

ACADÉMIE DE NICE
XIX^{èmes} Olympiades de la Chimie
CHIMIE ET BEAUTÉ

Sujet de l'épreuve pratique du concours 2003
Mercredi 12 mars 2003 - Durée de l'épreuve : 4 heures

**DOSAGE DE PRODUITS COSMETIQUES
CONTENANT DE L'ACIDE THIOGLYCOLIQUE**

Le port des lunettes de sécurité et d'une blouse sont indispensables

Modification de la structure de la kératine : Permanente

1. Principe

Il est possible de modifier la forme du cheveu en réalisant une permanente
Pour cela, on procède en trois temps :

- **rupture sélective des ponts disulfures qui lient les chaînes de kératine en utilisant un réducteur.**
- mise en forme du cheveu puis **on reconstitue ces liaisons disulfures afin de fixer le cheveu dans sa nouvelle forme (fixation)**: pour cela on oxyde le réducteur en excès
- rinçage avec une eau légèrement acide pour neutraliser les produits alcalins et pour régénérer les cheveux

Réducteurs utilisés

L'acide mercaptoethanoïque appelé couramment thioglycolique est le principe actif de presque tous les produits qu'on appelle « modificateurs de la structure de la kératine », utilisés dans les soins des cheveux :

- produits pour permanente dans les salons de coiffure et produits utilisés pour effectuer les permanentes chez soi
- formulations pour le décrêpage
- dépilatoires c'est à dire produits pour éliminer les poils

On n'utilise pas l'acide thioglycolique en tant qu'acide libre mais sous la forme de solutions diluées de ses sels : thioglycolate d'ammonium, d'éthanolammonium ou de calcium.

La concentration maximale exprimée en acide thioglycolique pour les produits de permanente à froid utilisés dans les salons de coiffure ne doit pas dépasser 8 % en France.

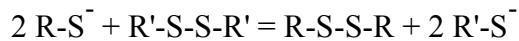
Acide thioglycolique : HS-CH₂-COOH

Thioglycolate d'ammonium : HS- CH₂-COO⁻ + NH₄⁺

On peut également utiliser d'autres thiols (analogues des alcools en remplaçant l'oxygène par du soufre) que l'acide thioglycolique par exemple l'acide thiolactique : HS-CH-COOH



Si on note $R-S^-$ le dérivé de l'acide thioglycolique utilisé comme réducteur (la forme active du liquide de permanente est l'anion RS^-) et $R'-S-S-R'$ le pont disulfure présent dans la kératine, la transformation globale correspond à l'équation :



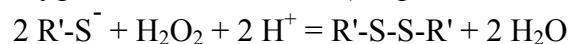
Sur des cheveux déjà décolorés ou teints, on constate un appauvrissement en ponts disulfures : il serait donc néfaste, en pratiquant une permanente sur cheveux sensibilisés de réduire autant de ponts disulfures que sur cheveux naturels : il existe donc des produits à permanente à pouvoir réducteur plus ou moins grand.

La force d'un liquide à permanente est en fait l'aptitude de l'anion RS^- à rompre les ponts disulfures de la kératine. Elle dépend de la concentration en acide thioglycolique (ou dérivé) et du pH de la solution.

Un kit pour réaliser une permanente contient donc un réducteur (dérivé de l'acide thioglycolique en général), une base (souvent de l'ammoniaque), des produits de traitement, un parfum, un opacifiant, de l'eau distillée.

Fixateur

Pour éliminer l'excès de réducteur et reconstituer les ponts disulfures il faut utiliser un oxydant : en général, il s'agira d'eau oxygénée en milieu acide (couple H_2O_2/H_2O)



2. Dosage d'une solution de thioglycolate d'ammonium

Le composé actif d'une permanente est l'acide mercaptoéthanoïque ou acide thioglycolique $HS-CH_2-COOH$. C'est un réducteur puissant :



Le liquide à permanente étant un milieu basique (ajout d'ammoniaque et d'hydrogénocarbonate de sodium), c'est en fait le sel d'ammonium de l'acide thioglycolique qui intervient.

Pour doser l'acide thioglycolique on le fait réagir avec un excès d'iode et on dose en retour l'iode qui n'a pas réagi par le thiosulfate de sodium

On effectuera deux dosages :

- 1 - dosage de l'iode par le thiosulfate
- 2 – dosage de l'excès d'iode après réaction avec l'acide thioglycolique

Chaque mesure sera réalisée trois fois.

Expérience :

Vous disposez :

- d'une solution de thiosulfate de sodium de concentration connue C_0 voisine de $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$
- d'une solution de diiode à environ $0,050 \text{ mol.L}^{-1}$
- d'une solution P de liquide à permanente diluée au $1/10^{\text{ème}}$
- d'une solution d'acide thioglycolique seul

1 - dosage de l'iode par le thiosulfate

Placer dans un erlenmeyer « Référence » :

- 10 mL d'eau distillée mesurés à l'éprouvette
- environ 30 mL de solution d'acide chlorhydrique à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ mesurés à l'éprouvette

- $E' = 20$ mL de la solution de diiode mesurés à la pipette
Titrer par la solution de thiosulfate de sodium jusqu'à décoloration. Soit V_T le volume obtenu.

2 – dosage de l'excès d'iode après réaction avec l'acide thioglycolique

Placer dans un erlenmeyer « Essai » :

- une prise d'essai $E = 10$ mL de solution P de liquide à permanente dilué mesurée à la pipette
- environ 30 mL de solution d'acide chlorhydrique à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ mesurés à l'éprouvette
- $E' = 20$ mL de la solution de diiode mesurée à la pipette

Titrer par la solution de thiosulfate de sodium jusqu'à décoloration. Soit V_E le volume obtenu.

Couples redox en présence :



3. Analyse d'un produit dépilatoire contenant de l'acide thioglycolique

- Peser avec précision 1 g environ de crème dépilatoire ou de lotion
- Ajouter 20 cm^3 de I_2 0,05M
- Ajouter 30 cm^3 d'acide HCl 0,1 M
- Bien agiter 5 minutes
- Doser par le thiosulfate 0,1 M

A l'équivalence le brun de l'iode passe à une coloration jaunâtre. L'empois d'amidon ne donne pas toujours la coloration bleue foncée habituelle. Vous pouvez rajouter à la burette de l'iode 0,05 M ou du thiosulfate 0,1 M pour mieux apprécier l'équivalence.

Oxydoréduction iodométrie

Questions

- Ecrire l'équation chimique correspondant à l'action du diiode sur l'acide thioglycolique
- Principe du dosage en retour
- Expliquer pourquoi il y a changement de couleur à l'équivalence.
- A quoi sert le dosage "référence" ?
- Exprimer la concentration C du composé thioglycolique :
 - dans le produit à permanente
 - dans la solution d'acide thioglycolique :
 - dans le produit dépilatoire :
 - En g/l, en mol/l
 - Eventuellement en g/g et en mole/g
 - Et enfin en pourcentage en poids.
- Présenter les volumes versés sous la forme d'un tableau

Bibliographie

- TP Coiffure - Académie de Nancy-Metz - Edith ANTONOT - 2002
- Sujet régional des Olympiades de la Chimie du centre de Strasbourg (année 1994-1995)
- « Les molécules de la beauté, de l'hygiène et de la protection » par P. Le Perche (Dossiers documentaires – CNRS Editions-Nathan 1994)
- Que sais-je ? "Chimie de la Beauté" par Charles Bourgeois (PUF –1960)