

N° d'ordre :

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMERRI DE TIZI-OUZOU
FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIÈRE

FILIÈRE : CHIMIE

SPÉCIALITÉ : CHIMIE PHYSIQUE

MÉMOIRE DE MASTER ACADÉMIQUE

THÈME

**Application des méthodes spectrométriques (IR, UV-Vis
et ICP-MS) au contrôle qualité des produits cosmétiques**

Présenté par :

ABDELLAH Lynda

Mémoire soutenu publiquement, le 01/07/2025 devant le jury composé de :

| Nom et Prénom | Grade | Affiliation | Qualité |
|----------------------|--------------|--------------------|----------------|
| MAZARI Tassadit | Professeur | UMMTO | Président |
| CHEKNOUN Salem | MCA | UMMTO | Encadrant |
| OUGHANEM M'hand | MCB | UMMTO | Examineur |

Promotion : 2024-2025

Remerciements

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à **Mr CHEKNOUN Salem**, mon encadrant universitaire, pour son accompagnement tout au long de l'élaboration de ce mémoire. Sa disponibilité, ses conseils avisés et son soutien constant ont grandement contribué à la structuration et à la rédaction de ce travail.*

*Je remercie également très chaleureusement **Mr BADJOU Mehdi**, pour m'avoir accueillie au sein de la structure de contrôle qualité du **Centre de Recherche et Développement de Sonatrach à Boumerdès**, et pour m'avoir permis de bénéficier d'un environnement professionnel stimulant et enrichissant lors de la réalisation de la partie pratique de ce mémoire.*

*Mes remerciements s'adressent également à **Mr BENSAYAHE Youcef**, mon encadrant de stage en laboratoire, pour sa supervision, ses conseils méthodologiques et sa précieuse aide lors des expérimentations.*

*Je tiens à remercier l'ensemble des membres du jury, **Mme MAZARI** et **Mr OUGHANEM** pour l'intérêt qu'ils portent à ce travail, ainsi que pour le temps qu'ils consacreront à son évaluation.*

*Enfin, je remercie tous les **enseignants du département de chimie de la Faculté des Sciences de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou** qui, tout au long de mon parcours universitaire, ont su transmettre leur savoir avec rigueur et passion, et m'ont permis de développer les compétences nécessaires à la réalisation de ce mémoire.*

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail en signe de respect,

reconnaissance et de remerciement :

A mon cher père « *Amar* », ma chère mère « *Saliha* »,
qui m'ont donné la meilleure éducation et qui m'ont soutenu
tout au long de ma vie, qu'ils trouvent ici
l'expression profonde de ma reconnaissance.

A mes chères grands frères : *Tarik, Mokhtar, Bakliche.*

A mes deux grandes soeurs: *Lamia et Fafouche* ainsi qu'à mes
adorables petits neveux: *Ilyas, Ghiles et Yanis.*

A mes ami(e)s : *Loundja, Malika, Ouardia, Liza, Cylia, Damia,*
Asma, Lisa, Yasmine et Dayef.

A mon promoteur Monsieur **CHEKNOUN** et mon encadrant
au laboratoire Monsieur **BENSAYAHE.**

Lynda.

Table des matières

| | |
|------------------------------|---|
| Liste des abréviations | 1 |
| Liste des Figures | 2 |
| Liste des tableaux | 3 |
| INTRODUCTION GENERALE | 4 |

Chapitre I: Généralités sur les produits cosmétiques et le contrôle qualité.

| | |
|---|----|
| I. Généralités sur les produits cosmétiques | 7 |
| I.1. Typologie et classification | 7 |
| I.2. Composition chimique d'un produit cosmétique | 7 |
| II. Le contrôle qualité des produits cosmétiques | 8 |
| II.1. L'Organisation Internationale de Normalisation (ISO) | 9 |
| II.2. L'ISO et les normalisations et quantification des traces de métaux lourds dans les produits cosmétiques | 10 |
| III. Les principales méthodes spectrométriques recommandées par le contrôle qualité des produits cosmétiques | 10 |
| III.1. Spectrométrie infrarouge (IR) | 10 |
| III.2. Détection des métaux lourds | 11 |
| III.2.1. Les métaux lourds et leur danger | 11 |
| III.2.2. Principales techniques analytiques utilisées pour la détection des métaux dans les cosmétiques | 13 |
| IV. Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) | 14 |
| Principe | 14 |
| Références | 15 |

Chapitre II: Méthodologies.

| | |
|--|----|
| I. Choix des produits à analyser | 17 |
| II. Produits sélectionnés | 18 |
| III. La digestion acide | 19 |
| III.1. Choix des acides selon la matrice | 19 |
| IV. Préparation des échantillons | 20 |
| IV.1. Protocoles et méthodes | 20 |
| A. Protocole de mise en solution par plaque chauffante | 20 |
| B. Digestion acide dans un système fermé | 22 |

| | |
|---|----|
| V. Analyse des échantillons | 23 |
| V.1. Analyse de la structure générale des produits par Infrarouge | 23 |
| V.2. Analyse de quantités de fer ferreux avec UV-Visible | 24 |
| V.3. Analyse des métaux lourds par ICP-MS..... | 28 |
| Références | 25 |

Chapitre III: Résultats et discussion.

| | |
|--|----|
| I. Résultats de l’Infrarouge | 27 |
| Conclusion | 34 |
| II. Résultats de l’UV-Vis | 35 |
| II.1. Calculs analytiques | 35 |
| II.2. Résultats après la digestion en système ouvert..... | 35 |
| II.3. Résultats après la digestion en système fermé (dans les récipients en Teflon)..... | 36 |
| II.4. Comparaison des résultats obtenus par digestion à l’air sur plaque chauffante et par digestion en Teflon | 36 |
| II.5. Interprétation | 36 |
| II.6. Origines probables des traces de fer | 37 |
| III. Résultats obten us avec l’ICP-MS | 38 |
| Conclusion | 41 |

| | |
|-----------------------------------|----|
| CONCLUSION GENERALE | 43 |
| ANNEXE | 45 |
| Références et Normes citées | 46 |
| RESUME | 47 |

Liste des abréviations

SAA : Spectrométrie d'adsorption atomique.

CEI : Commission électrotechnique internationale.

SAA-F : Spectrométrie d'absorption atomique à flamme.

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

SAA-FG : Spectrométrie d'absorption atomique à four graphite.

ICP-MS : Spectrométrie de masse à plasma inductif.

ICP-OES : Spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif.

IR : Infrarouge.

ISO : Organisation internationale de normalisation.

PTFE: Polytétrafluoroéthylène.

Liste des Figures

Chapitre I

| | |
|---|----|
| Figure I.1 : Composition chimique d'un produit cosmétique..... | 8 |
| Figure I.2 : Schématisation du fonctionnement de la spectroscopie Infrarouge..... | 11 |
| Figure I.3 : Effets des métaux lourds sur le corps humain..... | 12 |
| Figure I.4 : Spectrométrie UV-Visible..... | 13 |
| Figure I.5 : Principe de l'utilisation de spectrométrie de masse..... | 14 |

Chapitre III

| | |
|--|----|
| Figure III.1 : Spectre IR Crème solaire La Roche Posay teintée SPF 50..... | 27 |
| Figure III.2 : Spectre IR Crème solaire Avène non teintée SPF 50..... | 28 |
| Figure III.3 : Spectre IR Effeclar Duo (+) La Roche Posay..... | 30 |
| Figure III.4 : Spectre IR Cicalfate (+) Avène..... | 31 |
| Figure III.5 : Spectre IR gel nettoyant Blemish control CeraVe..... | 33 |

Liste des tableaux

Chapitre 2

| | |
|--|----|
| Tableau 1 : Quantités prélevées pour chaque crème cosmétique étudiée..... | 21 |
| Tableau 2 : Volumes de réactifs utilisés pour la digestion des crèmes cosmétiques..... | 21 |

Chapitre 3

| | |
|--|----|
| Tableau III.1 : Tableau d'interprétation des résultats du spectre IR de la crème solaire La Roche Posay teintée SPF 50..... | 27 |
| Tableau III.2 : Tableau d'interprétation des résultats du spectre IR de la crème solaire Avène non teintée SPF 50..... | 29 |
| Tableau III.3 : Tableau d'interprétation des résultats du spectre IR de la crème Effeclar Duo (+) La Roche Posay..... | 30 |
| Tableau III.4 : Tableau d'interprétation des résultats du spectre IR de la crème Cicalfate (+) Avène..... | 31 |
| Tableau III.5 : Tableau d'interprétation des résultats du spectre IR du gel nettoyant CeraVe..... | 33 |
| Tableau III.6 : Origines probables des traces de fer dans les produits cosmétiques..... | 38 |
| Tableau III.7 : Concentrations des métaux lourds des différents produits cosmétiques déterminées par ICP-MS (en ppm) (Système ouvert)..... | 39 |
| Tableau III.8 : Concentrations des métaux lourds des différents produits cosmétiques déterminées par ICP-MS (en ppm) (Système fermé)..... | 39 |

INTRODUCTION GENERALE

Dans un contexte où l'utilisation des produits cosmétiques s'est généralisée à l'échelle mondiale, la question de leur innocuité et de leur qualité devient primordiale. Qu'ils soient destinés à l'hygiène, au soin ou à l'esthétique, ces produits sont en contact direct et fréquent avec la peau, parfois même ingérés de manière involontaire, ce qui impose une exigence accrue en matière de sécurité et de conformité réglementaire. Pour garantir la sécurité des consommateurs, un contrôle qualité rigoureux s'avère indispensable, notamment pour détecter d'éventuelles impuretés chimiques ou traces de substances toxiques comme les métaux lourds.

Face à ces enjeux, il devient essentiel de structurer une démarche scientifique rigoureuse permettant d'évaluer la conformité des produits aux standards de sécurité et de qualité attendus.

Ce mémoire se compose de trois chapitres essentiels qui retracent les étapes fondamentales de cette démarche de contrôle qualité dans les produits cosmétiques.

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique approfondie sur les cosmétiques : leur nature, leur composition, ainsi que les enjeux liés à leur qualité. On introduit les principales méthodes spectrométriques qui sont aujourd'hui au cœur de l'analyse chimique moderne pour détecter les impuretés, les intoxications potentielles ou encore les contaminants susceptibles d'interférer avec la formulation d'un produit.

Dans le deuxième, on introduit les méthodologies expérimentales mises en œuvre au cours de ce travail. Les protocoles de digestion chimique utilisés pour préparer les échantillons cosmétiques, ainsi que les techniques analytiques appliquées pour étudier leur composition, sont décrits en détail. Trois méthodes clés ont été sélectionnées pour cette étude : la spectroscopie infrarouge (IR) pour l'identification des groupes fonctionnels, la spectrophotométrie UV-Visible pour la mise en évidence de certains ions métalliques (notamment le fer ferreux), et surtout, la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS), qui constitue l'outil le plus performant pour détecter les métaux lourds à l'état de traces.

Enfin, dans le troisième chapitre, une fois les échantillons préparés sont analysés avec les méthodes mentionnées, les données des résultats obtenus sont confrontées aux normes internationales de normalisation afin de déterminer si les échantillons analysés sont conformes aux exigences du contrôle qualité, et par conséquent, autorisés à la mise sur le marché et sûrs pour une utilisation quotidienne.

À travers cette approche dans ce mémoire, on vise à démontrer l'importance cruciale d'un contrôle analytique rigoureux dans l'industrie cosmétique, tant pour assurer la sécurité des utilisateurs que pour respecter les normes réglementaires en vigueur.

Chapitre I

Généralités sur les produits cosmétiques et le contrôle qualité

I. Généralités sur les produits cosmétiques

Les produits cosmétiques sont définis comme des substances ou mélanges destinés à être appliqués sur les parties superficielles du corps humain, telles que la peau, les lèvres ou les cheveux, dans le but de les nettoyer, de les protéger ou d'en améliorer l'apparence. Afin d'en optimiser l'efficacité ou de les rendre plus attrayants, ces produits intègrent fréquemment des composés chimiques, comme des conservateurs ou des colorants, utilisés pour modifier des caractéristiques telles que l'odeur, la couleur ou le goût (Règlement (CE) n° 1223/2009).

I.1. Typologie et classification

ces produits cosmétiques peuvent être classés selon leur forme galénique ou leur fonction

A) Par forme galénique :

crèmes, lotions, gels, poudres, sprays, émulsions, solutions, etc.

B) Par fonction :

- **Produits d'hygiène** : savon, gel douche, dentifrice, déodorant.
- **Produits de maquillage** : rouges à lèvres, fonds de teint, mascaras, ombres à paupières.
Produits capillaires : shampoings, après-shampoings, colorations.
- **Produits solaires** : crèmes, sprays, huiles protectrices.
- **Produits de soin** : crèmes hydratantes, anti-rides, sérums, lotions (Règlement (CE) n° 1223/2009).

I.2. Composition chimique d'un produit cosmétique

Les produits cosmétiques sont des formulations complexes, constituées de multiples ingrédients ayant chacun un rôle bien défini dans la stabilité, l'efficacité, l'apparence et la sécurité du produit final. La figure suivante illustre la composition typique d'un produit cosmétique, mettant en évidence les principaux groupes d'ingrédients couramment utilisés.

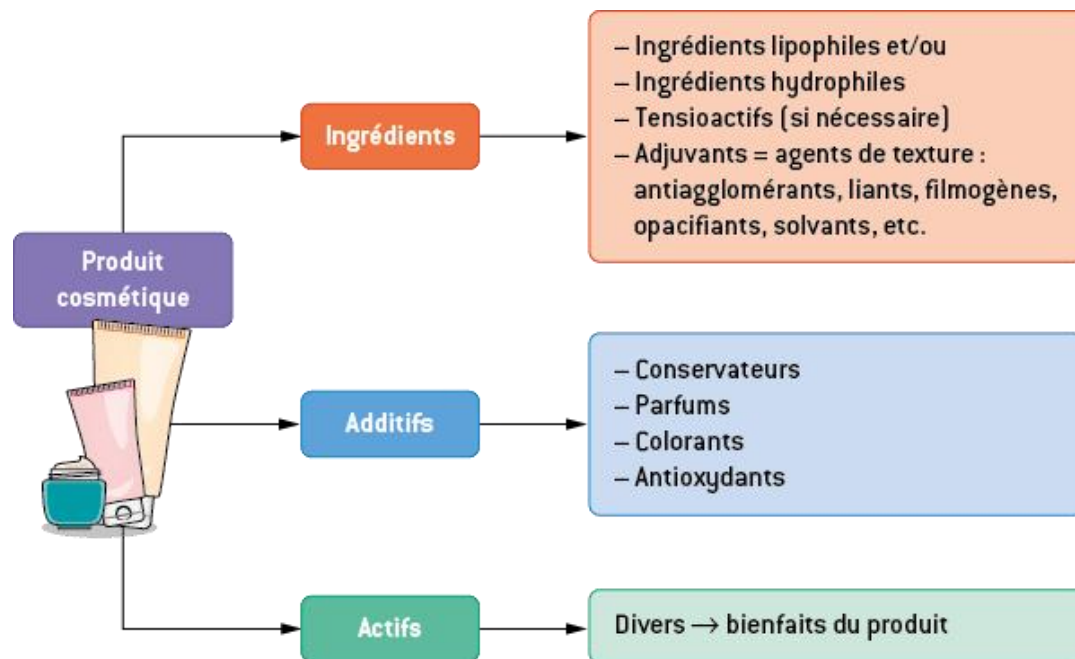


Figure I.1 : Composition chimique d'un produit cosmétique.

C'est dans cette complexité que peuvent se glisser des impuretés et toxicités indésirables et parfois difficiles à éliminer totalement.

II. Le contrôle qualité des produits cosmétiques

Étant en contact direct avec la peau, les produits cosmétiques doivent répondre à des exigences strictes en matière de pureté et de tolérance cutanée. Toutefois, en raison de contrôles parfois insuffisants, certains produits (notamment importés ou contrefaits) peuvent contenir des impuretés dangereuses comme les métaux lourds.

Pour garantir la sécurité des consommateurs, il est essentiel de :

- Fixer des normes limitant les impuretés,
- Utiliser des méthodes d'analyse fiables,
- Renforcer la surveillance réglementaire.

Un contrôle qualité rigoureux repose sur plusieurs étapes clés :

- **Vérification des matières premières**, avec des tests en laboratoire dès leur réception..
- **Précision dans la formulation et la fabrication**, pour assurer l'homogénéité des lots.
- **Suivi du processus de production**, incluant le calibrage des équipements et les contrôles en cours de fabrication.
- **Conditionnement et l'étiquetage**, qui doivent assurer protection, conformité et traçabilité.
- **Tests sur le produit fini**, portant sur l'aspect, la composition chimique et la sécurité microbiologique (*Al-S., 2009*).

II.1. L'Organisation Internationale de Normalisation (ISO)

L'Organisation Internationale de Normalisation (ISO) est une organisation non gouvernementale internationale, fondée en 1947 à Genève. Le travail de préparation des Normes internationales est normalement effectué par les comités techniques de l'ISO. Chaque organisme membre intéressé par un sujet pour lequel un comité technique a été établi a le droit d'être représenté au sein de ce comité. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO, participent également aux travaux. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (CEI) sur toutes les questions de normalisation électrotechnique (ISO 21392:2021). Elle joue un rôle crucial dans la facilitation du commerce international en harmonisant les normes entre les pays (*ISO 21392:2021*).

Les normes ISO sont approuvées par consensus entre experts internationaux du secteur concerné : fabricants, vendeurs, acheteurs, clients, associations professionnelles, utilisateurs ou autorités de régulation (*ISO 21392:2021*).

II.2. L'ISO et les normalisations et quantification des traces de métaux lourds dans les produits cosmétiques

La norme ISO 21392:2021, intitulée « Cosmétiques — Méthodes d'analyse — Mesurage des éléments traces métalliques par ICP-MS dans les produits cosmétiques finis », spécifie une méthode analytique pour quantifier les traces de métaux lourds tels que le chrome, le cobalt, le nickel, l'arsenic, le cadmium, l'antimoine et le plomb dans les produits cosmétiques finis. Cette méthode repose sur la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) après digestion sous pression de l'échantillon. Elle est essentielle pour garantir la conformité des produits aux exigences de sécurité et de qualité.

III. Les principales méthodes spectrométriques recommandées par le contrôle qualité des produits cosmétiques

III.1. Spectrométrie infrarouge (IR)

Les méthodes spectrométriques, comme la spectroscopie infrarouge (IR), sont largement utilisées dans l'analyse des produits cosmétiques pour identifier les fonctions chimiques présentes. Bien qu'elles ne permettent pas de connaître la formule exacte du produit (souvent confidentielle), elles offrent un bon moyen de vérifier l'absence de groupes fonctionnels toxiques et d'assurer la conformité de la formulation à un usage cosmétique sûr. La spectroscopie IR, ou vibrationnelle, repose sur l'absorption, l'émission ou la réflexion du rayonnement infrarouge par la matière. Elle permet d'identifier des composés à l'état solide, liquide ou gazeux à partir d'un spectre IR, des nombres d'onde (qui traduisent la fréquence des vibrations de ces groupements) exprimé en cm^{-1} ou μm (K.N, 2010).

Les groupes chimiques produisent des bandes spécifiques, ce qui facilite leur reconnaissance via des tables de fréquences. L'absorption a lieu lorsque la fréquence du rayonnement correspond aux fréquences des vibrations moléculaires, ce qui justifie aussi le nom de spectroscopie vibrationnelle-rotationnelle (K.N, 2010).

La figure suivante illustre le principe de fonctionnement de la spectrométrie infrarouge. Elle met en évidence les principales étapes de l'analyse, depuis l'introduction de l'échantillon jusqu'à l'obtention des spectres.

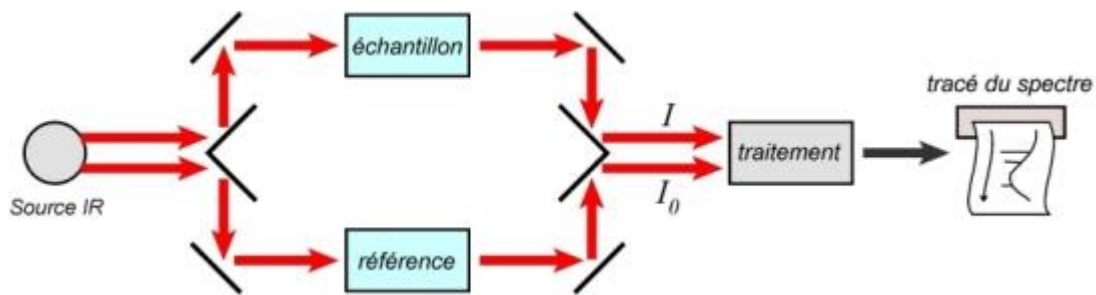


Figure I.2 : Schématisation du fonctionnement de la spectroscopie Infrarouge.

III.2. Détection des métaux lourds

III.2.1. Les métaux lourds et leur danger

Les métaux lourds sont des éléments chimiques naturellement présents dans l'environnement, connus pour leur toxicité, leur bioaccumulation et leur persistance. Bien qu'ils ne soient pas intentionnellement ajoutés aux formulations cosmétiques, ils peuvent se retrouver dans les produits finis sous forme de traces, en tant qu'impuretés issues des matières premières ou du processus de fabrication (K.S, 2023).

Parmi les principales sources probables de contamination, on peut citer :

- **Les pigments et charges minérales** (oxydes de fer, kaolin, micas) pouvant naturellement contenir du plomb, du nickel ou de l'arsenic,
- **Les procédés de fabrication** (matériaux métalliques des équipements ou contenants),
- **L'environnement industriel** (pollution de l'air, de l'eau ou des solvants),
- **Certains additifs mal purifiés** (colorants, conservateurs, extraits végétaux),
- **La migration de substances** depuis l'emballage ou des réactions chimiques indésirables pouvant survenir lors du stockage (K.S, 2023).

Les métaux les plus préoccupants sont : le plomb (Pb), le cadmium (Cd), le mercure (Hg), l'arsenic (As), le nickel (Ni), le chrome (Cr), mais aussi parfois le cuivre (Cu), le cobalt (Co) ou l'antimoine (Sb). Bien que certaines réglementations internationales interdisent ces substances. Plusieurs études ont révélé des concentrations élevées de métaux lourds dans certains produits cosmétiques . Une exposition chronique, même à faible dose, peut entraîner des effets nocifs selon leur nature (S.F, 2014).

Le fer libre est une particule de petite taille et potentiellement non complexé, elle peut traverser partiellement la barrière cutanée, surtout si celle-ci est altérée. En cas de dépassement des valeurs limites, elle est capable de catalyser des réactions d'oxydation à l'échelle locale, entraînant une inflammation et vieillissement cutané prématuré, voire une sensibilisation (ISO 18811:2018). Le fer est autorisé en cosmétique lorsqu'il est présent en faibles teneurs et sous forme complexée mais strictement interdit lorsqu'il est utilisé sous forme libre.

La figure ci-dessous montre les dangers de la présence de certains métaux lourds sur les différents organes et systèmes dans le corps humain.

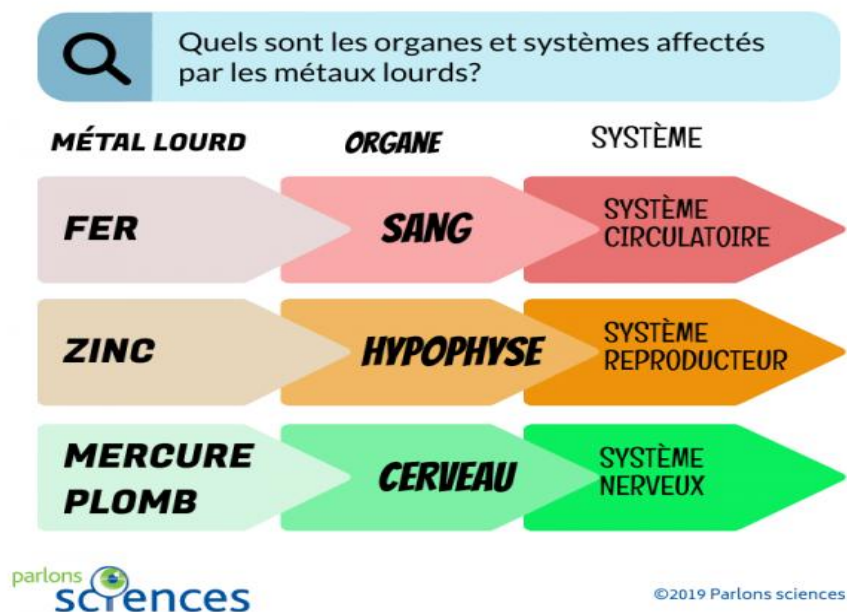


Figure I.3: Effets des métaux lourds sur le corps humain.

Le contrôle de ces métaux dans les cosmétiques reste complexe, ce qui rend la surveillance et la limitation de ces contaminants dans les produits commercialisés plus difficile.

III.2.2. Principales techniques analytiques utilisées pour la détection des métaux dans les cosmétiques

Plusieurs techniques analytiques sont employées pour détecter et quantifier les métaux dans les produits cosmétiques, chacune présentant ses avantages et ses limites.

Parmi les méthodes les plus couramment employées, on peut citer :

1. La **spectrométrie d'absorption atomique (SAA)** qui repose sur l'absorption de lumière par des atomes métalliques en phase gazeuse. Deux techniques sont couramment utilisées : à flamme (SAA-F), utilisée pour des métaux comme le plomb ou le cuivre, et à four graphite (SAA-FG), plus sensible pour les faibles concentrations. Bien qu'elle soit fiable et précise, la SAA est limitée par le fait qu'elle ne peut analyser qu'un seul élément à la fois (V.S, 2018).
2. La **spectrométrie d'émission optique à plasma induit (ICP-OES)** qui permet l'analyse simultanée de plusieurs éléments métalliques grâce à un plasma à très haute température. Rapide et adaptée à des matrices complexes, la méthode ICP-OES est largement utilisée dans le contrôle industriel (V.S, 2018).
3. La **spectroscopie UV-visible** est également utilisée pour la détection de certains métaux, notamment ceux capables de former des complexes colorés. Elle est particulièrement efficace pour identifier le fer ferreux (Fe^{2+}). Cette méthode présente l'avantage d'être rapide, accessible et adaptée aux analyses ciblées.

Son principe repose sur la mesure de l'absorbance (ou densité optique) d'une substance chimique dissoute en solution. Cette absorbance reflète la capacité du milieu à absorber une partie de la lumière qu'il reçoit, générant ainsi un signal proportionnel à la concentration de l'espèce analysée (V.S, 2018).

La figure 1.4 illustre un spectromètre UV-Visible couramment utilisé.



Figure I.4 : Exemple de Spectromètre UV-Visible.

IV. Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS)

Principe

Introduit dans les années 1980, le spectromètre de masse à plasma inductif (ICP-MS) s'est rapidement imposé comme une technique incontournable pour l'analyse élémentaire inorganique, en surmontant les limites des méthodes précédentes telles que la SAAF, la SAAET et l'ICP-OES (D.J, 2007). Sa sensibilité élevée, sa large plage de linéarité et sa capacité multi-élémentaire en font un outil privilégié. Le principe de l'ICP-MS repose sur la séparation des éléments ionisés selon leur rapport masse/charge (m/z) à l'aide d'un spectromètre de masse. Le plasma d'argon, généré par couplage inductif, joue un rôle essentiel : il désolvate, dissocie, atomise et ionise l'échantillon. Les ions produits sont ensuite séparés, sélectionnés et quantifiés par le spectromètre (D. J, 2007).

L'appareil est composé d'un système d'introduction d'échantillon, d'un plasma à très haute température (8000 à 10000 K), et d'un analyseur de masse. Deux cônes (échantillonneur et écreteur) assurent le transfert des ions de la zone à pression atmosphérique vers celle à pression réduite. Un ensemble de lentilles permet de focaliser les ions et d'éliminer les interférences (espèces neutres, photons). La quantification est effectuée par un détecteur très performant, linéaire sur 9 ordres de grandeur, ce qui permet une grande précision d'analyse (D. J, 2007).

Bien que la spectrométrie de masse à plasma inductif (ICP-MS) se distingue par une très grande sensibilité, permettant de détecter des traces infimes des métaux, elle demeure toutefois peu accessible en raison de son coût élevé et des exigences techniques.

La figure suivante illustre le principe de fonctionnement de la spectrométrie de masse à plasma inductif (ICP-MS). Elle met en évidence les principales étapes de l'analyse, depuis l'introduction de l'échantillon jusqu'à la détection des ions.

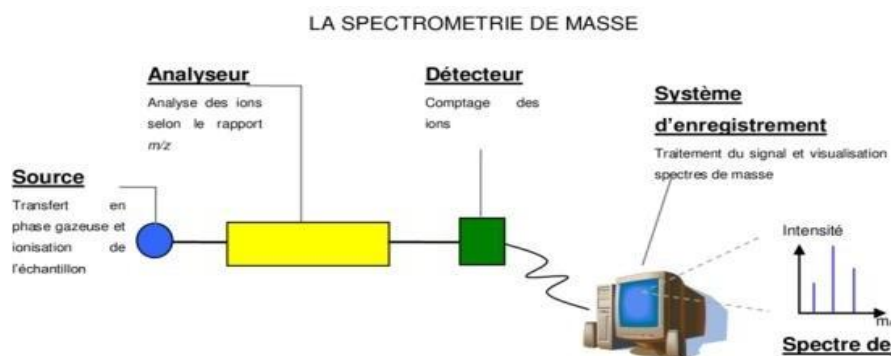


Figure I.5 : Schéma illustrant le principe de la spectrométrie de masse.

Références

Al-Saleh Iman, (2009). *Assessment of lead in cosmetic products.* Regulatory Toxicology and Pharmacology, 54(2), 105–113.

DARROUZES Jérôme, (2007). Spectromètre de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) à cellule de collision/ réaction (CC/R) pour l'analyse clinique. Performances et applications à l'analyse élémentaire et à la spéciation. *Annales de Toxicologie Analytique*, vol. XIX, n° 1, 2007.

Keivan Nemati, (2010). *Comparative study on open system digestion and microwave assisted digestion methods for metal determination in shrimp sludge compost.* Journal of Hazardous Materials. Volume 182, issues 1-3, 15 Octobre 2010, pages 453-459.

Kofi Sarpong, (2023). *Heavy metal contamination in cosmetics and the analytical techniques for their determination: A review.* 2023 Nov 2.

Jessica Briffa (2020) Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. Volume 6, Issue 9, September 2020.

Soog F, (2014). *Toxic metals contained in cosmetics: a status report.* Regulatory Toxicology and Pharmacology, 68(3), 447–467.

Valdinei Santos de Souza, (2018). Simplex optimization: A tutorial approach and recent applications in analytical chemistry, Pages 45-54.

Normes citées

ISO 18811:2018 – *Cosmetics — Analytical methods — Sun protection test methods — In vitro determination of the sun protection factor (SPF).* Geneva: ISO.

ISO 21392:2021 – *Cosmetics — Analytical methods — Measurement of traces of heavy metals in cosmetic products using ICP-MS technique.* Geneva: ISO.

Chapitre II

Méthodologies

I. Choix des produits à analyser

La sélection des échantillons revêt une importance majeure dans cette étude. Cinq produits ont été rigoureusement retenus sur la base de critères à la fois scientifiques, commerciaux et sociétaux. Leur choix s'explique également par leur forte notoriété sur le marché cosmétique, leur popularité croissante sur les réseaux sociaux et la confiance dont ils bénéficient auprès des consommateurs. Recommandés par de nombreux dermatologues, facilement accessibles en pharmacie, ces produits sont issus de laboratoires de réputation internationale tels que Pierre Fabre (Avène) et L'Oréal - division cosmétique active (La Roche-Posay et CeraVe).

Ces marques se prévalent d'une adhésion rigoureuse aux standards européens et mondiaux, particulièrement en ce qui concerne la sécurité, la composition et le contrôle de qualité.

Le choix de ces cinq produits permet donc d'interroger la cohérence entre l'image de qualité véhiculée par les marques et la réalité de leur composition chimique. L'étude vise à vérifier si la présence des métaux lourds dans les formulations et si respectent les limites fixées par la réglementation (les normes ISO), mais aussi à évaluer la transparence de l'étiquetage, notamment en ce qui concerne la mention des ingrédients actifs et potentiellement à risque.

En ciblant des produits aussi largement utilisés et perçus comme fiables, cette analyse ne se limite pas à une démarche scientifique, elle prend également une dimension éthique et préventive : informer le consommateur et vérifier la rigueur des engagements industriels. Il s'agit donc de confronter la réputation à la réalité analytique, en examinant des produits phares qui jouent un rôle central dans les routines de soin de milliers d'individus à travers le monde.

II. Produits sélectionnés



Avène SPF 50 contre lumière bleue HEV.



DOUNAPHARM

La Roche-Posay Anthelios UVMUNE 400 fluide teinté SPF 50.



Soin unifiant Effeclar DUO (+).



Crème apaisante Cicalfate + d'Avène.



Gel nettoyant pour le visage CeraVe Blemish Contr

III. La digestion acide

Avant toute analyse par spectrophotométrie UV-visible ou par spectrométrie de masse à plasma inductif (ICP-MS), une préparation adéquate des échantillons est indispensable. Les crèmes cosmétiques sélectionnées dans cette étude possèdent des matrices complexes, riches en composés organiques et en substances grasses, qui ne peuvent pas être analysées directement par ces techniques. Ces matrices peuvent en effet interférer avec la détection des métaux lourds ou même altérer le bon fonctionnement des instruments. C'est pourquoi il est nécessaire de solubiliser ces échantillons et d'extraire les métaux qu'ils contiennent à l'aide d'une étape préalable appelée digestion acide.

La digestion acide permet de détruire la matière organique présente dans les échantillons et de libérer les éléments métalliques sous une forme minérale dissoute, compatible avec les méthodes d'analyse choisies. Cette étape repose sur l'utilisation d'acides forts, tels que l'acide nitrique, parfois combinés à d'autres agents oxydants, et elle s'effectue sous des conditions contrôlées de température et de pression. L'idée d'intégrer une digestion acide dans le protocole analytique s'appuie sur les recommandations de la norme ISO 21392:2021, qui encadre l'évaluation des métaux dans les produits cosmétiques. Ainsi, cette étape de minéralisation constitue une condition préalable essentielle pour garantir la fiabilité et la précision des résultats obtenus par UV-Visible et ICP-MS.

La digestion acide repose sur la décomposition oxydative de la matrice de l'échantillon. Elle consiste à chauffer l'échantillon dans un acide concentré, généralement à ébullition, afin de dissoudre la matière et libérer les éléments à analyser. Une fois en solution, ces éléments peuvent être quantifiés par des techniques spectroscopiques.

III.1. Choix des acides selon la matrice

Le choix des acides dépend de la nature chimique de la matrice de l'échantillon. Voici les principaux acides utilisés :

- **Acide nitrique (HNO₃)** : C'est l'acide le plus couramment utilisé en raison de ses propriétés oxydantes et de sa capacité à dissoudre une large gamme de composés. En récipient fermé, sa température peut être augmentée pour améliorer l'efficacité de la digestion.

- **Acide chlorhydrique (HCl)** : Acide non oxydant, il est utile pour dissoudre les carbonates, phosphates, borates, sulfates (sauf le sulfate de baryum) et certains oxydes métalliques.
- **Peroxyde d'hydrogène (H₂O₂)** : C'est un oxydant puissant utilisé pour compléter l'action des acides, en particulier lors de la digestion de matrices riches en matières organiques. Il aide à décomposer les composants organiques complexes et à convertir les métaux en formes oxydées plus solubles, améliorant ainsi l'extraction globale des éléments à analyser (A.P 2022).

IV. Préparation des échantillons

IV.1. Protocoles et méthodes

Dans le cadre de cette étude, deux protocoles principaux de digestion acide ont été appliqués afin de préparer les échantillons pour l'analyse des métaux. Le premier consiste en une digestion à l'air libre sur plaque chauffante, tandis que le second repose sur une digestion en système fermé à l'aide de récipients en PTFE, couramment appelés « teflons ». L'utilisation de ces deux méthodes a non seulement permis d'assurer une minéralisation efficace des matrices cosmétiques, mais également de comparer les performances analytiques de chaque protocole. Cette comparaison vise à évaluer l'efficacité d'extraction des métaux lourds, ainsi que la reproductibilité et la qualité des résultats obtenus selon les conditions opératoires.

A. Protocole de mise en solution par plaque chauffante

Solubiliser un échantillon de crème cosmétique afin d'extraire les métaux lourds pour analyse par ICP-MS ou UV-visible.

Matériel nécessaire :

- Plaque chauffante à température réglable
- Bécher en verre borosilicaté (**100 ml**)
- Agitateur magnétique
- Pipette graduée
- Verre de montre
- Hotte aspirante
- Flacon Duran pour conserver l'échantillon

Réactifs :

- Acide nitrique concentré (HNO_3 , 65 %)
- Acide chlorhydrique concentré (HCl , 37 %)
- Peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 , 30 %)
- Eau ultra-pure (type Milli-Q)

1. Pesée

L'échantillon est prélevé avec précision dans un bécher propre et sec. Les volumes d'acides utilisés pour la digestion varient volontairement selon les essais. Cette démarche permet de comparer l'efficacité des mélanges acides en fonction de la nature du produit cosmétique et d'analyser l'influence des proportions sur la qualité de la digestion. L'objectif est d'identifier les combinaisons les plus performantes pour optimiser les protocoles en fonction des formulations dans les systèmes ouverts.

Tableau 1 : Quantités prélevées pour chaque crème cosmétique étudiée.

| Echantillon | Quantité |
|------------------------|----------|
| Avène Cicalfate+ | 2 g |
| DUO+ RochePosay | 2 g |
| CeraVe Blemish Control | 2 ml |
| Avène SPF 50 | 1 ml |
| Roche-Posay SPF 50 | 1 ml |

2. Ajout de réactifs

Ajouter les réactifs progressivement, en respectant l'ordre établi.

Tableau 2 : Volumess des réactifs utilisés pour la digestion des crèmes.

| Echantillon | HNO_3 , 65% | HCl , 35% | H_2O_2 , 30% |
|------------------------|----------------------|--------------------|------------------------------|
| Avène Cicalfate+ | 8 ml | 4 ml | 2 ml |
| DUO+ Roche-Posay | 10 ml | 3 ml | 5 ml |
| CeraVe Blemish Control | 8 ml | 4 ml | 2 ml |
| Avène SPF 50 | 4 ml | 2 ml | 1 ml |
| Roche-Posay SPF 50 | 4 ml | 2 ml | 1 ml |

3. **Chauffage**

Placer le bécher sur la plaque chauffante sous hotte aspirante. Chauffer doucement à 100 - 150 °C pendant 40 min jusqu'à 1 heure, jusqu'à quasi-évaporation et apparition d'un liquide clair ou légèrement coloré.

4. **Refroidissement**

Laisser refroidir à température ambiante pendant 20-30 min

5. **Filtration**

Filtrer la solution sur papier filtre (ou par n'importe quelle méthode de filtration).

6. **Remise en solution**

Transférer le digestat dans une fiole jaugée de 100 ml et compléter avec de l'eau ultra-pure.

7. **Stockage**

Conserver la solution dans un flacon clair Duran bien fermé, à l'abri de la lumière, en attendant l'analyse.

B. Digestion acide dans un système fermé

Matériel requis

- Récipient de digestion en PTFE (Teflon) avec couvercle vissable.
- Bain d'huile de silicone (thermostaté, adapté à haute température)
- Plaque chauffante
- Pipettes ou micropipettes
- Balance analytique
- Agitateur magnétique (facultatif)
- Fiole jaugée (**100 ml**)
- Flacons Duran pour stockage
- Hotte aspirante

Réactifs

- Acide nitrique concentré (**HNO₃, 65 %**)
- Acide chlorhydrique concentré (**HCl, 35 %**)
- Peroxyde d'hydrogène (**H₂O₂, 30 %**)
- Eau ultra-pure (type Milli-Q)

Étapes du protocole

1. **Pesée**

Introduire précisément **1ml** et **1 g** (pour les crèmes épaisses) d'échantillon dans un

récipient en PTFE propre et sec (Appliqué pour tous les échantillons).

2. Ajout des réactifs

Les volumes de réactifs utilisés dans ce protocole ne varient pas, car les récipients employés présentent une capacité limitée. De plus, leur système fermé permet de minimiser les pertes de matière en empêchant toute évaporation.

Verser successivement dans le récipient et sous hotte :

- 2 ml d'acide nitrique (HNO_3 , 65 %)
- 1 ml d'acide chlorhydrique (HCl , 35 %)
- 1 ml de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 , 30 %)

3. Pré-digestion

Refermer le récipient PTFE sans trop serrer (laisser une légère ouverture pour évacuer les vapeurs acides) et laisser reposer à température ambiante 30 minutes.

4. Digestion thermique

Placer le récipient PTFE (après les avoir bien resserré) dans un bain d'huile de silicone préchauffé à 120–130 °C sur une plaque chauffante.

Laisser réagir pendant 6 heures, en maintenant la température stable.

5. Refroidissement

Retirer délicatement le récipient du bain, laisser refroidir à température ambiante.

Ouvrir prudemment sous hotte.

6. Dilution, filtration et stockage.

V. Analyse des échantillons

V.1. Analyse de la structure générale des produits par Infrarouge

Dans le cadre de ce travail, une analyse par spectroscopie infrarouge a été réalisée sur plusieurs produits cosmétiques récents. Cette méthode analytique a permis d'identifier les principales fonctions chimiques présentes dans les formulations. Conformément à la norme ISO 16128-2:2017, les ingrédients cosmétiques revendiqués comme naturels ou dérivés de sources naturelles doivent faire l'objet d'une caractérisation structurale fiable. Donc cette technique intervient pour confirmer la présence de groupes fonctionnels caractéristiques (alcools, esters, silicones, etc.), permettant d'évaluer la nature chimique et la transformation des composants dans le cadre du contrôle qualité (ISO 16128-2, 2017)

V.2. Analyse de quantités de fer ferreux avec UV-Visible

Après la digestion acide, une dilution a été nécessaire pour ajuster la concentration en fer ferreux (Fe^{2+}), trop élevée pour l'UV-Visible. Sans cette étape, l'appareil dépasse sa limite de détection.

On a pris 0,5 ml de chaque solution filtrée puis a été dilué dans une fiole de 40 ml. Ces ajustements assurent une analyse fiable et conforme aux capacités de l'instrument.

V.3. Analyse des métaux lourds avec l'ICP-MS

Les cinq produits cosmétiques sélectionnés (digérés par les deux méthodes) ont été analysés par ICP-MS afin de détecter et quantifier d'éventuels métaux lourds présents dans leur formulation. Dix échantillons ont été obtenus à partir de deux protocoles de digestion différents (système ouvert et système fermé), puis une dilution au 1/500 (0,02 mL de la solution mère dans 10 ml d'eau ultrapure) a été réalisée avant injection. Les solutions ainsi préparées ont été introduites dans l'appareil, où les éléments sont ionisés dans un plasma à haute température, permettant une détection très sensible des métaux à l'état de traces.

Références

Apostolos Papadopoulos, 2022. *Sample Preparation of Cosmetic Products for the Determination of Heavy Metals, Article published in January 2022.*

Normes citées

ISO 16128-2:2017 – *Guidelines on technical definitions and criteria for natural and organic cosmetic ingredients and products – Part 2: Criteria for ingredients and products.* Geneva: ISO.

ISO 21392:2021 – *Cosmetics — Analytical methods — Measurement of traces of heavy metals in cosmetic products using ICP-MS technique.* Geneva: ISO.

Chapitre III

Résultats et discussion

I. Résultats de l’Infrarouge

I.1. Analyse des spectres obtenus :

Les figures ci-dessous présentent les spectres infrarouges (IR) des cinq produits cosmétiques analysés. Ces derniers ont été soumis à l’analyse à leur état naturel sans avoir subi une digestion acide préalable.

Les tableaux associés permettent d’attribuer chaque bande caractéristique en cm^{-1} à un groupe fonctionnel et d’en déduire le composant chimique probable présent dans la formulation, en lien avec sa nature et son rôle dans le produit.

A) Roche Posay SPF 50

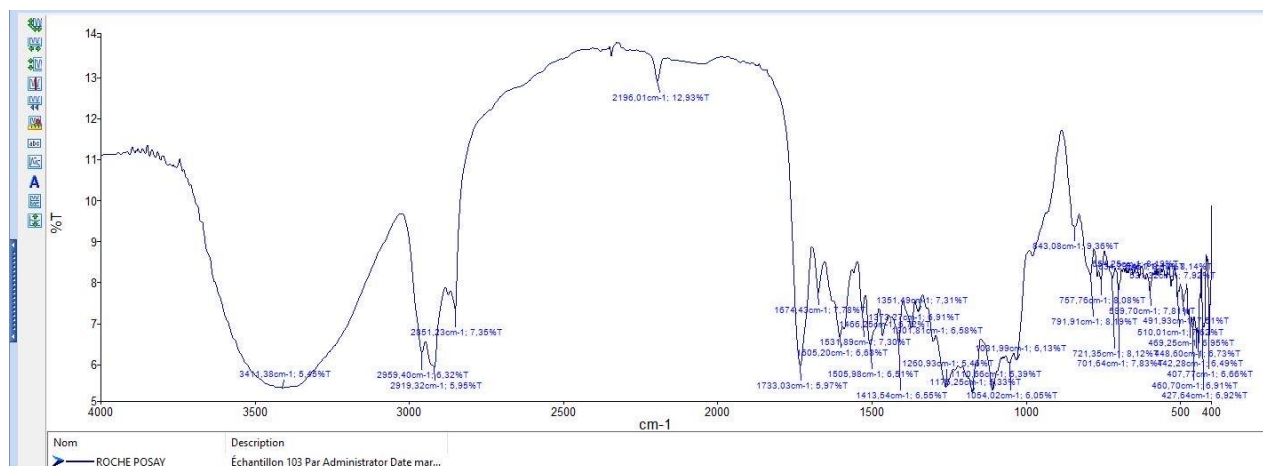


Figure III.1 : Spectre IR de la crème solaire La Roche Posay teintée SPF 50

Tableau III.1 : Interprétation des résultats du spectre IR de la crème solaire de La Roche Posay teintée SPF 50.

| Nombre d’onde (cm^{-1}) | Groupe fonctionnel | Ingrédient | Nocivité |
|------------------------------------|----------------------------------|--|-----------|
| 505 | Liaison métal-oxygène, squelette | Traces d’oxydes ou pigments minéraux (ex: dioxyde de titane) | Non nocif |
| 1175 | C-O, C-N (Amines,esters) | Agents adoucissants, solvants | Non nocif |

| | | | |
|------|--|---------------------------------------|---|
| 1260 | C-O-C ou Si-O (esters ou silicones) | Silicone émulsifiant | Non nocif |
| 1413 | CH ₂ déformation ou COO ⁻ | Émulsifiants, gras | Non nocif |
| 1505 | NO ₂ , aromatique C=C | Filtres UV Avobenzone, Mexoryl) | Non nocif en Faible dose |
| 1531 | NO ₂ aromatique ou N-H | Filtres conservateurs | Non nocif |
| 1954 | Anhydrides | Traces de synthèse, stabilisants | Non nocif en faible dose |
| 2196 | C≡N ou C≡C Nitrile/Alcyne | Traces de composés synthétiques | A surveiller mais généralement sans danger. |
| 34 | O-H étirement (eau, alcools) | Hydratation, base aqueuse | Non nocif |

B. Crème solaire Avène SPF 50

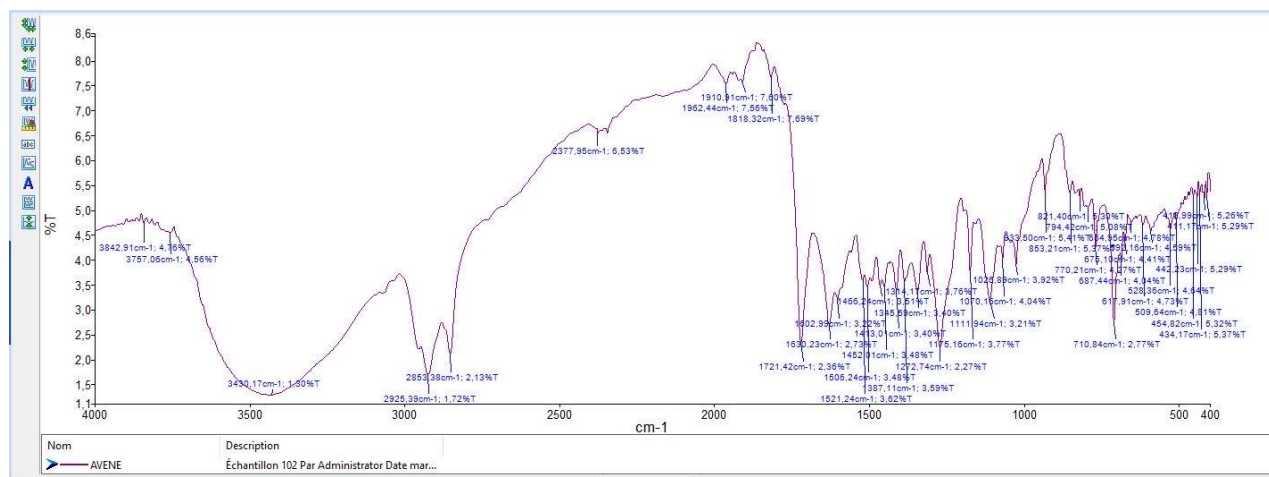


Figure III.2 : Spectre IR de la crème solaire non teintée Avène SPF 50.

Tableau III.2 : Interprétation des résultats du spectre IR de la crème solaire Avène non teintée
SPF 50.

| Nombre d'onde (cm ⁻¹) | Groupe fonctionnel | Ingredient | Nocivité |
|-----------------------------------|---|---|---------------------------|
| 509 – 749 | C–H déformations hors plan (aromatiques aliphatiques) | Émoullients, conservateurs, parfums | Non nocif |
| 821 – 853 | C–H déformations (aromatiques) | Agents de texture ou antioxydants | Non nocif |
| 1070 – 1175 | C–O, Si–O (alcools, esters, silicones) | Agents hydratants, silicones protecteurs | Non nocif |
| 1272 | C–N, C–O (amines, esters) | Émulsifiants, adoucissants | Non nocif |
| 1345 – 1452 | CH ₂ , CH ₃ déformations | Composés lipidiques, corps gras | Non nocif |
| 1387- 1521 | NO ₂ , C=C aromatique, N-H | Filtres UV organiques, Avobenzene, Octocrylène) | Non nocif à faibles doses |
| 1506-1521 | NO ₂ aromatique, C=C | Filtres UV, absorption des UVB/UVA | Non nocif, essentiel |
| 1721 | C=O (Carbonyles, esters, acides) | Filtres solaires, conservateurs | Non nocif, fonctionnel |
| 2853-2925 | C-H (asym/sym) d'alcools gras ou lipides | Corps gras hydratants, huiles | Non nocif, structurel |
| 3430 | O–H étirement (alcools, eau) | Agents antioxydants | Non nocif |

C. Efficlar (+)

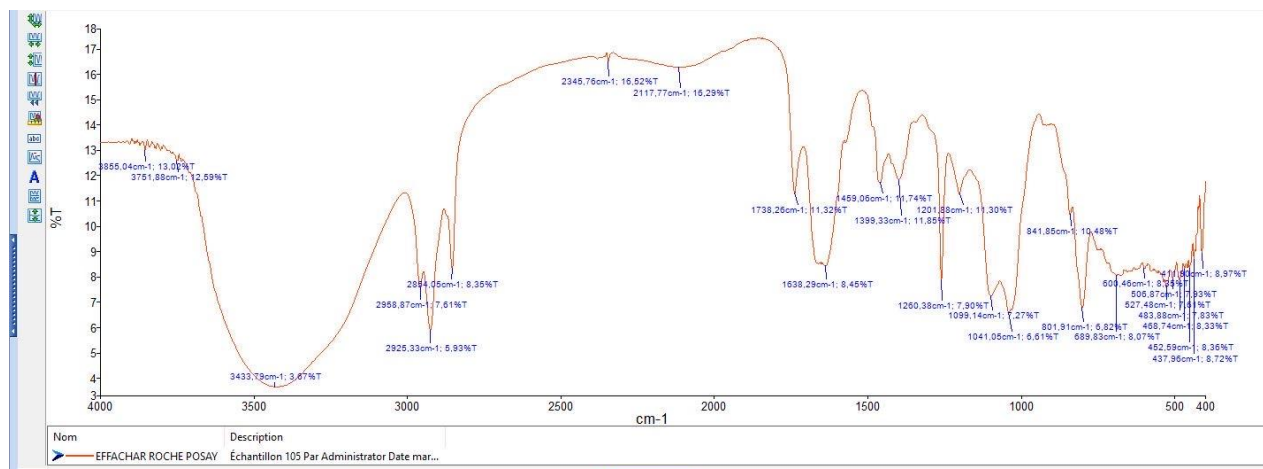


Figure III.3 : Spectre IR de la crème Efficlar DUO (+) La Roche Posay.

Tableau III.3 : Interprétation des résultats du spectre IR de Efficlar DUO (+) La Roche Posay.

| Nombre d'onde (cm ⁻¹) | Groupe fonctionnel | Ingrédient | Nocivité |
|-----------------------------------|-----------------------------------|---|-----------|
| 411 | M-O (métal-oxygène) ou squelette | Traces de stabilisants minéraux (ex : ZnO, TiO ₂) | Non nocif |
| 452 | Déformation squelette | Silicones ou stabilisants | Non nocif |
| 468 | Squelette ou M-O | Agents texturants minéraux | Non nocif |
| 483 | Vibration squelette (Zn-O, etc.) | Trace métallique/stabilisant | Non nocif |
| 506 | M-O (ZnO, TiO ₂) | Filtre UV, opacifiant | Non nocif |
| 527 | M-O | Filtrant UV minéral | Non nocif |
| 600 | C-H hors plan (aromatique ou M-O) | Conservateurs, parfums | Non nocif |
| 801 | C-H aromatique (hors plan) | Aromatiques (parfums, conservateurs) | Non nocif |

| | | | |
|------|---|------------------------|-----------|
| 1399 | CH ₃ , CH ₂ déformation | Acides gras, céramides | Non nocif |
| 1638 | C=C (amide) | Céramides, niacinamide | Non nocif |
| 2177 | N=C=O ou N=C=N | Traces synthétiques | Non nocif |
| 2860 | CH ₃ , CH ₂ Sym | Composants lipophiles | Non nocif |

D. Cicalfate (+)

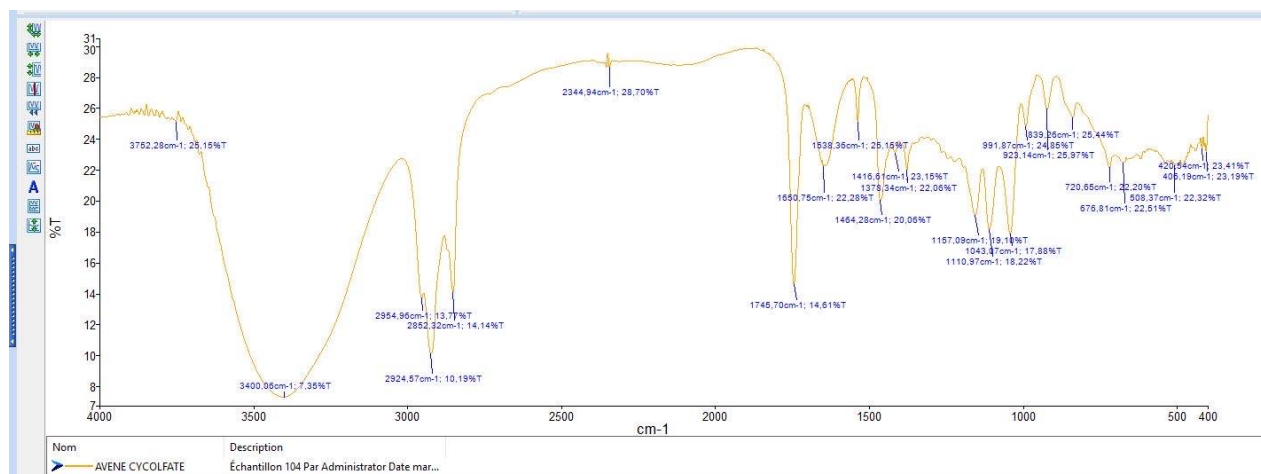


Figure III.4 : Spectre IR de la crème Cicalfate + Avène.

Tableau III.4 : Interprétation des résultats du spectre IR de la crème Cicalfate + Avène.

| Nombre d'onde (cm ⁻¹) | Groupe fonctionnel | Ingredient | Nocivité |
|-----------------------------------|---|---------------------------------------|-----------|
| 406 | Vibration de squelette (inorganique ou artefact) | Traces, minéraux (ex : oxyde de zinc) | Non nocif |
| 420 | Déformations du squelette ou vibration métallique | oxydes ou sels réparateurs | Non nocif |

| | | | |
|------|--|--|-----------|
| 508 | Déformation de liaison C-C ou métal-oxygène | Agents réparateurs (ZnO, CuSO ₄) | Non nocif |
| 676 | C-H hors plan aromatique | Conservateurs ou parfums | Non nocif |
| 720 | CH ₂ (alcane linéaire) | Corps gras, émoullients | Non nocif |
| 923 | =C-H (aliphatique) | composés cicatrisants naturels | Non nocif |
| 1043 | C-O (alcools, esters) | Hydratants, excipients | Non nocif |
| 1110 | C-O-C ou Si-O (éther, silicone) | Silicone protecteur | Non nocif |
| 1157 | C-N ou C-O (amide, ester) | Agents réparateurs (ex : sucralfate, cuivre) | Non nocif |
| 1378 | CH ₃ déformation | Corps gras, phase lipidique | Non nocif |
| 1416 | COO ⁻ symétrique ou CH ₂ | Émulsifiants | Non nocif |
| 1538 | NO ₂ , N-H ou C=C aromatique | Conservateurs, anti-inflammatoires | Non nocif |
| 2852 | C-H symétrique (CH ₂) | Phase grasse, huiles | Non nocif |
| 2924 | C-H asymétrique (CH ₂) | Huiles, lipides, émoullients | Non nocif |
| 3400 | O-H étirement (alcool, eau) | Hydratation, base aqueuse | Non nocif |

E. CeraVe

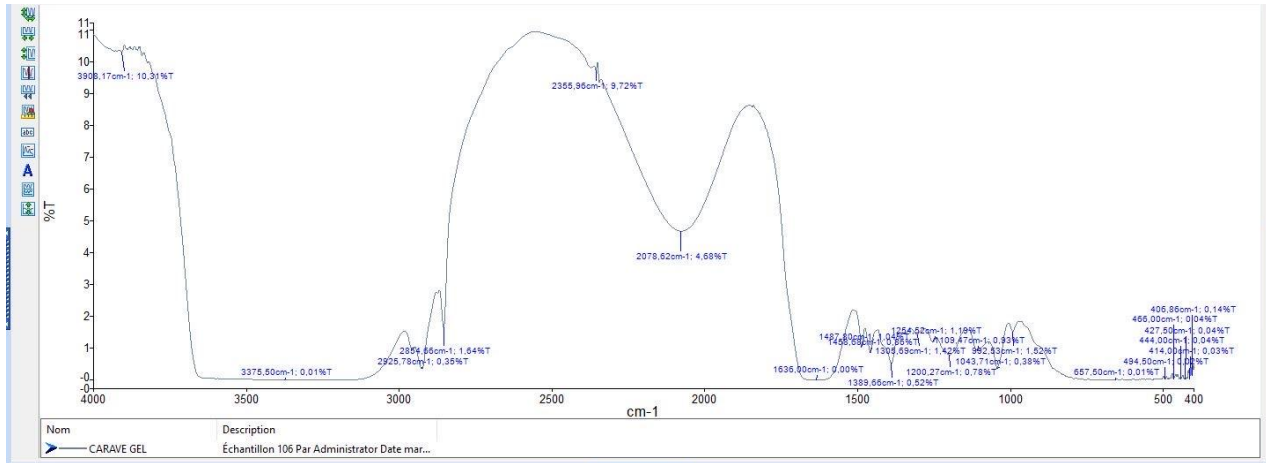


Figure III.5 : Spectre IR du gel nettoyant CeraVe.

Tableau III.5 : Interprétation des résultats su spectre IR du gel nettoyant CeraVe.

| Nombre d'onde (cm ⁻¹) | Groupe fonctionnel | Ingredient | Nocivité |
|-----------------------------------|------------------------------------|---|-----------|
| 406 | Vibration squelette, métal-oxygène | Traces de minéraux ou épaississants (ex : argiles, ZnO) | Non nocif |
| 427 | Liaison métal- oxygène | Épaississants, stabilisants | Non nocif |
| 466 | Squelette ou métal- oxygène | Pigments minéraux ou stabilisants | Non nocif |
| 494 | Squelette (Zn-O, Ti- O) | Agents filmogènes ou protecteurs | Non nocif |
| 992 | =C-H (alifatiques) | Traces de polymères ou gélifiants | Non nocif |
| 1109 | C-O (alcool, ester) | Humectants, excipients | Non nocif |
| 1143 | C-O-C, Si-O-Si (silicones) | Agents de texture, filmogènes | Non nocif |

| | | | |
|-------------|-------------------------------------|---|--------------------------------|
| 1200 | C–N ou C–O (aminés, esters) | Stabilisant, solvant | Non nocif |
| 1254 | C–O–C ou C–N (esters ou amides) | Agents hydratants ou réparateurs (céramides) | Non nocif |
| 1484 | C=C aromatique, NO ₂ | Conservateurs, anti- inflammatoires. | Non nocif |
| 2078 | C=C ou N=C=S (isothiocyanates,) | Traces de composés de synthèse | A surveiller (peu courant) |

Conclusion

L'ensemble des groupements fonctionnels détectés par spectroscopie infrarouge dans les cinq produits cosmétiques est en parfaite adéquation avec la composition chimique déclarée de ces formulations. On retrouve de manière récurrente des bandes d'absorption correspondant aux liaisons C–H, O–H, C=O, C–O et Si–O, caractéristiques des ingrédients courants tels que les agents hydratants (glycols, acide hyaluronique), les émoullients, les épaississants (silicones, cires), et l'eau. Ces groupements, couramment observés dans divers produits, sont attendus et compatibles avec les formulations usuelles (*V.S, 2018*).

Comme les crèmes solaires (La Roche-Posay et Avène SPF 50) présentent des signatures compatibles avec des filtres UV minéraux ou estérifiés (présence de M–O, C=O, Si–O), tandis que les soins cicatrisants comme Cicalfate(+) montrent des signaux typiques de sels métalliques (Zn–O) et de groupes carboxylates, utilisés pour apaiser et réparer la peau. Les produits anti-imperfections (Effaclar DUO(+)) et CeraVe) révèlent des bandes compatibles avec des céramides, amides ou agents kératolytiques, cohérents avec leur fonction dermocosmétique ciblée (*V.S, 2018*).

Ainsi, aucun groupement suspect ou non conforme n'a été détecté. Ces spectres traduisent des formulations stables, cohérentes, et conformes aux usages cosmétiques annoncés. Les signatures IR observées confirment l'intégrité chimique des produits et la compatibilité des ingrédients avec les effets attendus, ce qui renforce la fiabilité de la spectroscopie IR comme outil de contrôle qualité dans ce domaine.

II. Résultats obtenus avec UV-Vis

II.1. Calculs analytiques

Les résultats obtenus par UV-Visible sont les valeurs de concentration par ppm en fer dans la solution diluée. Des calculs devraient être effectués afin de trouver la concentration réelle en ppm dans un gramme ou bien un milli-litre d'échantillon (de produit) après digestion avec les deux systèmes (ouvert et fermé).

- Calcul du facteur de dilution analytique d : $d = \frac{40}{0.5} = 80$
(40 ml d'eau ultra-pure, 0.5 ml de prélèvement à partir de la solution mère : dilution de 80)
- Calcul de la concentration dans la solution mère :
Concentration (ppm) = Résultat (Concentration) UV-Vis (en ppm) \times d
- Calcul de la concentration réelle : En prenant en considération les 100 ml de la remise en solution.

$$\text{Concentration réelle en ppm} = \frac{\text{Résultat UV (ppm)} \times d \times 100}{\text{masse estimée du produit}}$$

II.2. Résultats après la digestion à système ouvert

Cette analyse a permis de quantifier le fer ferreux présent dans les produits après digestion à système ouvert. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous.

| Produit | Quantités analysées | Concentrations déterminées par UV (en ppm) | Concentration en fer dans la solution mère. | Concentration réelle en fer (en ppm) |
|------------------------|---------------------|--|---|--------------------------------------|
| Avène Cicalfate (+) | 2 g | 0.04 | 3.2 | 160 |
| DUO (+) La Roche Posay | 2 g | 0.05 | 4 | 200 |
| CraVe | 2 ml | 0.04 | 3.2 | 160 |
| Avène SPF 50 | 1 ml | 0.04 | 3.2 | 320 |
| A Roche Posay SPF 50 | 1 ml | 0.03 | 2.4 | 240 |

II.3. Résultats après la digestion en système fermé (en récipient Teflon)

Cette analyse a permis de quantifier le fer ferreux présent dans les produits après digestion à système fermé Les résultats sont présentés dans le tableau suivant.

| Produit | Quantités analysées | Concentrations déterminées par UV (en ppm) | Concentrations en fer dans la solution mère. | Concentration réelle en fer (en ppm) |
|------------------------|---------------------|--|--|--------------------------------------|
| Avène Cicalfate (+) | 1 ml | 0.04 | 3.2 | 320 |
| DUO (+) La Roche Posay | 1 g | 0.02 | 1.6 | 160 |
| Cerave Blemish Control | 1 ml | 0.06 | 4.8 | 240 |
| Avène SPF 50 | 1 ml | 0.05 | 4 | 400 |
| La Roche Posay SPF 50 | 1 ml | 0.03 | 2.4 | 240 |

II.4. Comparaison des résultats obtenus par digestion à l'air sur plaque chauffante et par digestion en Teflon

Les résultats obtenus par digestion en système fermé montrent des concentrations en fer significativement plus élevées que ceux obtenus par digestion sur plaque chauffante et cela pour la plupart des produits. Cette différence s'explique par la capacité du système fermé à maintenir une température et une pression élevées, ce qui favorise la décomposition totale des matrices cosmétiques et la libération complète des métaux liés, y compris ceux fixés dans des complexes insolubles. À l'inverse, la digestion sur plaque à l'air libre peut entraîner des pertes par évaporation ou une dégradation incomplète des composants organiques. De façon générale, les systèmes fermés sont considérés comme plus fiables et performants dans le cadre de l'analyse des métaux traces, car ils offrent une meilleure reproductibilité, une sécurité accrue, et une récupération plus complète des éléments. Leur usage est ainsi recommandé dans les protocoles normalisés de digestion, y compris pour les matrices complexes comme les cosmétiques (ASTM E1615-22, 2022).

II.5. Interprétation

Les teneurs en fer mesurées dans ces produits cosmétiques sont significatives, toutes supérieures à 200 ppm. Le fer est considéré comme acceptable s'il est présent en complexe et ne représente pas un danger pour la santé humaine. Cependant, l'ISO précise que pour le contrôle qualité, la teneur ce métal trace doit être justifiée par la nature des ingrédients. En effet ces traces sont justifiables : elles trouvent leur origine dans les matières premières utilisées, en particulier les pigments minéraux, les extraits naturels et certains additifs techniques, selon ISO 18811:2018.

Référence ISO 18811:2018 :

“The presence of metals such as Fe, Zn or Cu may result from the raw materials used and should be evaluated as part of quality control, especially when their levels exceed natural background values.

La peau constitue une barrière physico-chimique particulièrement efficace, notamment grâce à la couche cornée (stratum corneum), composée de cellules mortes riches en kératine et en lipides. Cette structure lipophile limite fortement la pénétration des substances hydrosolubles ou ioniques. Ainsi, dans les formulations cosmétiques, les complexes du fer (Fe^{3+} -ligands), souvent hydrosolubles, de grande taille moléculaire et parfois chargés négativement, restent à la surface de la peau. Leur taille et leur polarité les empêchent de traverser le film hydrolipidique cutané (ISO/TR 26368:2012).

II.6. Origines probables des traces de fer

Le fer est un élément fréquemment retrouvé dans les formulations cosmétiques, notamment sous forme de traces. Sa présence, lorsqu'elle est justifiée, n'est pas nécessairement problématique sur le plan toxicologique, surtout s'il est intégré sous forme de complexes stables. Toutefois, l'origine de ces traces doit être clairement identifiée dans le cadre du contrôle qualité. Le tableau suivant présente les sources probables de fer détectées dans les cinq produits cosmétiques analysés, en se basant sur la nature des ingrédients et des matières premières utilisées.

Tableau III.6 : Origines probables des traces de fer dans les produits cosmétiques.

| Produit | Origines probables |
|-----------------------|--|
| La Roche Posay SPF 50 | Pigments minéraux (oxydes de fer), filtres UV, EDTA |
| Avène SPF 50 | Dioxyde de titane, eau thermale (Perlite: roche qui contient des traces de Fer), stabilisants. |
| DUO (+) | Agents traitants (anti-acné, Zn/Fe), pigments, excipients (huiles, des solvants de source naturel, des solvants...), stabilisants. |
| Cicalfate (+) | Complexes cicatrisants et stabilisants (Zn, Cu, Fe), extraits végétaux (Argile blanche qui contient Fe ₂ O ₃). |
| CeraVe | Silicates, minéraux présents dans les épaississants et émulsifiants et stabilisants (EDTA). |

III. Résultats obtenus avec ICP-MS

Les résultats obtenus sont en $\mu\text{g/L}$, ils doivent être les convertir en ppm en prenant en considération la remise en solution et la dilution.

$$C \text{ (ppm)} = \frac{C \text{ mesurée } (\mu\text{g/L}) \times V \text{ final} \times d}{m \text{ échantillon}}$$

- ***C mesurée*** : concentration mesurée par ICP-MS (en $\mu\text{g/L}$)
- ***V final*** : volume total dans lequel l'échantillon a été remis en solution (100ml=0.1L)
- ***d*** : facteur de dilution supplémentaire (dilution 20 μL à 10 mL $\rightarrow d = 500$)
- ***m échantillon*** : masse ou volume de crème analysée (en g ou mL).

Pour obtenir au final :

$$C \text{ (ppm)} = \frac{C \times 0.1 \times 500}{m \text{ échantillon}}$$

Les tableaux III.7 et III.8 présentent les concentrations de certains métaux lourds détectées par ICP-MS dans les cinq produits digérés avec les deux systèmes.

Tableau III.7 : Concentrations des métaux lourds dans différents produits cosmétiques déterminées par ICP-MS (en ppm) (système ouvert).

| Produit | Pb | Cd | As | Sb | Ni | Cr |
|---------------------------|------|-------------------|------|-------------------|------------------|---------------------|
| Roche Posay SPF 50 | 1 | 0.5 | 0.5 | 0.6 | 0.95 | 1 |
| Avène SPF 50 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.95 | 0.95 | <u>107.5</u> |
| Cicalfate (+) | 1.5 | <u>171</u> | 0.95 | <u>105</u> | 1.9 | 0.75 |
| DUO (+) | 1.50 | 0.95 | 0.95 | 1.9 | <u>45</u> | 0.95 |
| CeraVe | 3.5 | 0.95 | 0.5 | 2.5 | 1.25 | 0.6 |

Tableau III.8: Concentrations des métaux lourds dans différents produits cosmétiques déterminées par ICP-MS (en ppm) (système fermé).

| Produit | Pb | Cd | As | Sb | Ni | Cr |
|---------------------------|------|---------------------|------|---------------------|--------------------|----------------------|
| Roche Posay SPF 50 | 1 | 0.5 | 0.5 | 0.6 | 0.95 | 1 |
| Avène SPF 50 | 1.5 | 0.5 | 1 | 1.5 | 0.95 | <u>122.55</u> |
| Cicalfate (+) | 1.75 | <u>172.5</u> | 1.7 | <u>105.5</u> | 2.1 | 1.25 |
| DUO (+) | 2 | 0.116 | 0.75 | 3.525 | <u>45.5</u> | 1.1 |

III.1. Comparaison des résultats des deux méthodes de digestion: Système ouvert / système fermé

L'analyse des résultats obtenus montre que les concentrations en métaux lourds sont, dans la majorité des cas, plus élevées avec la digestion en récipient fermé (système Teflon) qu'avec la digestion à l'air libre sur plaque chauffante. Cette différence traduit encore une fois l'efficacité accrue du système fermé, qui permet une digestion plus complète de la matrice cosmétique.

En effet, le système fermé empêche l'évaporation des composés volatils, augmente la pression interne et favorise une meilleure décomposition des composants organiques. Cela permet une libération plus exhaustive des métaux présents dans le produit, y compris ceux fortement liés à la phase grasse ou encapsulés dans la formulation.

Ainsi, la digestion en système fermé est considérée comme plus performante, représentative et recommandée par l'ISO pour l'extraction des métaux lourds, ce qui en fait une méthode de référence dans les analyses précises et réglementaires.

III.2. Analyse des résultats ICP-MS et conformité aux normes ISO 21392:2021 et UK Feasibility Study

Les Tableaux III.7 et III.8 présentent les concentrations en métaux lourds (Pb, Cd, As, Sb, Ni, Cr) dans des crèmes cosmétiques analysées par ICP-MS, exprimées en ppm (mg de métal par kg de crème) afin d'évaluer leur conformité par rapport aux limites recommandées par la norme ISO 21392:2021 et autres normalisations tel que UK Feasibility Study qui permettront de justifier scientifiquement le seuil des analyses.

- De manière générale, plusieurs valeurs restent dans les tolérances acceptées, mais certains cas nécessitent une attention particulière.
- Les concentrations en plomb (Pb) sont, pour la majorité des échantillons, inférieures au seuil de 2 ppm.
- De même, les concentrations de nickel (Ni), chrome (Cr), et Cadmium (Cd) dans plusieurs échantillons (notamment Roche-Posay et Avène) restent en dessus ou proches des limites réglementaires.

Certains métaux présentent des valeurs plus élevées, parfois significativement au-dessus des seuils recommandés :

- **Cadmium (Cd)** : Les concentrations observées dans des échantillons comme Cicalfate(+) dépassent largement les seuils tolérés (plus de 170 ppm dans certains cas).

- **Antimoine (Sb)** : Également très élevé pour Cicalfate(+) où les concentrations dépassent parfois 100 ppm, bien au-dessus du seuil visé.
- **Nickel (Ni)** : Dans le produit DUO(+), le nickel atteint des valeurs nettement supérieures à la limite recommandée, dépassant parfois 40 ppm, ce qui pose un risque de sensibilisation cutanée pour les peaux réactives.
- **Chrome (Cr)** : Certaines valeurs isolées, notamment dans des échantillons de Avène, atteignent plus de 100 ppm, ce qui reste anormalement élevé compte tenu de sa présence supposée involontaire.
- **Arsenic (As)** : Même si moins systématique, des valeurs proches ou légèrement au-dessus du seuil de 0.5 ppm ont été relevées dans certains cas, ce qui reste à surveiller vu sa toxicité aiguë.

La présence de certaines valeurs élevées ou hors norme souligne l'importance de ne pas s'arrêter à la seule analyse quantitative.

Les concentrations détectées, notamment lorsqu'elles dépassent les limites, doivent être complétées par :

- Des tests dermatologiques.
- Une évaluation de la biodisponibilité cutanée.
- Une estimation de la durée d'exposition réelle, et le calcul de marges de sécurité via des approches toxicologiques.

En d'autres termes, un dépassement ponctuel ne signifie pas systématiquement un danger immédiat, mais appelle à une évaluation de risque approfondie avant de tirer une conclusion sur la sécurité d'un produit cosmétique mis sur le marché.

Conclusion

La détection des métaux dans les produits cosmétiques est essentielle pour garantir leur conformité réglementaire et assurer la sécurité des consommateurs. Certains métaux, comme le plomb, le cadmium ou l'arsenic, sont strictement interdits ou très limités, tandis que d'autres comme le fer peuvent être autorisés, à condition que leur présence soit justifiée par les matières premières utilisées.

Les méthodes employées dans ce travail, combinant la digestion acide et les techniques spectroscopiques, ont permis d'obtenir des résultats fiables et représentatifs. La digestion en

réipient fermé s'est montrée plus efficace que celle à l'air libre, en assurant une meilleure libération des métaux présents dans la formulation.

L'analyse par ICP-MS a permis de détecter des métaux lourds à l'état de traces avec une grande sensibilité, tandis que la spectrophotométrie UV-Visible a permis de doser le fer, élément autorisé mais à surveiller. Contrairement aux autres métaux toxiques, le fer, souvent présent sous forme complexée, possède une faible biodisponibilité cutanée, ce qui limite son impact sanitaire.

Enfin, les résultats obtenus confirment que la présence de métaux, même en faible quantité, doit toujours être interprétée dans un contexte plus large, incluant des évaluations toxicologiques, des tests dermatologiques et une analyse du risque global. L'association de ces méthodes constitue donc un outil fondamental pour le contrôle qualité des cosmétiques.

CONCLUSION GENERALE

Les produits cosmétiques occupent une place centrale dans le quotidien de millions de consommateurs à travers le monde. Toutefois, en raison de leur contact direct avec l'organisme, leur sécurité d'utilisation doit être rigoureusement assurée. C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail qui a mis en évidence l'importance du contrôle qualité et de la détection des substances potentiellement toxiques, qu'elles soient présentes volontairement ou à l'état de traces.

Ce mémoire s'est attaché à analyser différents produits cosmétiques par des méthodes spectroscopiques complémentaires afin d'identifier à la fois les groupements fonctionnels caractéristiques des composés chimiques utilisés, et la présence éventuelle de métaux lourds, souvent impliqués dans des effets indésirables ou des risques toxicologiques.

L'analyse par spectroscopie infrarouge (IR) a permis de repérer la présence de fonctions chimiques récurrentes dans les formulations cosmétiques telles que les alcools, esters, amines, ou encore les carbonyles. Certaines de ces fonctions, lorsqu'elles sont associées à des substances réglementées ou classées comme préoccupantes (perturbateurs endocriniens, allergènes, solvants organiques volatils), doivent faire l'objet d'une vigilance particulière.

Le dosage du fer (Fe^{2+}) par spectrophotométrie UV-visible a mis en évidence des teneurs significatives dans plusieurs échantillons. Bien que le fer ne soit pas interdit dans les produits cosmétiques, sa présence doit être justifiée par la composition (pigments, extraits naturels, stabilisants) et contrôlée pour éviter tout excès non conforme. Sa faible biodisponibilité cutanée lorsqu'il est complexé limite cependant son impact sanitaire.

L'analyse des métaux lourds (Pb, Cd, As, Sb, Ni, Cr, Co) par ICP-MS, après digestion acide (à l'air libre ou en récipient fermé), a permis une quantification précise de ces éléments à l'état de traces. Les résultats ont montré que, si certaines valeurs restent conformes aux seuils fixés par les normes ISO ou à d'autres recommandations européennes, notamment celles du cadmium, de l'antimoine et du nickel, dépassent les limites acceptables, soulevant ainsi des inquiétudes quant à la qualité des matières premières utilisées.

Ces résultats soulignent que le simple dosage quantitatif ne suffit pas : il est nécessaire de compléter l'analyse par une évaluation toxicologique, incluant la durée d'exposition, la biodisponibilité cutanée, et le recours à des tests dermatologiques. Ainsi, un dépassement ponctuel ne signifie pas nécessairement un risque immédiat, mais il exige une interprétation rigoureuse dans le cadre d'une réglementation stricte.

Par ailleurs, cette étude met en évidence le rôle essentiel des techniques spectroscopiques dans le contrôle qualité des produits cosmétiques. La spectroscopie IR, la spectrophotométrie UV-visible et la spectrométrie ICP-MS se sont révélées complémentaires, sensibles et efficaces. Elles offrent aux laboratoires les moyens de vérifier la conformité, détecter les contaminants, et renforcer la sécurité des produits destinés à la commercialisation.

Au final, l'intégration des méthodes spectroscopiques dans les protocoles de contrôle qualité des cosmétiques représente une stratégie analytique moderne, rigoureuse et incontournable, répondant aux exigences croissantes de transparence, de traçabilité et de sécurité.

ANNEXE

Le Centre de Recherche et Développement (CRD) de Boumerdès :

Le CRD de Boumerdès est une entité clé de l'activité Exploration-Production de SONATRACH. Il a été créé pour répondre aux besoins de recherche appliquée et de développements technologiques dans le domaine des hydrocarbures. Ce centre joue un rôle central dans l'amélioration des procédés industriels, notamment en matière d'exploration, de traitement des hydrocarbures et de gestions environnementales

La Division Laboratoires du CRD comprend 40 laboratoires, dont 30 à Boumerdès et le reste à Hassi Messaoud. Ces laboratoires effectuent des analyses géologiques, chimiques et des études pluridisciplinaires pour répondre aux besoins des unités opérationnelles de SONATRACH et de ses partenaires.

Importance du CRD pour le mémoire :

Le CRD de SONATRACH ne se limite pas aux seuls domaines des hydrocarbures. Il développe également des méthodologies d'analyse rigoureuses pour divers types de matrices, y compris des produits de formulation complexe comme les cosmétiques. Les crèmes de soin, les lotions ou les gels nettoyants nécessitent un contrôle qualité strict, notamment pour :

- Vérifier l'absence d'impuretés ou de métaux lourds,
- Confirmer la stabilité des ingrédients actifs,
- Garantir la conformité avec les normes de sécurité et de commercialisation.

Au-delà de l'aspect purement technique, ce stage permet de se former à :

- La rédaction de protocoles,
- La manipulation sécurisée de réactifs chimiques,
- L'analyse critique des résultats,
- La traçabilité des données pour le respect des normes qualité (ISO, GMP, etc.).

Références

Valdinei Santos de Souza, (2018). *Simplex optimization: A tutorial approach and recent applications in analytical chemistry*, Pages 45-54.

Normes citées

ASTM E1615-22. *Standard Test Method for Determination of Trace Quantities of Iron by Visible Spectrophotometry*. ASTM International, 2022.

ISO 18811:2018 – *Cosmetics — Analytical methods — Sun protection test methods — In vitro determination of the sun protection factor (SPF)*. Geneva: International Organization for Standardization.

ISO 21392:2021 – *Cosmetics — Analytical methods — Measurement of traces of heavy metals in cosmetic products using ICP-MS technique*. Geneva: International Organization for Standardization.

ISO/TR 26368:2012 – *Nanotechnologies — Characterization of single-wall carbon nanotubes using near infrared photoluminescence spectroscopy*. Geneva: International Organization for Standardization.

UK Scientific Committee on Consumer Safety (SCCS). (2012). *Feasibility Study on Heavy Metals and Other Impurities in Cosmetic Products*. European Commission – Health and Consumers Directorate-General.

RESUME

Les méthodes d'analyses spectrométriques sont de plus en plus utilisées dans de nombreux domaines, notamment dans le secteur des produits cosmétiques. Cette étude met en évidence l'importance de trois techniques spectroscopiques appliquées au contrôle qualité des produits cosmétiques : une méthode permettant d'identifier les principaux groupements fonctionnels présents dans les structures chimiques, et deux autres destinées à détecter la présence éventuelle de métaux lourds dans les formulations.

ABSTRACT

Spectrometric analysis methods are increasingly used across various fields, particularly in the cosmetics industry. This study highlights the importance of three spectroscopic techniques for quality control in cosmetic products: one method to identify the main functional groups in chemical structures, and two others aimed at detecting the presence of heavy metals in formulations.

ملخص

تعد طرق التحليل الطيفي أكثر استخدامًا في العديد من المجالات، لا سيما في قطاع منتجات مستحضرات التجميل. هذه الدراسة تثبت أهمية ثلاث تقنيات مطيافية مطبقة للتحكم في جودة منتجات مستحضرات التجميل: طريقة تسمح بتحديد المبادئ الأساسية للمجموعات الموجودة في الهياكل الكيميائية، واثنين آخرين من المقرر اكتشافهما وجود معادن ثقيلة في التركيبات.