

## LIVRABLE 1 : Conception et caractérisation d'un matériau et/ou d'un produit formulé

### I. POURQUOI A-T-ON BESOIN DE CREMES SOLAIRES ?

L'accroissement des cancers cutanés dans le monde, dont le nombre de nouveau cas a plus que triplé entre 1980 et 2018<sup>1</sup>, est un phénomène particulièrement inquiétant faisant consensus dans la communauté scientifique. L'exposition répétée aux rayons ultraviolets est à l'origine de 80-90% des cancers de la peau selon de nombreuses estimations.<sup>2,3</sup> En 2020, plus de 1,5 millions de cas de cancers de la peau dont plus de 120 000 décès associés furent reportés dans les bases de données.<sup>4</sup> Les rayons UV ne représentent que 8,3% de l'irradiance totale ( $W/m^2$ ) du soleil, mais leurs effets délétères et destructeurs sur les tissus humains sont néanmoins innombrables. Les rayons UV sont divisés classiquement en 3 domaines suivant leurs différentes longueurs d'onde : UVC, UVB, UVA.

Les UVA pénètrent profondément dans la peau : 30% d'entre eux atteignent le derme et provoquent la formation d'éléments biologiques nocifs : les radicaux libres ; dont les anions superoxydes ( $O_2^{\cdot-}$ ), les radicaux hydroxyles ( $OH^{\cdot}$ ) et alcoxyles ( $RO^{\cdot}$ ), ou encore le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ). Ceux-ci sont responsables de la détérioration des lipides, des protéines et de l'ADN des chromosomes des cellules ainsi que de la destruction des fibres de collagène et d'élastine. Ces rayonnements vont contribuer à l'endommagement et au plissement de la peau (rides, taches brunâtres) au vieillissement prématuré et à l'apparition du cancer de la peau.<sup>5</sup>

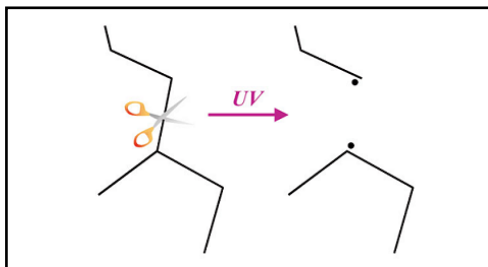


Figure 1 : Représentation schématique de la rupture d'une liaison C-C sous l'effet d'une irradiation UV. © IMN Jean Rouxel / ICMCB

D'autre part, les UV transportent suffisamment d'énergie pour induire la rupture de liaison C-C ; C-H ; C-O. Ces éléments étant à la base des composés organiques et des polymères présents dans nos organismes, les dégâts occasionnés sur les êtres humains sont sans appel (*mutations génétiques, mélanomes, cataracte.*)<sup>6</sup>

Les UVB sont quant à eux moins présents, absorbés en quasi-totalité par les nuages et l'atmosphère. Ils ne représentent que 5% des rayonnements UV reçus sur Terre mais sont près de 1000 fois plus puissants que les UVA, provoquant essentiellement des coups de soleil.

Les UVC sont totalement absorbés par la couche d'ozone et les molécules d'oxygène de l'atmosphère.

Bien que notre organisme possède différentes molécules jouant le rôle de photorécepteurs, le milieu interstitiel ne possède pas de mécanismes protecteurs contre les radicaux libres<sup>5</sup>.

C'est pourquoi des filtres artificiels sont nécessaires pour assurer une protection efficace et durable sur nos tissus. Selon la nature de la barrière, chimique ou physique, les rayonnements UV seront absorbés ou réfléchis respectivement.

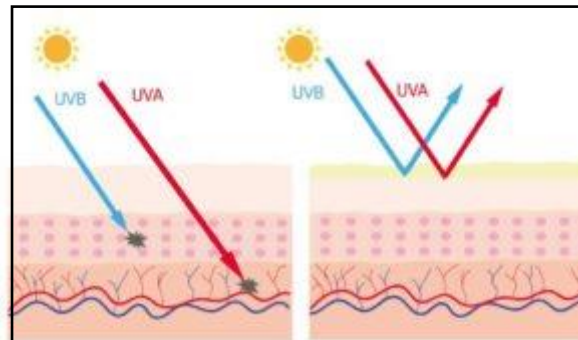


Figure 1 : Peau sans protection solaire VS peau avec un agent filtrant physique. ©Sylvain Lavayssière

À ce stade, la nécessité d'application d'une protection solaire est subséquentement évidente. Il a été démontré que les écrans solaires réduisent l'incidence du mélanome et des cancers de la peau non mélaniques. Tant l'American Academy of Dermatology que l'Association canadienne de dermatologie recommandent l'utilisation d'écrans solaires pour la prévention du cancer de la peau<sup>7,8</sup>. Les produits solaires sont utiles mais doivent être associés à des mesures de prudence (port de vêtements, lunettes de soleil, non-exposition au soleil entre 12h et 16h..) ainsi qu'à un renouvellement fréquent, sans quoi l'efficacité diminuerait significativement. La crème solaire reste un produit controversé, l'harmonisation des indices de protection n'est pas tout à fait claire, et l'impact des agents filtrants sur l'environnement (*cf II.2*), notamment dans diverses sources hydriques, est statué par de récentes études.<sup>10</sup>

**NOTE :** Les effets de la lumière visible et des rayons infrarouges sont habituellement sous-estimés d'après de récentes études<sup>9</sup>, mais nous nous contenterons uniquement de l'étude des rayons UV.

## II. LES AGENTS FILTRANTS

### II.1. Les types d'agents filtrants

Notre peau comporte naturellement un agent filtrant : la mélanine, mais celle-ci n'est pas très efficace face aux rayons du soleil, c'est pourquoi nous utilisons des crèmes solaires. Ces crèmes solaires sont constituées d'agents filtrants, leur but étant de réduire les effets délétères des rayons UV (UVA+UVB). Ces effets sont généralement manifestés par des coups de soleil ainsi qu'un vieillissement accéléré de la peau. Si l'exposition aux rayons du soleil est répétée, des tâches

et des rides ainsi qu'un amincissement de la peau peuvent apparaître<sup>11</sup>. C'est pourquoi, ces filtres sont nécessaires pour notre santé.

Les agents filtrants réduisent ces effets grâce à trois phénomènes physiques : l'absorption, la réflexion et la diffraction.

Un filtre est dit efficace s'il possède une vaste gamme d'absorption des rayons du Soleil et un bon pouvoir absorbant des UVB.

### **Il existe 2 types d'agents filtrants :**

- Les filtres organiques :

Les filtres organiques sont des composés d'origine naturelle ou produits par synthèse en laboratoire, possédant un squelette carboné. La particularité de ces composés est qu'ils comportent obligatoirement des groupements chromophores, caractérisés par des liaisons  $\pi$  formant un système conjugué :  $\pi - \sigma - \pi$ . Généralement ces filtres sont des composés cycliques.

Ils peuvent se présenter sous forme solide ou liquide, absorbent les rayons du soleil (lumière ultraviolette) et protègent la surface sur laquelle ils reposent. La protection solaire est additive, en d'autres termes, si plusieurs agents filtrants sont déposés sur une même surface, la protection finale est la somme de la protection de chaque agent filtrant.

Par ailleurs, plus le nombre de groupements chromophores des molécules protectrices augmente, plus la gamme de longueur d'onde qu'elles absorbent est vaste, ce qui engendre une meilleure efficacité de la crème solaire. Le fait est que les entreprises se heurtent à une problématique de formulation de leurs produits qui est de contenir un nombre d'agents filtrants limité tout en assurant une efficacité optimale de leur produit. Ces filtres ne sont pas parfaits, ils possèdent quelques inconvénients notamment leur faible stabilité qui correspond à une diminution de leur efficacité au cours du temps, phénomène appelé photo dégradation.

- Les filtres minéraux (écrans minéraux) :

Ces filtres se trouvent uniquement sous forme solide ou poudreuse, opaques et inertes. Il s'agit le plus souvent d'oxydes métalliques, espèces composées d'anions oxyde et de cations métalliques, caractérisés par des granulométries variables. Déposé en fines couches sur la peau et agissant comme un miroir, les écrans minéraux reflètent et diffusent les rayons UV. A l'inverse des agents organiques, les agents minéraux ne pénètrent pas directement dans l'organisme, ce qui annule tout risques d'allergie.

Malgré qu'ils soient actif dès leur application sur une surface (contrairement aux filtres organiques qui prennent 15 à 20 minutes pour agir), ces filtres ne possèdent pas un effet de protection additif et un seul filtre protège à la fois des UVA et UVB.

Par ailleurs, le fait qu'ils soient inertes conduit à une réduction de photo instabilité. Tout de même, en considérant un seul agent filtrant, les écrans minéraux ont une activité photo réceptrice plus faible que celles des filtres organiques. Ils ne permettent donc pas de haute protection, il faut penser à souvent renouveler l'application de ces filtres<sup>5</sup>.

## II.2. Les principaux agents filtrants

Dans les crèmes solaires que l'on peut se procurer en pharmacie, les agents filtrants sont multiples et variés. Qu'ils soient d'origine minérale ou organique, ces molécules nous protègent efficacement contre les rayons du Soleil. Néanmoins, certains d'entre eux sont sérieusement remis en question par les organismes de santé, qui dénoncent un impact alarmant sur la santé des utilisateurs et sur l'environnement. De nos jours, de nombreuses études sont en cours, dans l'optique de mieux comprendre les effets secondaires que peuvent engendrer les agents filtrants présents dans nos crèmes solaires. Afin de mieux cerner les avantages et les inconvénients des principaux agents filtrants que l'on retrouve sur le marché (protection anti-UV, impact environnemental...), nous avons répertorié et compilé leurs caractéristiques dans le tableau de synthèse suivant.

### Glossaire

**Bioaccumulable**<sup>1</sup> : composés produisant des phénomènes de concentration biologique dans le milieu naturel.

**CSSC**<sup>2</sup> : Comité Scientifique pour la Sécurité des Consommateurs.

**Perturbateur endocrinien**<sup>3</sup> : Un perturbateur endocrinien (PE) désigne une substance ou un mélange qui altère les fonctions du système endocrinien et de ce fait induit des effets néfastes dans un organisme intact, chez sa progéniture ou au sein de (sous)-populations

**Renouvelable**<sup>4</sup> : filtre qui utilise 50% de carbone issu de ressources renouvelables.

**Photostable**<sup>5</sup> : filtre qui ne se dégrade pas sous l'action du soleil.

**Hypoallergénique**<sup>6</sup> : substance dont la composition minimise les risques d'allergie.

**OMS**<sup>7</sup> : Organisation Mondiale de la Santé

**CIRC**<sup>8</sup> : Centre International de Recherche sur le Cancer.

**DGS**<sup>9</sup> : Direction Générale de la Santé.

Afin d'assurer une lisibilité optimale du tableau de synthèse concernant les principaux agents filtrants, nous avons pris la décision de ne pas indiquer chaque information avec le site auquel elle fait référence. En effet, les termes indicés dans le tableau font uniquement références au glossaire qui lui est dédié, et ce pour une meilleure compréhension des notions abordées.<sup>1</sup>

Tableau 1: Propriétés et effets indésirables des principaux agents filtrants des crèmes solaires

Appellation	Homosalate	Mexoryl® SX	Mexoryl® XL	Octinoxate	Octocrylène	Oxybenzone	Dioxyde de Titane	Oxyde de Zinc
Type de filtre solaire	Organique	Organique	Organique	Organique	Organique	Organique	Minéral	Minéral
Formule chimique	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>34</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>39</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>3</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>2</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	ZnO
Protection contre les UV	UVB	UVA	UVA et UVB	UVB	UVB	UVA et UVB	UVA et UVB	UVA et UVB
Propriétés conférées à la crème solaire	L'homosalate est un excellent <b>solvant</b> pour les autres filtres solaires. Il permet d'éviter l'utilisation d'huile et <b>limite la texture collante ou grasse</b> de la crème.	Le Mexoryl® SX est à l'origine de la <b>texture crémeuse</b> de la crème solaire.	Le Mexoryl® XL améliore la <b>résistance à l'eau</b> de la crème.	L'octinoxate améliore la <b>texture crémeuse</b> et l' <b>aspect riche</b> de la crème.	L'octocrylène est à l'origine de la <b>résistance à l'eau</b> de la crème.	L'oxybenzone n'a <b>pas d'effet sur la texture</b> de la crème.	Le dioxyde de titane est à l'origine de la <b>couleur blanche</b> de la crème solaire.	L'oxyde de zinc contribue à la <b>couleur blanche</b> de la crème.
Propriétés de l'agent filtrant	L'homosalate est une espèce <b>biodégradable</b> qui <b>n'est pas bioaccumulable</b> <sup>1</sup> .	Le Mexoryl® SX est un filtre dit <b>renouvelable</b> <sup>4</sup> , <b>photostable</b> <sup>5</sup> et <b>hypoallergénique</b> <sup>6</sup> .	Le Mexoryl® XL agit en synergie avec le Mexoryl® SX ce qui <b>renforce ses propriétés anti-UV</b> .	L'octinoxate est un agent <b>anti-UV B</b> particulièrement <b>efficace</b> .	L'octocrylène est une espèce <b>photostable</b> qui agit en synergie avec l'Avobenzon ce qui <b>renforce ses propriétés anti-UV</b> .	L'oxybenzone est une espèce <b>photostable</b> .	Le dioxyde de titane offre une <b>excellente protection anti-UV</b> en couvrant la totalité du spectre UV A et B.	L'oxyde de zinc <b>apaise la peau</b> et <b>soulage des irritations</b> .
Impact environnemental	<b>Non toxique.</b>	<b>Non toxique.</b>	<b>Non toxique.</b>	Entraîne le <b>blanchissement des coraux</b> .	<b>Peu biodégradable</b> et susceptible d' <b>impacter les coraux</b> .	Susceptible de <b>dégrader les coraux</b> .	Susceptible de <b>détruire le plancton</b> .	<b>Toxique</b> pour le milieu aquatique.
Désavantages de l'agent filtrant	D'après des résultats d'étude in vitro du CSSC <sup>2</sup> , l'homosalate est <b>suspecté d'être un perturbateur endocrinien</b> <sup>3</sup> .	Le Mexoryl® SX étant un acide, il doit être accompagné d'un <b>additif compensateur de pH</b> , généralement la triéthylamine, qui est <b>suspectée d'être cancérigène</b> .	Dans de très rares cas, le Mexoryl® XL peut entraîner une <b>allergie cutanée</b> .	L'octinoxate est <b>suspecté d'être un perturbateur endocrinien</b> par l'OMS <sup>7</sup> .	En vieillissant, l'octocrylène se transforme en <b>benzophénone</b> , considéré comme <b>perturbateur endocrinien</b> .	L'oxybenzone est <b>suspecté d'être un perturbateur endocrinien</b> par le CSSC. Son usage est déjà <b>interdit</b> à Hawaï et aux Îles Palau.	Le dioxyde de titane sous forme nanométrique est considéré comme <b>cancérigène possible</b> par le CIRC <sup>8</sup> , car susceptible de traverser la barrière cutanée.	L'oxyde de zinc est suspecté d'être <b>dangereux en application sur peau lésée</b> , par la DGS <sup>9</sup> .

### III. QUELLES SONT LEURS PROPRIETES ? (INDICE DE PROTECTION/CALCUL D'EXTINCTION SPECIFIQUE K)

**L'indice de protection** d'une crème solaire va indiquer la capacité de la crème à protéger notre peau contre les UVA et les UVB. Le soleil a des effets bénéfiques pour l'Homme, tout autant que des effets négatifs comme la photo-dermatose et la photo-cancérogénèse. Cette protection, qui s'exprime en indice numérique, ne possède pas d'unité. Plus l'indice est élevé, plus la protection est efficace, puisqu'en effet cette grandeur représente le temps que notre peau peut passer à l'exposition du soleil sans prendre de coup de soleil. Pour le calculer, il faut multiplier l'indice de protection, indiqué par la crème choisie, par le temps que la peau de la personne qui fait l'objet de l'expérience prend un coup de soleil sans protection. Mais pour choisir le bon indice de protection il faut prendre en compte plusieurs paramètres comme le phototype (la résistance de la peau au soleil) ou encore les conditions d'expositions qui dépendent de l'environnement dans lequel on se trouve.<sup>13</sup>

On retrouve 4 catégories de protection :

- Faible Protection, IP= 6 ou 10.
- Moyenne protection, IP= 15,20 ou 25.
- Haute Protection, IP= 30 ou 50
- Très Haute Protection, IP= +50

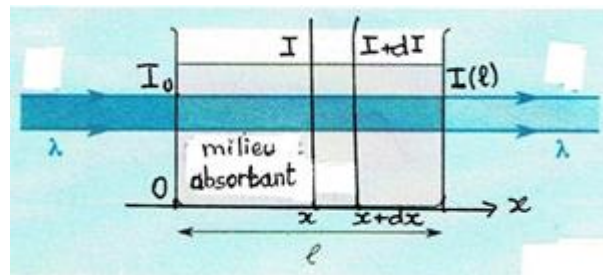
#### **Coefficient d'extinction spécifique (k) :**

Le coefficient d'extinction spécifique (linéique) ou coefficient d'atténuation  $k$  permet de mesurer la perte d'énergie d'un rayonnement électromagnétique traversant un milieu. Lié au coefficient d'absorption, il prend aussi en compte les effets dus à la luminescence et à la diffusion. Ce facteur dépend aussi du matériau et de sa longueur d'onde sans oublier que les matériaux transparents (verre...) ont un coefficient d'extinction plus faible que les matériaux opaques (crème solaire...)<sup>14</sup>

$k$  intervient dans le raisonnement suivant :

Soit  $l$  une épaisseur de crème (substance étudiée) parcourue par un rayonnement électromagnétique d'intensité incidente  $I_0$ . On repère l'absorption selon une direction d'étude linéaire  $x$ , d'axe  $Ox$ .

En  $O$ ,  $I = I_0$  ; en  $x$ , l'intensité est notée  $I$  ; en  $x + dx$ , l'intensité du rayonnement qui a diminué du fait de l'absorption est  $I + dI$  avec  $dI < 0$ . En  $x = l$ ,  $I = I(l)$ .



16

On suppose dans ce modèle simple, que  $dI$  est proportionnelle à l'épaisseur  $dx$  de substance parcourue par le rayonnement et à l'intensité en  $x$ , selon la relation différentielle :

$$dI = -\sigma n I dx \quad (E)$$

Où  $n$  est le nombre volumique de molécules (unité :  $\text{m}^{-3}$ ) ou densité volumique de molécules, et  $\sigma$  la section efficace de substance étudiée supposée homogène (en  $\text{m}^2$ ) ou extinction d'une section droite.

**$k = \sigma n$  Est appelé coefficient d'extinction spécifique (linéique, exprimé en  $\text{m}^{-1}$  ou usuellement en  $\text{cm}^{-1}$ )**

On sépare les variables dans l'équation (E), ce qui donne :  $\frac{dI}{I} = -\sigma n dx$ , soit par intégration entre 0 et  $l$  :  $\int_{I_0}^{I(l)} \frac{dI}{I} = -\sigma n \int_0^l dx$  soit  $\ln(I(l)) - \ln(I_0) = -\sigma n l$ , d'où :

$$\ln\left(\frac{I(l)}{I_0}\right) = -\sigma n l \quad \text{soit} \quad \boxed{I = I(l) = I_0 e^{-kl}} \quad {}^{15 \& 16} (1) \quad \text{avec } k = \sigma n.$$

On note aussi  $k = \sigma n = \kappa \rho$  où  $\kappa$  est l'opacité du milieu en  $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$  et  $\rho$  sa masse volumique en  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

On définit alors l'absorptivité  $\alpha$  du milieu par la relation  $\alpha = 4\pi \cdot \frac{k}{\lambda}$  avec  $\lambda$  longueur d'onde du rayonnement électromagnétique traversant le milieu. <sup>12</sup>

$k$  est donc caractéristique du milieu et peut être déterminé par des mesures successives de  $I$  et  $I_0$ .

A noter que la relation (1) est similaire à celle obtenue en spectrophotométrie (par un raisonnement similaire) qui permet par suite de déterminer l'absorbance  $A$  d'une solution de concentration  $c$ , avec  $l$  longueur de cuve et  $A = \log \frac{I_0}{I(l)} = \epsilon l c$  où  $\epsilon = \epsilon(\lambda)$  est le coefficient d'extinction molaire

## Bibliographie

---

1. INSTITUT NATIONAL DU CANCER, 2021. *Détection précoce des cancers de la peau*. Disponible sur <<https://www.e-cancer.fr/>>, consulté le 26 octobre 2022.
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. David Whiteman, Rachel E. Neale, Joanne Aitken. When to apply sunscreen: a consensus statement for Australia and New Zealand. *Australian and New Zeland Journal of Public Health* [en ligne] 25 January 2019.
4. NATIONS UNIES, ONU INFO, 21 juillet 2022. *Cancer de la peau : une étude met en évidence les origines uniques des types de mélanome (OMS)*. Disponible sur <<https://news.un.org/fr/>> consulté le 24 octobre 2022.
5. Solène De Laporte. Le produit solaire : un produit de santé : harmonisation juridique européenne et recommandations aux utilisateurs. Sciences pharmaceutiques. 2008. Dumas-010773147
6. Xavier Rocquefelte, Fabrice Goubin, Stéphane Jobic, Alain Demourgues. Anti-UV, rôle, nature et recherches actuelles. Disponible sur <<https://www.cnrs.fr/>>, consulté le 25 octobre 2022.
7. Prevent skin cancer. Schaumburg (IL): *American Academy of Dermatology*; 2016:1. Disponible sur: <[www.aad.org/public/diseases/skin-cancer/prevent/how](http://www.aad.org/public/diseases/skin-cancer/prevent/how)>, consulté le 27 octobre 2022.
8. Canadian Dermatology Association position statement sun protection and sunscreen use. *Ottawa: Canadian Dermatology Association*; 2020. Consulté le 27 octobre 2022
9. Grether Beck, Photoreception of human skin beyond ultraviolet radiation – 2014. *Photodermatology, Photoimmunology & Photomedicine* – Wiley Online Library. Disponible sur <[onlinelibrary.wiley.com](http://onlinelibrary.wiley.com)>, consulté le 27 octobre 2022.
10. Da Silva CP, Emídio ES, de Marchi MRR. The occurrence of UV filters in natural and drinking water in São Paulo State (Brazil). *Environ Sci Pollut Res Int* 2015 ;22 : 19706–15. Consulté le 27 octobre 2022.
11. ANSES. Les dangers du bronzages artificiels [en ligne]. 08/10/2018. Disponible sur <<https://www.anses.fr/fr/content/les-dangers-du-bronzage-artificiel>>, consulté le 26 octobre 2022.
12. ..
13. Comment choisir un indice de protection solaire ? – BIAFINE Consulté le 27 octobre 2022
14. Informations sur le coefficient d'extinction :  
<[http://www.bonne-mesure.com/coefficient\\_d\\_extinction.php#cite\\_note-1W](http://www.bonne-mesure.com/coefficient_d_extinction.php#cite_note-1W)>  
<<https://scienceworld.wolfram.com/physics/ExtinctionCoefficient.html>>  
<<https://scienceworld.wolfram.com/physics/Opacity.html>>
15. Informations relatives à la formule (1) :  
<[http://res-nlp.univ-lemans.fr/NLP\\_C\\_M13\\_G04/co/grain03-03-01.html](http://res-nlp.univ-lemans.fr/NLP_C_M13_G04/co/grain03-03-01.html)>



16. Informations sur la formule (1) et données relatives au schéma :  
Schéma et Chimie générale, Didier/Grécias édition Tec et Doc.  
Sciences expérimentales option 1ère S Nathan 1994.
17. Les sites ayant permis la conception du tableau de synthèse concernant les principaux agents filtrants sont les suivants :
- <<https://pubmed.ncbi.nlm.gov/9745729>>
  - <<https://au-coeur-de-nos-produits.loreal.fr/ingredients/filtres-solaires>>
  - <<https://www.febea.fr/fr/baseingredient/homosalate>>
  - <<https://link.springer.com/article/10.1007/s00338-018-01759-4>>
  - <<https://www.coralguardian.org/globalement-quen-est-il-des-filtres-uv-et-de-leur-impact-sur-les-coraux/#:~:text=Même%20si%20elle%20est%20moins,larves%20%5B6%2C7%5D>>
  - <<https://www.inrs.fr/risques/perturbateurs-endocriniens/definition-mecanismes-action.html>>