( $12 \text{ mol.L}^{-1}$ ) sous la sorbonne puis mettre sous agitation sous un bras aspirant (attention aux projections) afin de dissoudre le fer sous la forme  $\text{Fe}^{3+}$  (environ 10 minutes).
- Verser goutte à goutte la solution acide de fer dans un bécher de 50 mL contenant environ 20 mL d'eau permutée (attention : dégagement de chaleur).
- Filtrer cette nouvelle solution à l'aide d'un entonnoir et d'un filtre dans un bécher de 100 mL.
- Rincer le gâteau avec environ 10 mL d'eau permutée et récupérer le filtrat.
- Verser le filtrat quantitativement dans une fiole jaugée de 100 mL et ajuster au trait de jauge avec de l'eau permutée (**Solution S1**).

**Préparation de la solution de  $\text{SCN}^-$  et formation du complexe  $\text{FeSCN}^{2+}$**

- Calculer la masse de KSCN à peser ( $m_2$ ) pour préparer dans une fiole jaugée de 50 mL une solution de KSCN à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Préparer cette solution.
- Dans une autre fiole jaugée de 100 mL, introduire à la pipette jaugée 10 mL de la solution S1, environ 5 mL d'une solution de  $\text{HNO}_3$   $4 \text{ mol.L}^{-1}$ , environ 40 mL de la solution de  $\text{SCN}^-$  à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  et compléter au trait de jauge avec de l'eau permutée (**Solution S2**).
- Homogénéiser et laisser reposer 10 minutes, puis mesurer l'absorbance de la solution S2 à 457 nm à l'aide d'un spectrophotomètre ( $A_{S2}$ ). Faire le blanc avec de l'eau permutée.

**Question 4 :** A partir de la figure 1, déterminer le coefficient d'extinction molaire du complexe  $\text{FeSCN}^{2+}$  à 457 nm. Justifier votre réponse.

**Question 5 :** A l'aide de l'absorbance de la solution S2 ( $A_{S2}$ ) et de la loi de Beer-Lambert, calculer la concentration en  $\text{Fe}^{3+}$  contenu dans la solution S2, puis dans la solution S1.

**Question 6 :** Déterminer le nombre de moles de  $\text{Fe}^{3+}$  contenu dans la solution S1.

**Question 7 :** Déterminer le nombre de moles puis la masse de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  correspondant dans la solution S1.

**Question 8 :** Déterminer le pourcentage massique de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  contenu dans le pigment.

Masses molaires ( $\text{g.mol}^{-1}$ )

Fe : 55.8      O : 16      K : 39.1      S : 32.1      C : 12      N : 14