

Expression Cosmétique

The global information
on cosmetics
& fragrances



Guide

des
ingrédients
cosmétiques

of
cosmetic
ingredients

www.clariant.com/activeingredients

Hors-
Série

Décembre
December

2021

Alginates / Alginates

Au cœur des algues pour des textures naturelles

Depuis quelques temps, la prise de conscience globale face aux pollutions de l'environnement par les plastiques (micro et macro) ainsi que les nouvelles exigences des consommateurs pour des produits d'origine naturelle ont généré une demande croissante des industriels de la cosmétique pour des polymères naturels.

Un des enjeux majeurs est d'allier naturalité des ingrédients tout en conservant une réactivité prononcée et standardisée, ainsi que les propriétés sensorielles attendues par les consommateurs. Dans cette recherche permanente de textures naturelles innovantes, les alginates tiennent une place de choix

qui tend à s'accroître avec le développement de nouvelles connaissances scientifiques.

► Alginates et naturalité

Certains texturants d'origine naturelle sont bien connus des formulateurs, tels que la gomme xanthane ou bien les carraghénanes, produits solubles

à froid et faciles d'utilisation. Les alginates, hydrocolloïdes extraits des macroalgues brunes, ont, eux aussi, été utilisés depuis des décennies sur certains secteurs pharmaceutiques (pansements hémostatiques, spécialités contre les reflux gastriques) et cosmétiques (masques auto-gélifiants, encapsulation, moulage). Ils tendent aujourd'hui à être davantage déployés

At the heart of algae for natural textures

For some time now, the global awareness surrounding environmental pollution by plastics (micro and macro) as well as new consumer expectations for naturally derived products have generated a growing demand from the cosmetics industry for natural polymers.

One of the major challenges is to combine the naturalness of ingredients while maintaining both a pronounced and standardised reactivity and the sensorial properties expected by consumers. In this ongoing search for innovative natural textures, alginates play a key role, which tends to increase with the development of new scientific knowledge.

► Alginates and naturalness

Some texturisers of natural origin are well known to formulators, such as xanthan gum or carrageenan, which are cold soluble and easy to use. Alginates, hydrocolloids extracted from brown macroalgae, have also been used for decades in some pharmaceutical (haemostatic dressings, anti-gastric reflux specialities) and cosmetic (self-gelling masks, encapsulation, moulding) sectors. Today, they tend to be more widely used in other applications such as emulsions, lotions, foaming agents... Thus, Algaia, the first brown seaweed processor in France, produces alginates from fresh laminaria seaweed harvested sustainably on the seabed off the Breton coast in the Iroise Sea and meeting the ISO 16128 standard (natural and organic ingredients). But beyond their aspects of

Today, they tend to be more widely used in other applications such as emulsions, lotions, foaming agents... Thus, Algaia, the first brown seaweed processor in France, produces alginates from fresh laminaria seaweed harvested sustainably on the seabed off the Breton coast in the Iroise Sea and meeting the ISO 16128 standard (natural and organic ingredients). But beyond their aspects of

dans d'autres applications tels que les émulsions, lotions, moussants... Ainsi, Algaia, premier transformateur d'algues brunes en France, produit des alginates provenant d'algues laminaires fraîches récoltées de manière durable sur les fonds marins au large des côtes bretonnes en mer d'Iroise et répondant à la norme ISO 16128 (ingrédients naturels et biologiques). Mais au-delà des aspects naturels ou d'origine naturelle, les alginates d'origine 100% française démontrent aussi leur potentiel en cosmétique.

► Une structure chimique variable offrant un large panel de textures

L'alginate est un hydrocolloïde qui offre un large panel rhéologique, de liquide à gel. De plus, de récentes évolutions du procédé de production permettent aujourd'hui d'avoir des solutions alginates transparentes. Quelques défis liés à leur mise en œuvre peuvent cependant être listés tels que leur pouvoir gélifiant délicat à maîtriser en présence d'ions calcium, leur sensibilité aux cisaillements conduisant à des textures

naturalness or of natural origin, alginates of 100% French origin also demonstrate their potential in cosmetics.

► A variable chemical structure offering a wide range of textures

Alginate is a hydrocolloid with a wide rheological range, from liquid to gel. Besides, recent evolutions in the production process allow today to have transparent alginate solutions. However, some challenges linked to their implementation can be mentioned, such as their gelling power, which is difficult to control in the presence of calcium ions, their sensitivity to shearing, which leads to broken or heterogeneous textures, or a limited grip, linked to the development of stiff networks forming blocks (yoghurt appearance). These are all challenges linked to the technical nature of alginates, which, once mastered, can be overcome to exploit the full potential of these natural texturisers.



ZOOM sur l'alginate FOCUS on alginate

Extrait d'algues marines
Algae extract

INCI : ALGIN
INCI: ALGIN

Poudre blanc crème à légèrement colorée, d'odeur et de goût neutre
Creamy white to light coloured powder with a neutral smell and taste

Polymère d'origine naturelle (Polysaccharide)
conforme à la norme ISO 16128
A polymer of natural origin (Polysaccharide) in conformity with ISO 16128

Biodégradable selon la méthode OECD 301F
Biodegradable according to the OECD 301F method

Épaississant soluble à température ambiante
Thickener soluble at room temperature

Gélifiant par apport de calcium
Gel-forming agent by adding calcium

Agent fixant, masquant, filmogène, non collant
Film-forming, non-sticky, fixing, masking agent

Produits Algaia : Gamme Satialgine® et Algogel®
Algaia products: Satialgine® and Algogel® range

brisées ou hétérogènes ou encore une préhension limitée, liée au développement de réseaux fermes formant des blocs (aspect yaourt). Autant d'enjeux liés à la technicité des alginates, qui, une fois maîtrisés, peuvent être contournés afin d'exploiter tout le potentiel de ces texturants naturels.

La structure chimique de l'acide alginique et de ses sels (alginates) est variable bien que la molécule soit constituée d'éléments tous semblables reliés entre eux (les monomères). La macromolécule d'acide alginique (et de ses sels : les alginates) est constituée d'enchaînements d'acides mannuroniques (M) et d'acides guluroniques (G). Ils sont répartis par blocs formant ainsi le squelette

de la chaîne polysaccharidique. Leur proportion est variable suivant l'espèce considérée, la partie de l'algue traitée, la maturité de l'algue et son lieu de récolte.

► Mécanisme contrôlé de gélification à froid

Les alginates de sodium (INCI : *Algin*) et de potassium forment dans l'eau des solutions colloïdales plus ou moins visqueuses. En solution, les fonctions acides sont totalement ionisées : les monomères, porteurs de nombreux groupements carboxylates COO se repoussent conduisant à l'obtention d'une solution épaissie. Ce qui n'est pas le cas pour l'alginate de calcium

ou l'acide alginique qui sont insolubles dans l'eau.

La viscosité d'une solution d'alginate dépend essentiellement du volume hydrodynamique des chaînes polymères. Ainsi, elle peut varier fortement en fonction de la concentration en alginate, de la longueur moyenne des chaînes (masse molaire) et des conditions opératoires (solvant, température, force ionique) qui ont une influence à la fois sur la conformation et la flexibilité des chaînes. Une augmentation de la masse molaire d'un alginate implique une augmentation de la viscosité de la solution d'alginate.

► Une boîte à outil pour le formulateur

Les formulateurs disposent ainsi d'une boîte à outils pour ajuster la texture des produits qu'ils développent. Ainsi, lorsqu'on ajoute un ion calcium, celui-ci peut relier deux groupements COO de deux chaînes d'alginates adjacentes, permettant aux molécules d'alginates de se rapprocher. À faible teneur en calcium,

depends essentially on the hydrodynamic volume of the polymer chains. Hence, it can vary greatly depending on the alginate concentration, the average chain length (molar mass) and the operating conditions (solvent, temperature, ionic strength) which influence both the conformation and flexibility of the chains. An increase in the molar mass of alginate implies an increase in the viscosity of the alginate solution.

► A toolkit for the formulator

This gives formulators a toolbox for adjusting the texture of the products they develop. For instance, when a calcium ion is added, it can link two COO groups of two adjacent alginate chains, allowing alginate molecules to come closer to one another. At low calcium levels, the viscosity will increase. By adding more calcium, a gel is formed: the homogeneous blocks of guluronic acid will be able to form egg-box type aggregates, the egg being the calcium. The alginates that are most reactive to calcium and therefore the most gelling ones are the

ÉPAISSISSANT/ THICKENING	Solution aqueuse/ <i>Water-based Solution</i>	0	Pas de réticulation/ <i>No cross-linking</i>
	Propriétés pseudoplastiques/ <i>Pseudoplastic properties</i>		
GÉLIIFIANT/ GELIFYING	Augmentation de la viscosité/ <i>Viscosity increase</i>	+	Très faible réticulation/ <i>Very low cross-linking</i>
	Gel souple et élastique/ <i>Elastic and flexible gel</i>	++	Moyenne réticulation/ <i>Medium cross-linking</i>
	Gel ferme et non thermoréversible/ <i>Strong and non-thermoreversible gel</i>	+++	Forte réticulation/ <i>High cross-linking</i>
	Légère contraction avec synérèse/ <i>Light contraction with syneresis</i>		

TABLEAU :
LA BOÎTE À OUTILS DU FORMULATEUR D'ALGINATES.
THE TOOLBOX OF THE ALGINATE FORMULATOR.

The chemical structure of alginic acid and its salts (alginates) varies, although the molecule is made up of similar elements linked together (monomers). The macromolecule of alginic acid (and its salts: alginates) is made up of mannuronic acid (M) and guluronic acid (G) chains. They are distributed in blocks forming the backbone of the polysaccharide chain. Their proportion varies according to the species considered, the part of the alga which is processed, the maturity of the alga and its harvesting site.

► A controlled cold gelling mechanism

*Sodium (INCI: *Algin*) and potassium alginates form in water more or less viscous colloidal solutions. In a solution, acid functions are fully ionised: monomers, carrying numerous COO-carboxylate groups, repel each other, resulting in a thickened solution. This is not the case for calcium alginate or alginic acid which are insoluble in water. The viscosity of an alginate solution*

la viscosité augmentera. En ajoutant plus de calcium, un gel se forme : les blocs homogènes d'acide guluronique pourront former des agrégats de type boîte à œufs, l'œuf étant le calcium. Les alginates les plus réactifs au calcium et donc les plus gélifiants sont les alginates les plus riches en blocs homogènes d'acide guluronique (G) (Tableau).

Dans la pratique, il est essentiel que le cation réticulant puisse réagir de façon progressive et homogène. Un sel de calcium à dissolution lente libère progressivement le calcium qui peut réagir avec l'alginate pour former un gel homogène et thermostable. Au contraire si le calcium est présent dès le départ en concentration trop élevée, il provoque la gélification instantanée de l'alginate. Le gel sera brisé lors des opérations de mélange ou de pompage et la texture finale ne sera pas lisse et homogène mais plutôt d'apparence granitée. Pour maîtriser la vitesse de prise (gélification), des séquestrants du calcium peuvent être utilisés et permettent un relargage du calcium plus tardivement vers l'alginate.

alginates that are richest in homogeneous blocks of guluronic acid (G) (Table).

In practice, it is important to ensure that the cross-linking cation can react gradually and homogeneously. Slowly dissolving calcium salt gradually releases calcium which can react with the alginate to form a homogeneous, heat-stable gel. On the contrary, if the calcium concentration is too high from the start, it causes the alginate to gel instantly. The gel will be fragmented during the mixing or pumping operations and the final texture, instead of being smooth and homogeneous will tend to have a grainy appearance. To control the rate of setting (gelling), calcium sequestrants can be used to allow a later release of calcium towards the alginate.

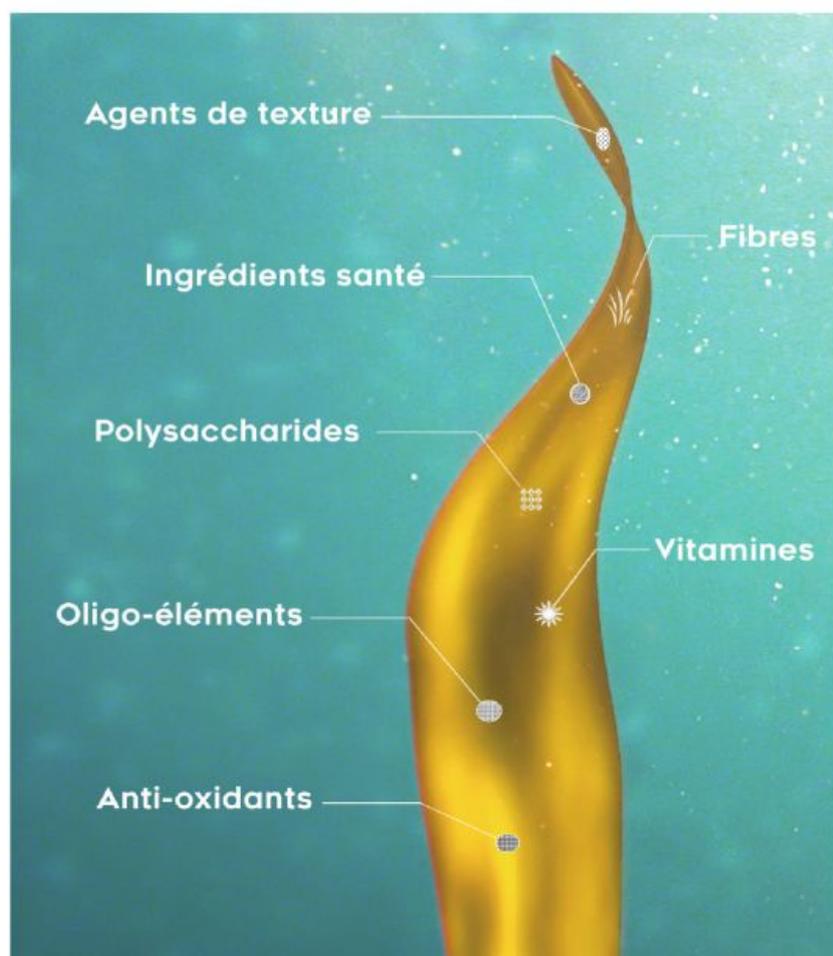
► A modular consistency adapted to emulsions

On the market, the gelling property of alginates must be controlled, measured and even limited to obtain textures that comply with emulsion criteria (consistency, thickening, homogeneity (smooth-

► Une consistance modulable adaptée aux émulsions

Sur le marché, la propriété de gélification des alginates doit impérativement être contrôlée, mesurée voire limitée afin d'aboutir à des textures répondant aux critères des émulsions (consistance, épaississement, homogénéité (aspect lisse), préhension, écoulement linéaire, évanescence, mémoire de forme...). Aussi d'un point de vue rhéologique, l'alginate de haut poids moléculaire, avec une struc-

ture à dominante acide mannuronique (Ratio M/G > 1) apportera de la consistance à l'émulsion (*data physico comportement visco élastique G'G''*) sans l'effet filant du xanthane. De récents travaux ont montré que cette consistance pouvait être facilement modulée par gélification contrôlée et maîtrisée à l'aide d'un séquestrant au calcium par exemple⁽¹⁾. L'aspect plus versatile de l'alginate modulée en lien avec ses multiples propriétés intrinsèques pourrait permettre de répondre à bon nombre d'applications en émulsions.



ness), handling, linear flow, evanescence, shape memory, etc.). Also from a rheological point of view, high molecular weight alginate, with a structure predominantly based on mannuronic acid (M/G ratio > 1) will bring consistency to the emulsion (data on the viscoelastic physical behaviour G'G'') with none of the stringiness of xanthan. Recent work has shown that this consistency could be easily modulated by a controlled gelling using a calcium sequestrant for example⁽¹⁾. The more versatile aspect of

modulated alginate concerning its many intrinsic properties could make it suitable for use in many emulsions.

► Biocompatibility and stability

Thanks to their ionic polysaccharide nature, alginic acid and its salts, alginates, feature excellent biocompatibility with the skin, on a par with hyaluronic acid. From a sensory point of view, the molecular weight of alginates, in the

► Biocompatibilité et stabilité

Grâce à leur nature polysaccharidique ionique, l'acide alginique et ses sels, les alginates, présentent une excellente biocompatibilité avec la peau, à l'image de l'acide hyaluronique. D'un point de vue sensoriel, le poids moléculaire des alginates, dans la fourchette haute des polymères naturels (variant entre 200 et 600 KDa), leur confère des propriétés filmogènes conduisant à un film résiduel sur la peau non collant et non gras (Figure). Comme tous les polysaccharides hydrosolubles/hygroscopiques, les alginates possèdent une capacité de rétention d'eau intéressante pour l'hydratation de la peau, au travers de la mesure de la PIE². En effet, ces polysaccharides permettent de lier une grande quantité d'eau tout en limitant la synérèse. Par ailleurs, une substitution partielle du xanthane par l'alginate peut

permettre dans certains cas de réduire l'effet filant des émulsions et conduire à une texture uniforme et cohésive. L'alginate est un produit efficace à faible dosage ayant une grande compatibilité avec les différents process industriels ainsi qu'avec les autres hydrocolloïdes ce qui facilite son utilisation

► Conclusion

Les algues brunes ont de tout temps été utilisées par l'homme pour son alimentation et son bien-être. Aujourd'hui, elles confirment leur potentiel pour une industrie à la recherche d'ingrédients combinant naturalité et fonctionnalités cosmétiques. Les algues brunes, et notamment les laminaires issues de la mer d'Iroise, représentent une ressource de choix pour les industriels de la cosmétique. Le partenariat de long terme d'Algaia avec

les professionnels de la filière goémonière bretonne représente un atout non négligeable pour bénéficier d'un accès privilégié à une ressource algale fraîche et locale. Cette proximité s'inscrit parfaitement dans la démarche de développement durable et de valorisation de la ressource algale de l'entreprise. Sa connaissance des alginates et des process de formulation et sa maîtrise de la bio-raffinerie, source potentielle de nouveaux actifs cosmétiques, font d'Algaia un partenaire naturel incontournable pour développer les cosmétiques naturels de demain. ■

Maud BENOIT
Services Manager

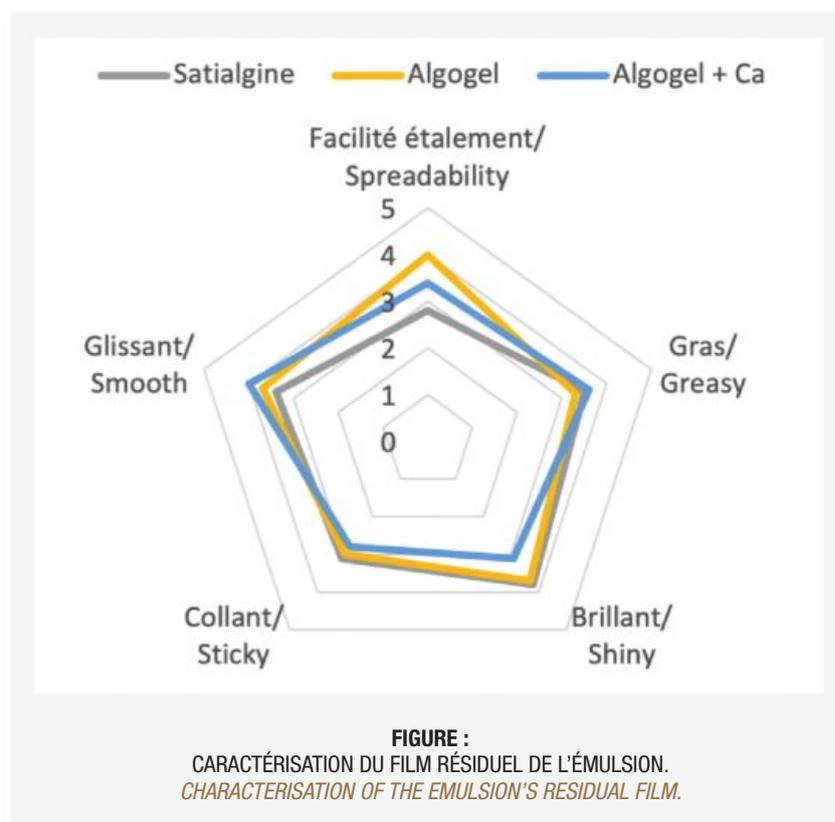
Fabien CANIVET
Application Manager

Gérard TILLY
Product Line Exclusive Consultant

ALGAIA

References

- ¹ Terescenco *et al.* (2021) Bio-sourced polymers in cosmetic emulsions: a hidden potential of the alginates as thickeners and gelling agents. International Journal of Cosmetic Science. En cours de publication
- ² Kozłowska J., *et al.* (2020) Controlling the Skin Barrier Quality through the Application of Polymeric Films Containing Microspheres with Encapsulated Plant Extract; Processes, 8, 530



high range of natural polymers (varying between 200 and 600 KDa), gives them film-forming properties leading to a non-sticky and non-greasy residual film on the skin (Figure). Like all water-soluble/hygroscopic polysaccharides, alginates have an interesting water retention capacity for skin hydration, through the measurement of the TEWL². Indeed, these polysaccharides allow binding a

large quantity of water while limiting syneresis. Moreover, partial substitution of xanthan by alginate can in some cases reduce the stringiness in emulsions and lead to a uniform and cohesive texture. Alginate is an effective product at low dosage with high compatibility with the different industrial processes as well as with other hydrocolloids, which facilitates its use.

► Conclusion

Brown seaweeds have always been used by man for his diet and well-being. Today, they are confirming their potential for an industry looking for ingredients combining naturalness and cosmetic functionalities. Brown seaweeds, and in particular laminaria seaweed harvested from the Iroise Sea, represent a choice resource for cosmetics manufacturers. Algaia's long-term partnership with professionals in the Breton algal industry is a significant advantage that allows privileged access to a fresh, local algal resource. This close partnership is perfectly in line with the company's approach to sustainable development and the enhancement of its algal resources. Its knowledge of alginates and of formulation processes and its mastery of bio-refining, a potential source of new cosmetic actives, make Algaia an indisputable natural partner for developing tomorrow's natural cosmetics. ■