
LIVRABLE 3, SAÉ 4.2 : Conception et caractérisation d'un produit formulé : la crème solaire.

Léo Garcia, Guerin Nicolas, Quilez Baptiste, Groulier Raphaël, Radius Raphaël

PARTIE 1 : Résumé de l'article

Le présent article dépeint le compte-rendu d'une séance pratique d'élèves en 3^{ème} année de chimie analytique. Il a pour dessein d'initier les élèves à une approche réflexive et interdisciplinaire au sujet des crèmes solaires. À cette fin, les étudiants doivent effectuer des recherches en amont de la séance afin de se familiariser avec les concepts fondamentaux qui régissent la caractérisation des crèmes solaires. Des pistes leur sont proposées...

À quoi sert une crème solaire ? De quoi est-elle composée ? Quelle est la nature chimique du principe actif ? Quelle distinction faites-vous entre un filtre organique et un écran minéral ? Comment agissent-ils ? À quoi correspond le Sun Protector Factor ? Comment est-il calculé ? Quelle différence faites-vous entre un SPF15 et un SPF30 ? Comment la formulation de la crème impacte le SPF ? Les principes actifs onéreux sont-ils nécessairement plus efficaces ? (...)

Les élèves s'appuient sur les connaissances antérieures qui leur ont été prodiguées et allient méthodologie analytique et concepts de chimie organique afin de mener à bien ce travail.

Ces derniers ont été dispensés d'un enseignement de chimie organique leur permettant d'être confortable avec l'aromaticité, la conjugaison, et les groupements chromophores responsables de l'absorption caractéristique d'un agent filtrant. Un cours de spectroscopie leur est également proposé, dans lequel la loi de Beer-Lambert est explicitée.

Armés de ces connaissances, ils doivent exécuter les protocoles détaillés qui leurs sont proposés et interpréter leurs résultats qui devraient répondre à toutes les questions posées ci-avant.

La première procédure consiste en la détermination de l'absorbance d'une même marque de crème solaire (A) avec 5 valeurs de SPF différentes, respectivement 8, 15, 30, 45 et 60. La même quantité (15mg) est analysée à l'aide d'un spectrophotomètre UV entre 295 et 310nm afin d'étudier les UVB. (*Remarque : la gamme 280-295nm n'est pas considérée, compte tenu que ces radiations sont en grande partie absorbées par la couche d'ozone et n'atteignent pas la surface de la terre ; cf. livrable 1.*)

Le protocole détaillé est donné en annexe.

Après avoir relevé ces valeurs, les élèves ont tracés le graphique $A = f(\lambda)$ pour les 5 échantillons. Les étudiants pensent qu'à priori, l'absorbance est proportionnelle au facteur SPF.

Autrement dit, plus l'indice SPF est important, plus la crème devrait absorber les UVB.

Nous utiliserons les 3 crèmes de la même marque d'indice 20, 30 et 50 et répertorierons nos valeurs lors de la séance dans le tableau ci-après :

Tableau 1. Absorbance moyenne et mg de crème solaire de la marque A testée pour différentes valeurs de SPF et différentes concentrations en agent filtrant.

SPF	Absorbance moyenne	Crème solaire (mg)	% principe actif	Absorbance / mg de crème solaire	Absorbance /mg de principe actif
20					
30					
50					

À la suite de leur manipulation, les étudiants ont pu conclure sur deux caractéristiques significatives concernant l'indice SPF à partir de ce spectre (Figure 1(a) de l'article)

(i) l'indice SPF n'est pas linéaire avec l'absorbance. En effet, doubler ce facteur résulte en une absorbance doublée seulement pour des valeurs de SPF faible.

(ii) Pour un SPF > 15, l'absorbance croît faiblement. On observe un plateau à mesure que le SPF augmente, signifiant qu'il existe une absorbance maximale.

Ces résultats sont en adéquation avec les travaux de Abney et al.¹ En fait, cette expérience met en lumière le fait que l'échelle de SPF n'est pas linéaire ;

SPF 15 bloque 93% des radiations UVB
 SPF 30 bloque 97% des radiations UVB
 SPF 50 bloque 98% des radiations UVB

(D'après *Supporting informations de l'article*)

Dans un second temps, les étudiants ont prélevé la même quantité de crème solaire (15mg) de deux autres marques de SPF identique = 30. On nommera ces deux autres marques B et C.

Ils ont subséquemment comparé les absorbances relatives des 3 marques A, B, C en traçant les graphiques suivants :

$A = f(\lambda)$ (cf. Figure 1 (b) de l'article)

$A/\text{mg de crème solaire} = f(\text{SPF})$ (cf. Figure 1 (c) de l'article)

Par ailleurs, 3 mesures sont effectuées pour chaque crème. Dans ces conditions, une analyse statistique (*test de Student, documents relatifs annexés*) peut être réalisée. L'objectif est d'évaluer les différences d'absorbance éventuelles entre les marques, qui possèdent pourtant le même SPF, et de s'assurer que les résultats sont reproductibles et peuvent être sujet à une analyse comparative.

Nous utiliserons le tableau ci-après pour répertorier nos valeurs lors de la séance. (*Dans notre cas, les indices SPF des trois marques sont égaux à 50. Cela ne change cependant rien à l'interprétation.*)

Le protocole détaillé est donné en annexe.

Tableau 2. Absorbance moyenne et mg de crème solaire testés pour 3 échantillons de 3 marques ayant un SPF identique (=50)

Marque	Absorbance moyenne	Crème solaire (mg)	% Principe actif
A1			
A2			
A3			
B1			
B2			
B3			
C1			
C2			
C3			

D'après la Figure 1(b) de l'article, les absorbances mesurées sont drastiquement dissimilaires pour les 3 marques ayant un SPF identique. Pourtant, c'est la marque la moins chère qui présente l'absorbance la plus élevée.

Ces deux spectres complémentaires démontrent qu'un indice SPF > 15 n'améliore que légèrement la photoprotection ; puisque l'absorption des rayons UV n'augmente que très faiblement à partir de cette valeur. De surcroît, il est difficile de prédire quelle marque apporte la meilleure protection en se basant sur son prix et son indice SPF.

En théorie, une augmentation de l'indice implique une augmentation de la concentration en agent filtrant, et par extension une meilleure protection. Il s'avère cependant que ce n'est pas nécessairement le cas. Aussi, différentes marques de crème solaire avec un SPF identique peuvent contenir une quantité variable de principe actif : cela dépend essentiellement de la nature chimique de l'agent filtrant et de son efficacité sur le long terme.

Par ailleurs, certaines marques emploient des filtres physiques, qui réfléchissent les UVB. La mesure de l'absorbance n'est donc pas la plus pertinente pour évaluer leur efficacité.

Dans un troisième temps, les étudiants ont varié la quantité de crème solaire introduite au spectrophotomètre UV pour les 3 marques (7,5 ; 15, 30, 45 et 60) mg afin de déterminer si appliquer davantage de crème offre une meilleure protection.

Ils ont ensuite tracé le graphique $A = f(\text{masse crème solaire})$ (cf. Figure 3 de l'article)

Nous utiliserons le tableau ci-après pour répertorier nos valeurs lors de la séance.

Le protocole détaillé est donné en annexe.

Tableau 3. Absorbances relevées pour des quantités variables de crème solaire, testés sur 3 marques ayant un SPF identique.

Quantité d'agent filtrant (mg)	Absorbance		
	Marque A	Marque B	Marque C
7			
15			
30			
45			
60			

Et en effet, la loi de Beer-Lambert est respectée : ils obtiennent une régression linéaire ($R^2 > 0,985$) qui confirme que la concentration du principe actif est proportionnelle à l'absorbance.

Néanmoins, ils observent une différence quant au coefficient de corrélation, et donc à la pente de la droite qui n'est pas identique pour les 3 droites. La loi de Beer-Lambert n'est pas suivie de la même façon pour chacune des marques.

Cette manipulation, destinée à des étudiants de 3^{ème} année de chimie analytique, vise à discuter 5 concepts cruciaux à propos des crèmes solaires :

- (i) Est-ce qu'un indice SPF élevé signifie que la protection est meilleure ?
- (ii) La photoprotection est-elle identique pour 3 marques différentes ayant le même indice SPF ?
- (iii) Est-ce qu'appliquer davantage de crème conduit à une meilleure photoprotection ?
- (iv) En quoi la structure et la composition chimique des principes actifs explique la variation notable d'absorbance pour 3 crèmes solaires d'indice SPF identique ?
- (v) Comment la structure chimique du principe actif impacte le prix et la perception du produit ?

Partie 2 : Recherches bibliographiques sur les constituants d'une crème solaire

Les produits de protection solaire (crèmes, gels, aérosols ou huiles) sont des produits cosmétiques destinés à protéger des méfaits du rayonnement magnétique ultraviolets (UVA et UVB) du soleil. Cette protection est d'autant plus importante puisque le nombre de cas avérés de cancers cutanés dans le monde a triplé entre 1980 et 2018²

Comme nous pouvons le voir en regardant simplement à l'arrière de notre crème solaire, elle est constituée de nombreux produits :

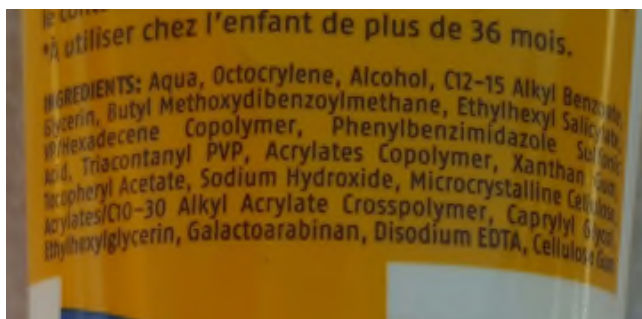


Figure 1 : Constitution d'une crème solaire enfant FPS50+



Figure 2 : Composition d'une crème solaire waterproof

Ce produit étant composé de nombreux ingrédients de natures différentes (organiques ou minérales), la crème solaire est un système multiphasique. En formulation, les systèmes multiphasiques sont appelés des dispersions.

Par définition, une dispersion est un mélange hétérogène composé d'une substance présente sous forme de petites particules (liquides, solides ou gazeuses), en suspension dans une autre substance. Ces deux substances ne sont pas miscibles entre elles.

Les dispersions sont formées :

- D'une phase dispersante (autrement dit : continue ou externe)
- D'une phase dispersée (autrement dit : discontinue ou interne)

Type de dispersion	Phase dispersante	Phase dispersée	Exemples
Emulsion	Liquide	Liquide	Crème, lait
Suspensions	Liquide	Solide	Vernis à ongles
Aérosols	Gaz	Liquide	Laque, déodorant
Aérosols	Gaz	Solide	Shampooing sec
Mousses	Liquide	Gaz	Mousses à raser

Figure 3 : Les principaux types de dispersion avec quelques exemples

D'après cette figure la crème solaire est caractérisée par un type de dispersion singulier, à savoir une émulsion. Une émulsion est une dispersion de 2 liquides non miscibles entre eux, on parle alors de phase dispersante pour la phase majoritaire et de phase dispersée pour la phase minoritaire.

Il existe deux types d'émulsions : les émulsions eau dans huile (E/H) et huile dans eau (H/E). La différence entre les deux est simplement une inversion de phases. Pour une émulsion eau dans huile (E/H), l'eau est la phase dispersée et l'huile est la phase dispersante et inversement pour une émulsion huile dans eau (H/E). Les crèmes solaires sont des émulsions eau dans huile (E/H). Ce choix n'est pas fait au hasard, puisque de cette façon l'huile reste sur la peau au contact de l'eau.

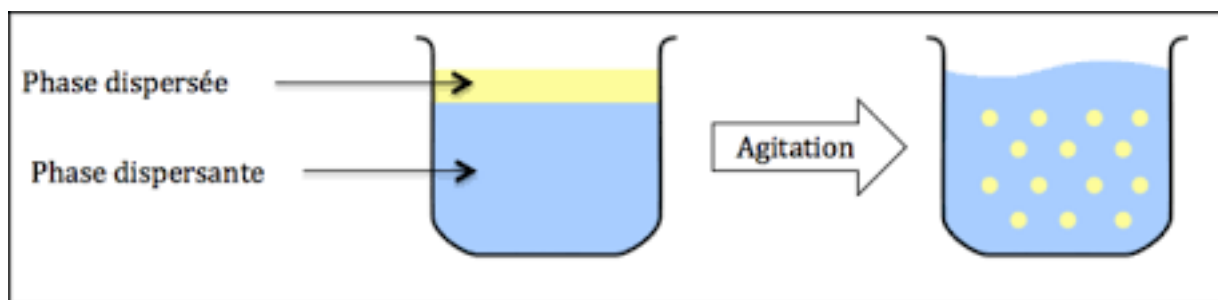


Figure 4 : Formation d'une émulsion

La forme galénique joue un rôle important dans l'application de la protection solaire. Par exemple, un lait ou un spray sera plus facile à appliquer sur le corps qu'une crème qui est plus épaisse et donc plus adaptée au visage ou au cou. Dans cette étude nous nous focalisons sur une protection solaire sous forme galénique de crème.

L'aspect final d'une crème solaire n'est pas hétérogène, C'est un aspect homogène, une crème d'aspect blanchâtre. Pour se faire, des composés chimiques sont utilisés : les émulsifiants ou émulsionnants. Ils permettent d'homogénéiser l'émulsion³.

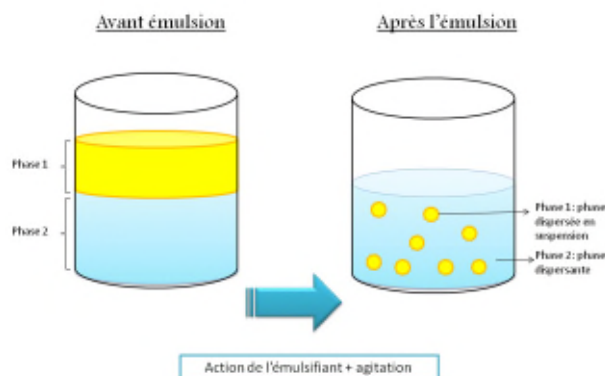


Figure 5 : Action d'un émulsifiant et de l'agitation sur une émulsion

Afin d'assimiler les propriétés d'une crème solaire, il convient de s'intéresser à sa composition en identifiant le rôle des divers ingrédients qui la constituent. Pour ce faire, nous focalisons notre étude sur la crème solaire **Dry Touch SPF 50 Biotherm**, en nous inspirant de l'article[5] rédigé par Céline COUTEAU et Laurence COIFFARD, intitulé *Produits de protection solaire – Formulation et efficacité*. Dans ce tableau, nous avons recensé tous les agents présents dans une protection solaire en leur attribuant le rôle qui les caractérise.

Crème solaire Dry Touch SPF50 Biotherm					
Agents	Phases	Rôles	Agents	Phases	Rôles
aqua	Aqueuse	Solvant	triethanolamine	Additif	Régulateur de Ph
homosalate	Huileuse	Stabilisant, filtre UV	phenoxyethanol	Additif	Conservateur, Anti-bactérien
ethylhexyl salicylate	Huileuse	Stabilisant	stearyl alcohol	Huileuse	Tensioactif
silica	Huileuse	Stabilisant, gélifiant	isopropyl lauroyl sarcosinate	Huileuse	Solvant spécifique aux substances difficilement solubles
styrene/acrylates copolymer	Huileuse	Filmogène, Opacifiant	peg-8 laurate	Huileuse	Tensioactif
ethylhexyl triazone	Huileuse	Stabilisant, filtre UV	caprylyl glycol	Aqueuse	Humectant
bis-ethylhexyloxyphenol methoxyphenyl triazine	Huileuse	Stabilisant, absorbant UV	inulin lauryl carbamate	Huileuse	Tensioactif
drometrizole trisiloxane	Huileuse	Stabilisant, filtre UV	acrylates/c10-30 alkyl acrylate crosspolymer	Huileuse	Filmogène, Épaississant
butyl methoxydibenzoylmethane	Huileuse	Stabilisant, filtre UV	limonene	Additif	Parfum
aluminium starch octenylsuccinate	Huileuse	Anti-agglomérant, Épaississant	tocopherol	Additif	Antioxydant
octocrylène	Huileuse	Filtre UV	xanthan gum	Aqueuse	Gélifiant
C12-15 alkyl benzoate	Huileuse	Emollient, Anti-microbien	disodium EDTA	Additif	Agent de chélation
pentylene glycol	Huileuse	Stabilisant, Hydratant	aluminium hydroxyde	Aqueuse	Humectant
glycerin	Aqueuse	Humectant	stearic acid	Huileuse	Tensioactif, Emollient
potassium cetyl phosphate	Huileuse	Tensioactif, Émulsifiant	linalool	Additif	Parfum
dimethicone	Huileuse	Anti-moussant, Emollient	citronellol	Additif	Parfum, Anti-bactérien
perlite	Huileuse	Agent de foisonnement	citral	Additif	Parfum
terephthalydene dicamphor sulfonic acid	Huileuse	Stabilisant, filtre UV	benzyl alcohol	Additif	Conservateur
titanium dioxide	Huileuse	Filtre UV, Opacifiant	parfum	Additif	Parfum

Tableau 4 : Formule d'une crème solaire Dry Touch SPF50 Biotherm

En formulation, chaque composé est méticuleusement sélectionné en fonction des propriétés qu'il peut apporter au produit d'intérêt. C'est pourquoi, nous avons recensé, répertorié et défini le rôle de chaque

molécule que l'on trouve habituellement dans la composition d'une crème solaire dans le Glossaire des propriétés suivant.

Agent de chélation : Substance ayant la propriété de fixer durablement des ions positifs pour former un complexe soluble. L'agent de chélation neutralise, le plus souvent, les ions métalliques pouvant affecter la stabilité de la formule.

Exemples : EDTA, acide oxalique, acide fytique.

Agent de foisonnement : Substance permettant de réduire la densité apparente de la formule.

Exemples : Cellulose, chitine, chlorure de sodium.

Antiagglomérant : Substance limitant l'agglutination des particules assurant ainsi la fluidité du produit. Permet d'éviter la formation de grumeaux.

Exemples : La silice hydratée, l'amidon de maïs.

Anti bactérien : Substance s'opposant au développement des bactéries sur la peau ou dans la formulation.

Exemples : Acide benzoïque, acide sorbique, sorbate de potassium

Anti microbien : Substance s'opposant au développement des microbes et aide à contrôler le développement des microorganismes sur la peau.

Exemples : Alcools, acétates, houblon.

Anti moussant : Substance ajoutées aux produits cosmétiques, pour éliminer la mousse au cours de la fabrication, ou pour réduire la tendance des produits finis à produire de la mousse.

Exemples: Diméthicone, diméthiconol, phényl triméthicone.

Anti oxydant : Substance utilisées pour différentes raisons : protéger la formule du produit de l'oxydation, aider la peau à lutter contre des rayons du soleil et ses radicaux libres.

Exemples : Les vitamines et leurs dérivées, les extraits végétaux.

Conservateur : Substance aidant à préserver la formule et assure la durabilité du produit dans le temps, essentiel dans un produit contenant de l'eau, le conservateur empêche le développement de microorganismes.

Exemples : aldéhydes, phénoxyéthanol, potassium sorbate.

Émollient : Substance agissant sur la sensorialité du produit fini et apportant la souplesse, l'élasticité et la douceur de la peau. Les hydrocarbures, les esters et les silicones sont les principales familles d'émollients.

Exemples : Phytosqualan, insapolive, sophim MC30.

Émulsifiant : Substance ayant la capacité de mélanger des produits liquides non miscible naturellement. En formulation, ils rendent miscibles les phases aqueuses et grasses d'une émulsion. De plus, ils gardent ces émulsions stables.

Exemples : Cutina, jaune d'œuf, lécithine.

Épaississant : Substance permettant d'améliorer la texture et d'aussi stabiliser la formule. L'épaississant va permettre à la crème d'avoir cet effet légèrement visqueux et donc de réduire son caractère liquide.

Exemples : gamme covacryl, gomme xanthane, gomme de fructan.

Filmogène : Substance capable de former un film semi-imperméable à la surface de la peau.

Exemples : Acétylcrolate de tributyle, cires, cellulose et ses dérivées

Filtre UV : Les filtres UV chimiques vont absorber les rayons UV, différents des filtres minéraux qui vont les réfléchir.

Exemples : octocrylène, homosalate, butyl methoxydibenzolymethane.

Gélifiant : Agent de texture qui va donner au produit une consistance de gel. Permet aussi de stabiliser une émulsion.

Exemples : silice, gomme de xanthane

Humectant : Ingrédient permettant au produit de garder son humidité et d'augmenter la teneur en eau du produit. Un humectant est généralement une molécule qui contient plusieurs groupements hydrophiles, qui retiennent l'humidité de l'air et de l'environnement par absorption.

Exemples : Fructose, glycérine, miel.

Hydratant : Substance permettant d'augmenter le teneur en eau de la peau. Un agent humectant permet de retenir cette hydratation.

Exemples : miel, pentylene glycol, glycérine.

Opacifiant : Substance rendant le produit opaque et enlève sa transparence.

Exemples : Styrène, Mica, Nylon 12.

Parfum : Donne au produit l'odeur désirée.

Exemples : citral, linalol, vanille.

Régulateur de pH : Substance permettant de réguler le pH et la stabilité d'une formule.

Exemples : les acides, les hydroxydes, les phosphates.

Solvant : Substance ayant les propriétés de dissoudre, de diluer et d'extraire d'autres substances sans les modifier chimiquement et sans se modifier lui-même.

Exemples : eau, jus d'aloe vera.

Stabilisant : Additifs qui modifient la structure physico-chimiques du produit et stabilisant la formule des phénomènes d'instabilité comme le crémage, le murissement d'Ostwald mais aussi l'inversion de phases.

Exemples : Silice, homosalate, dometrizole trisiloxane.

Tensioactif : Composé qui modifie la tension superficielle entre deux surfaces. Un tensioactif est une molécule amphiphile.

Exemples : Oleth 20, Polysorbate 20, potassium cetyl phosphate.

En résumé, la cosmétique est un domaine de la formulation qui est excessivement vaste puisqu'elle offre un panel presque infini de produits aux propriétés diverses et variées. Au cours de nos recherches, nous avons constaté à quel point la conception de protection solaire, qui n'est pourtant qu'une des multiples branches de la formulation, est riche et diversifiée. En effet, les molécules qui constituent une protection solaire varient selon la galénique du produit. Les gélifiants trouvent facilement leur place dans la composition d'une crème solaire mais beaucoup plus difficilement dans un spray anti-UV. Forts de ce constat, nous avons donc répertorié et défini la majorité des propriétés des espèces chimiques que l'on rencontre dans la synthèse de protections solaires, afin d'être en mesure de comprendre le rôle de chaque molécule qui les constituent.

Annexes :

PROTOCOLE 1.

- a. Préparer une solution mélangeants les crèmes solaires de même marque
- b. Préparer une solution mélangeants les crèmes solaires de même indice mais de marques différentes
- c. Noter les pourcentages relatifs de produits actifs de chaque crème solaire
- d. Peser 15mg de chaque crème directement dans un tube pour centrifugeuse de 15mL taré. Ajouter 10mL du mélange hexane/isopropanol dans chaque récipient. Étiqueter rigoureusement chaque tube.
- e. Placer un bouchon sur le tube et agiter vigoureusement afin d'homogénéiser la solution.
- f. Placer les tubes dans le bac à ultrason (sonificateur) pendant 10min.
- g. Centrifuger les tubes à 4000 rpm pendant 2 minutes.
- h. Transférer 1mL de chaque tube dans une fiole jaugée de 10mL. Diluer jusqu'au trait de jauge avec le mélange hexane/isopropanol. Retourner une vingtaine de fois la fiole afin de mélanger convenablement.
- i. Utiliser un spectro UV et scanner chaque solution dans la région 219-315 nm. Enregistrer l'absorbance avec 1 nm d'intervalle utiliser une cuve en quartz.
- g. Scanner chaque solution au spectrophotomètre UV/vis dans la région 295 – 315nm. Relever l'absorbance à 1nm d'intervalle avec trois chiffres significatifs. Une cuve en quartz doit être utilisée pour cette expérience car le solvant est organique.

PROTOCOLE 2.

- a. Peser 7,5 ; 15, 30, 45 et 60 mg de la marque A (SPF 50) directement dans un tube pour centrifugeuse de 15mL taré. Ajouter 10mL du mélange hexane/isopropanol dans chaque récipient. Étiqueter rigoureusement chaque tube.
- b. Placer un bouchon sur le tube et agiter vigoureusement afin d'homogénéiser la solution.
- c. Placer les tubes dans le bac à ultrason (sonificateur) pendant 10min.
- d. Centrifuger les tubes à 4000 rpm pendant 2 minutes.
- e. Transférer 1000 μL de chaque tube dans une fiole jaugée de 10mL. Diluer jusqu'au trait de jauge avec le mélange hexane/isopropanol. Retourner une vingtaine de fois la fiole afin de mélanger convenablement.
- f. Scanner chaque solution au spectrophotomètre UV/vis dans la région 295 – 315nm. Relever l'absorbance à 1nm d'intervalle avec trois chiffres significatifs. Une cuve en quartz doit être utilisée pour cette expérience car le solvant est organique.
- g. Peser 7,5 ; 15 et 30 mg de la marque B (SPF 50). Suivre les étapes 2 à 5 du protocole 2.
- h. Peser 15,20 et 30 mg de la marque C (SPF 30). Suivre les étapes 2 à 5 du protocole 2.

Analyse statistique :**F-Test :**

Ici on va utiliser le F-test qui est un outil statistique permettant de savoir si nos données sont valides.

Plus particulièrement le F-test nous dit si les écarts-types de deux séries de données sont statistiquement différents.

Pour cela, on peut utiliser la formule suivante :

$$F_{\text{calculé}} = \frac{s_1^2}{s_2^2}$$

Avec $s = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(x_i - m)^2}{n-1}}$ (écart-type) et $s_1 > s_2$.

Lors de tests sur les crèmes solaires, on obtiendra pour une série de n mesures des valeurs d'écart-types nous permettant d'obtenir " $F_{\text{calculé}}$ ". Une fois cette valeur obtenue on déterminera à partir de la table de ci-dessous, " F_{table} " sachant que le degré de liberté est $n - 1$.

F-table of Critical Values of $\alpha = 0.05$ for F(df1, df2)																				
	DF1=1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞	
DF2=1	161.45	199.50	215.71	224.58	230.16	233.99	236.77	238.88	240.54	241.88	243.91	245.95	248.01	249.05	250.10	251.14	252.20	253.25	254.31	
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40	19.41	19.43	19.45	19.45	19.46	19.47	19.48	19.49	19.50	
3	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.74	8.70	8.66	8.64	8.62	8.59	8.57	8.55	8.53	
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.91	5.86	5.80	5.77	5.75	5.72	5.69	5.66	5.63	
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.68	4.62	4.56	4.53	4.50	4.46	4.43	4.40	4.37	
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.00	3.94	3.87	3.84	3.81	3.77	3.74	3.70	3.67	
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.57	3.51	3.44	3.41	3.38	3.34	3.30	3.27	3.23	
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.28	3.22	3.15	3.12	3.08	3.04	3.01	2.97	2.93	
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.07	3.01	2.94	2.90	2.86	2.83	2.79	2.75	2.71	
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.91	2.85	2.77	2.74	2.70	2.66	2.62	2.58	2.54	
11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85	2.79	2.72	2.65	2.61	2.57	2.53	2.49	2.45	2.40	
12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.69	2.62	2.54	2.51	2.47	2.43	2.38	2.34	2.30	
13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.60	2.53	2.46	2.42	2.38	2.34	2.30	2.25	2.21	
14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.53	2.46	2.39	2.35	2.31	2.27	2.22	2.18	2.13	
15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.48	2.40	2.33	2.29	2.25	2.20	2.16	2.11	2.07	
16	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49	2.42	2.35	2.28	2.24	2.19	2.15	2.11	2.06	2.01	
17	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45	2.38	2.31	2.23	2.19	2.15	2.10	2.06	2.01	1.96	
18	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.34	2.27	2.19	2.15	2.11	2.06	2.02	1.97	1.92	
19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38	2.31	2.23	2.16	2.11	2.07	2.03	1.98	1.93	1.88	
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.28	2.20	2.12	2.08	2.04	1.99	1.95	1.90	1.84	
21	4.32	3.47	3.07	2.84	2.68	2.57	2.49	2.42	2.37	2.32	2.25	2.18	2.10	2.05	2.01	1.96	1.92	1.87	1.81	
22	4.30	3.44	3.05	2.82	2.66	2.55	2.46	2.40	2.34	2.30	2.23	2.15	2.07	2.03	1.98	1.94	1.89	1.84	1.78	
23	4.28	3.42	3.03	2.80	2.64	2.53	2.44	2.37	2.32	2.27	2.20	2.13	2.05	2.01	1.96	1.91	1.86	1.81	1.76	
24	4.26	3.40	3.01	2.78	2.62	2.51	2.42	2.36	2.30	2.25	2.18	2.11	2.03	1.98	1.94	1.89	1.84	1.79	1.73	
25	4.24	3.39	2.99	2.76	2.60	2.49	2.40	2.34	2.28	2.24	2.16	2.09	2.01	1.96	1.92	1.87	1.82	1.77	1.71	
26	4.23	3.37	2.98	2.74	2.59	2.47	2.39	2.32	2.27	2.22	2.15	2.07	1.99	1.95	1.90	1.85	1.80	1.75	1.69	
27	4.21	3.35	2.96	2.73	2.57	2.46	2.37	2.31	2.25	2.20	2.13	2.06	1.97	1.93	1.88	1.84	1.79	1.73	1.67	
28	4.20	3.34	2.95	2.71	2.56	2.45	2.36	2.29	2.24	2.19	2.12	2.04	1.96	1.91	1.87	1.82	1.77	1.71	1.65	
29	4.18	3.33	2.93	2.70	2.55	2.43	2.35	2.28	2.22	2.18	2.10	2.03	1.94	1.90	1.85	1.81	1.75	1.70	1.64	
30	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.09	2.01	1.93	1.89	1.84	1.79	1.74	1.68	1.62	
40	4.08	3.23	2.84	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.12	2.08	2.00	1.92	1.84	1.79	1.74	1.69	1.64	1.58	1.51	
60	4.00	3.15	2.76	2.53	2.37	2.25	2.17	2.10	2.04	1.99	1.92	1.84	1.75	1.70	1.65	1.59	1.53	1.47	1.39	
120	3.92	3.07	2.68	2.45	2.29	2.18	2.09	2.02	1.96	1.91	1.83	1.75	1.66	1.61	1.55	1.50	1.43	1.35	1.25	
∞	3.84	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	2.01	1.94	1.88	1.83	1.75	1.67	1.57	1.52	1.46	1.39	1.32	1.22	1.00	

Connaissant les valeurs de n, on obtient F_{table} et si $F_{table} > F_{calculé}$, on pourra conclure 95% que les écart-types sont similaires et on pourra passer au T-Test.

T-Test :

On réalise le T-test pour comparer la moyenne de deux séries de données ayant pour objectif de savoir si elles sont significativement différentes.

Pour cela on a les formules suivantes :

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s_{pooled}} \times \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} \text{ et } s_{pooled} = \sqrt{\frac{s_1^2(n_1 - 1) + s_2^2(n_2 - 2)}{n_1 + n_2 - 2}}$$

A partir de ces formules et du tableau ci-dessous, on pourra alors dire que si $t_{calculé} > t_{table}$ pour un intervalle de 95% de confiance alors les résultats seront significativement différents.

On remarque que le degré de liberté est $n_1 + n_2 - 2$.

t Table

cum. prob	$t_{.50}$	$t_{.75}$	$t_{.80}$	$t_{.85}$	$t_{.90}$	$t_{.95}$	$t_{.975}$	$t_{.99}$	$t_{.995}$	$t_{.999}$	$t_{.9995}$
one-tail	0.50	0.25	0.20	0.15	0.10	0.05	0.025	0.01	0.005	0.001	0.0005
two-tails	1.00	0.50	0.40	0.30	0.20	0.10	0.05	0.02	0.01	0.002	0.001
df											
1	0.000	1.000	1.376	1.963	3.078	6.314	12.71	31.82	63.66	318.31	636.62
2	0.000	0.816	1.061	1.386	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925	22.327	31.599
3	0.000	0.765	0.978	1.250	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841	10.215	12.924
4	0.000	0.741	0.941	1.190	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604	7.173	8.610
5	0.000	0.727	0.920	1.156	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032	5.893	6.869
6	0.000	0.718	0.906	1.134	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707	5.208	5.959
7	0.000	0.711	0.896	1.119	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499	4.785	5.408
8	0.000	0.706	0.889	1.108	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355	4.501	5.041
9	0.000	0.703	0.883	1.100	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250	4.297	4.781
10	0.000	0.700	0.879	1.093	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169	4.144	4.587
11	0.000	0.697	0.876	1.088	1.363	1.796	2.201	2.718	3.106	4.025	4.437
12	0.000	0.695	0.873	1.083	1.356	1.782	2.179	2.681	3.055	3.930	4.318
13	0.000	0.694	0.870	1.079	1.350	1.771	2.160	2.650	3.012	3.852	4.221
14	0.000	0.692	0.868	1.076	1.345	1.761	2.145	2.624	2.977	3.787	4.140
15	0.000	0.691	0.866	1.074	1.341	1.753	2.131	2.602	2.947	3.733	4.073
16	0.000	0.690	0.865	1.071	1.337	1.746	2.120	2.583	2.921	3.686	4.015
17	0.000	0.689	0.863	1.069	1.333	1.740	2.110	2.567	2.898	3.646	3.965
18	0.000	0.688	0.862	1.067	1.330	1.734	2.101	2.552	2.878	3.610	3.922
19	0.000	0.688	0.861	1.066	1.328	1.729	2.093	2.539	2.861	3.579	3.883
20	0.000	0.687	0.860	1.064	1.325	1.725	2.086	2.528	2.845	3.552	3.850
21	0.000	0.686	0.859	1.063	1.323	1.721	2.080	2.518	2.831	3.527	3.819
22	0.000	0.686	0.858	1.061	1.321	1.717	2.074	2.508	2.819	3.505	3.792
23	0.000	0.685	0.858	1.060	1.319	1.714	2.069	2.500	2.807	3.485	3.768
24	0.000	0.685	0.857	1.059	1.318	1.711	2.064	2.492	2.797	3.467	3.745
25	0.000	0.684	0.856	1.058	1.316	1.708	2.060	2.485	2.787	3.450	3.725
26	0.000	0.684	0.856	1.058	1.315	1.706	2.056	2.479	2.779	3.435	3.707
27	0.000	0.684	0.855	1.057	1.314	1.703	2.052	2.473	2.771	3.421	3.690
28	0.000	0.683	0.855	1.056	1.313	1.701	2.048	2.467	2.763	3.408	3.674
29	0.000	0.683	0.854	1.055	1.311	1.699	2.045	2.462	2.756	3.396	3.659
30	0.000	0.683	0.854	1.055	1.310	1.697	2.042	2.457	2.750	3.385	3.646
40	0.000	0.681	0.851	1.050	1.303	1.684	2.021	2.423	2.704	3.307	3.551
60	0.000	0.679	0.848	1.045	1.296	1.671	2.000	2.390	2.660	3.232	3.460
80	0.000	0.678	0.846	1.043	1.292	1.664	1.990	2.374	2.639	3.195	3.416
100	0.000	0.677	0.845	1.042	1.290	1.660	1.984	2.364	2.626	3.174	3.390
1000	0.000	0.675	0.842	1.037	1.282	1.646	1.962	2.330	2.581	3.098	3.300
Z	0.000	0.674	0.842	1.036	1.282	1.645	1.960	2.326	2.576	3.090	3.291
	0%	50%	60%	70%	80%	90%	95%	98%	99%	99.8%	99.9%
	Confidence Level										

FDS:

Nom du composé	Aspect	Masse volumique (g.ml ⁻¹)	Tf / Tb (°C)	Solubilité eau solvants	N°SGH	Analyse des H&P
----------------	--------	---------------------------------------	--------------	-------------------------	-------	-----------------

Hexane CAS : 110-54-3	Liquide incolore	0.659	-95°C 69°C	Non miscible dans l'eau	SGH 02 SGH 07 SGH 08 SGH 09	H225 - H304 -H315 - H336 -H361f - H373 -H411 P210- P280 -P260 - P301+P310-P331- P302+P352-P273
Isopropanol CAS : 67-63-0	Liquide incolore	0.785	-89.5°C 81-83°C	Miscible dans l'eau	SGH 02 SGH 07	H225-H319-H336 P210-P240-P261-P280- P305+P351+P338

Matériel :

- Spectro UV-VIS
- 3 crèmes d'indices différentes mais de même marque
- 3 crèmes d'indice 50 mais de marques différentes
- 1 crème d'indice 10.
- Tubes pour centrifugeuse
- Bac à ultrasons
- Fioles jaugées de 10mL

Bibliographie

(1) Abney, J. R.; Scalettar, B. A. Saving your students' skin. Undergraduate experiments that probe UV protection by sunscreens and sunglasses. *J. Chem. Educ.* 1998, 75 (6), 757.

(2) : OlsenCM, WilsonLF, GreenAC, Cancers in Australia attributable to exposure to solar ultraviolet radiation and prevented by regular sunscreen use. *Aust N Z J Public Health.* 2015 Oct ;39(5):471-6

(3) : Lyna Janvier, « Cours de formulation », {notes fournies dans le cours}, Université Aix-Marseille, 30 janvier 2023

[4] : Etude de Jacques BARON, de l'Académie de Montpellier, intitulée Les produits solaires : <https://tice.ac-montpellier.fr/ABCDORGA/Famille4/PRODUITSOLAIRES.htm>

[5] : Article rédigé par Céline COUTEAU et Laurence COIFFARD, intitulé Produits de protection solaire - Formulation et efficacité : <https://www.techniques-ingenieur-fr.lama.univ-amu.fr/res/pdf/encyclopedia/42689210-j2312.pdf>