

# TIPE : Écrans Solaires

Candidat 28836

## Introduction

La fréquentation toujours croissante des littoraux pour le tourisme a vu l'usage d'écrans solaires grandement augmenter durant le dernier siècle. La dangerosité des rayons solaires ultraviolets (UV) en fait un enjeu majeur de santé publique, et la stabilité des écrans solaires vis-à-vis des rayonnements UV et de l'eau une problématique de prévention des risques. De plus, dans un contexte de tourisme de masse, il est primordial de s'assurer qu'un minimum de pollution soit causée par ces produits chimiques en contact des environnements littoraux et marins.

Comment optimiser et caractériser l'efficacité d'un écran solaire ainsi que sa dégradation dans l'environnement aquatique proche ?

Afin de répondre à ce problème, nous nous sommes intéressés à deux types de dégradation des écrans solaires : le candidat camarade a étudié la photostabilité des écrans solaires chimiques, et c'est l'étude de la résistance à l'eau des crèmes solaires qui a été réalisée ici.

## 1 Fabrication des crèmes solaires

Afin d'étudier l'influence de la formulation de la crème sur la résistance à l'eau, il est nécessaire de réaliser des expériences sur différentes crèmes, en en faisant varier un seul paramètre : le HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance) a été choisi, conformément à l'étude réalisée dans [M.12].

Il s'agit d'une grandeur calculée théorique qui quantifie le caractère hydrophile ou lipophile d'une espèce ou d'un mélange d'espèces amphiphile. L'échelle va de 0 : parfaitement hydrophobe à 20 : parfaitement hydrophile

Les crèmes ont été réalisées à partir d'huiles végétales : huile d'olive, huile de coco, beurre de karité, cire d'abeille. Le principe actif utilisé est ZnO, filtre minéral, qui présente l'avantage d'être photorésistant, évitant ainsi l'interférence des phénomènes de dégradation.

Pour faire varier le HLB, des proportions différentes de deux émulsifiants de HLB faible et élevé ont été introduits.

Émulsifiants introduits	HLB
Polyglyceryl-4-oleate	4
Polyglyceryl-10-caprylate	16

L'additivité du HLB permet de calculer sa valeur pour une émulsion grâce aux proportions  $p_1$  et  $p_2$  d'émulsifiants 1 et 2 avec la formule :

$$HLB = \frac{p_1 HLB_1 + p_2 HLB_2}{p_1 + p_2}$$

Il est à noter que le HLB est une valeur choisie par le concepteur de la crème et non pas l'acheteur. Cette étude vise donc à déterminer le meilleur compromis de HLB entre la texture voulue et la résistance à l'eau, pour celui qui conçoit la crème.

## 2 Première méthode de mesure du SPF

La mesure de la résistance à l'eau se fait par mesure de l'efficacité de la crème, quantifiée par le SPF (Sun Protection Factor) avant et après 2 bains dans l'eau de 20 minutes. La mesure du SPF étant dans l'industrie exclusivement *in vivo*, portant des problématiques de coûts ainsi que d'éthique, il est nécessaire d'explorer des méthodes de mesure du SPF *in vitro* [Bar98] et [Tro07].

## 2.1 Dispositif expérimental

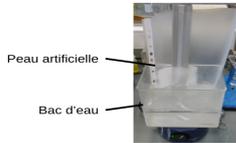


FIGURE 1 – Perles UV

Afin d'effectuer une mesure du SPF, une approche similaire à la méthode de mesure *in vivo* a été mise en œuvre. Pour cela, une peau artificielle composée de perles UV (jouets pour enfants) se colorant à la lumière a été utilisée. Le SPF, caractérisant l'efficacité de la crème solaire, est le rapport des doses d'UV avant apparition de coloration avec et sans protection :

$$SPF = \frac{DOSE_{protegee}}{DOSE_{nonprotegee}}$$

Pour cela, il est nécessaire de mesurer la coloration des perles au cours du temps d'exposition à l'UV.

Le montage expérimental suivant a été réalisé Figure 2. L'objectif étant d'obtenir une image des perles sans voir la crème étalée dessus, l'observation se fait par dessous.

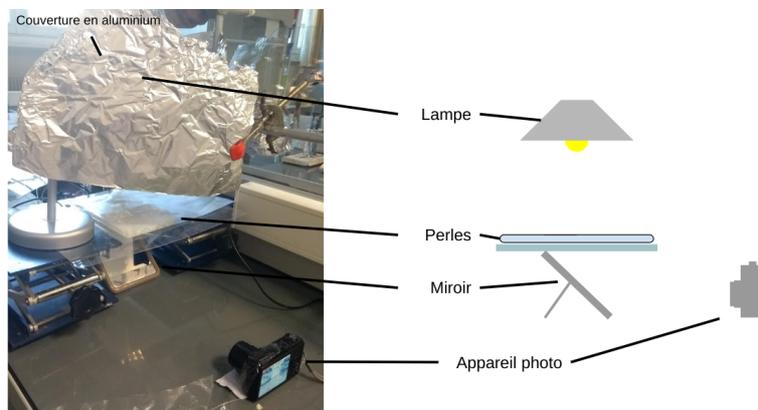


FIGURE 2 – Montage expérimental

## 2.2 Traitement des images obtenues

Le traitement des images obtenues se fait grâce à l'outil python. L'objectif étant de mesurer le changement de couleur, le programme python transforme d'abord les images de Rouge/Vert/Bleu en Teinte/Saturation/Valeur, la saturation étant la mesure de l'intensité de la couleur.

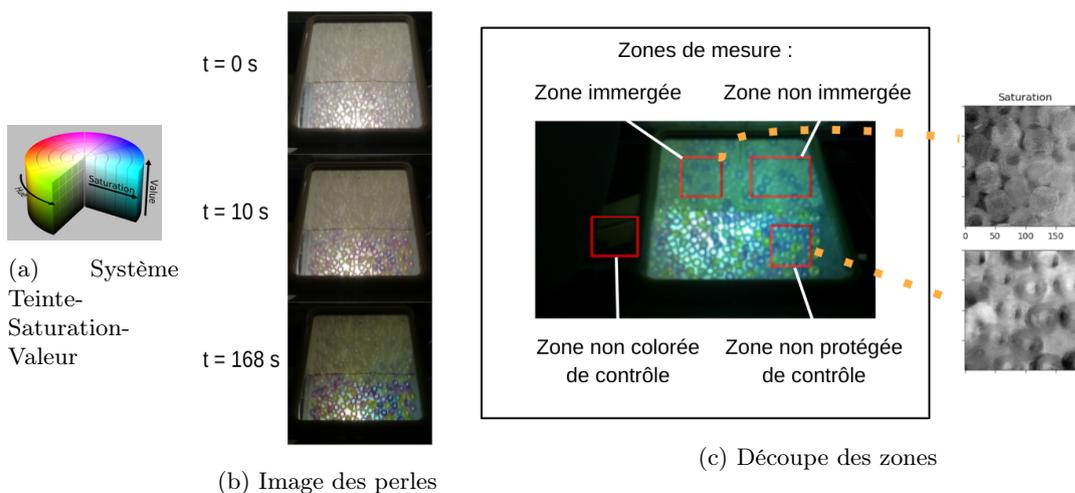


FIGURE 3

On observe bien, sur la Figure 3b une augmentation de la coloration différente au cours du temps dans la zone protégée (haut) et non protégée (bas).

Le programme python analyse donc l'image sur différentes zones définies :

- une zone de mesure, protégée et immergée,
- une zone protégée non immergée
- une zone non protégée de contrôle
- une zone de contrôle des blancs

La saturation de deux de ces zones est visible sur la Figure 3c pour exemple

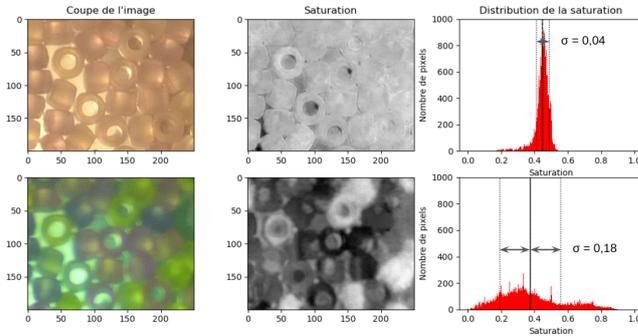


FIGURE 4

Cependant, il a été observé que la moyenne de la saturation ne reflétait pas toujours la coloration de l'image. Un ajustement a donc été nécessaire pour la mesure de la coloration. Comme observé sur la Figure 4, l'augmentation de la coloration peut ne pas se traduire par une augmentation moyenne de la saturation, certaines perles devenant moins colorées qu'à l'état initial. Cependant, la distribution de la saturation change avec la coloration, par une augmentation de la dispersion.

C'est donc l'écart-type de la distribution de saturation qui est l'image de la coloration des perles ; et donc la grandeur qui est calculée par le programme Python (en Annexe).

## 2.3 Résultats

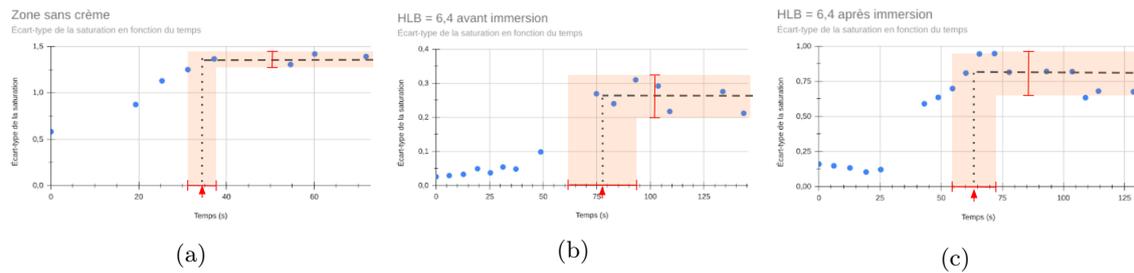


FIGURE 5 – Résultats obtenus pour la crème de HLB = 6.4

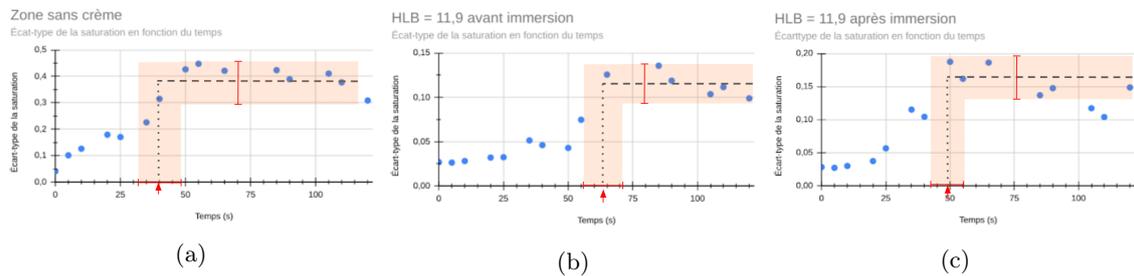


FIGURE 6 – Résultats obtenus pour la crème de HLB = 11.9

Les Figures 5 et 6 montrent les résultats obtenus pour les crèmes de HLB = 6.4 et HLB = 11.9 : on mesure sur ces graphes le temps pour lequel le coup de soleil apparaît définitivement sur la peau, soit le temps où le palier de saturation est atteint. Les paliers n'ont pas tous la même valeur en fonction de la zone visée, à cause de la correction des couleurs réalisée grâce à la zone témoin de blanc. On calcule alors :

$$SPF = \frac{t_{protegee}}{t_{nonprotegee}}$$

Avec, de plus :  $Remanence = \frac{SPF_{final}-1}{SPF_{initial}-1}$  on mesure et calcule alors :

Zone	HLB = 6.4	HLB = 11.9
Sans protection	$(35 \pm 5)s$	$(45 \pm 8)s$
Avant immersion	$(76 \pm 15)s$	$(63 \pm 7)s$
Après immersion	$(63 \pm 9)s$	$(49 \pm 6)s$
SPF initial	$2.2 \pm 0.5$	$1.3 \pm 0.3$
SPF final	$1.8 \pm 0.4$	$1.1 \pm 0.2$
Rémanence	$(68 \pm 22)\%$	$(26 \pm 8)\%$

On observe une rémanence plus faible pour la crème de HLB = 11.9 que pour celle de HLB = 6.4 : on a donc bien une décroissance de la rémanence avec le HLB. Ce résultat est cohérent avec la définition du HLB, puisqu'un HLB faible correspond à une crème plus hydrophobe donc qui a plus d'affinité avec le substrat - la peau - qu'avec l'eau.

Ces résultats sont cependant très imprécis, à cause de la grande variabilité des résultats : les incertitudes sont ainsi très élevées. Une seconde mesure du SPF, afin d'avoir une précision plus grande sur la rémanence dans l'eau, est donc nécessaire.

### 3 Seconde méthode de mesure du SPF

#### 3.1 Dispositif expérimental

La seconde méthode de mesure du SPF mise en œuvre utilise la spectrophotométrie UV, se reposant sur la relation :

$$SPF = \frac{\int_{290}^{400} E_{\lambda} S_{\lambda} d\lambda}{\int_{290}^{400} E_{\lambda} S_{\lambda} T_{\lambda} d\lambda}$$

Avec :

- $E_{\lambda}$  : Efficacité érythémateuse relative (dangerosité relative du rayonnement)
- $S_{\lambda}$  : Éclairement énergétique spectral
- $T_{\lambda}$  : Transmittance de la crème à la longueur d'onde  $\lambda$

E et S sont des valeurs tabulées, fournies par la littérature (voir Annexe)

Pour cela, de la crème a été appliquée sur la surface extérieure d'une cuve de spectrophotométrie UV et placée dans un spectrophotomètre, comme observé sur la Figure 7a. Celle-ci a été placée dans le faisceau de référence afin de ne pas compromettre le porte-cuve du spectrophotomètre.



(a) Cuve recouverte de crème, et spectrophotomètre

(b) Montage pour l'immersion

FIGURE 7

La résistance à l'eau a ensuite été étudié en plongeant la cuve dans 2 bain de 20 minutes sous agitation constante (Figure 7b), soit la norme européenne pour le test des crèmes solaires.

Afin de réduire les incertitudes sur les mesures de transmittance, un affinement du protocole expérimental a été réalisé :

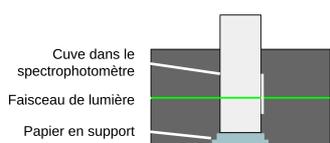


FIGURE 8

Le spectre étant variable en fonction de l'endroit visé, pour cause d'un étalement seulement approximativement uniforme, plusieurs mesures à différentes hauteurs ont été réalisées avec une même cuve, pour une même mesure, en plaçant un nombre variable de papiers en support de la cuve dans le porte cuve (Figure 8).

Ainsi le faisceau de lumière traverse différentes zones de la tache de crème, et la mesure obtenue est une moyenne spatiale de l'absorbance de la crème. La Figure 9 montre l'évolution du spectre avec le temps d'immersion avant et après la moyenne de ses points.

C'est donc le spectre moyen qui sera utilisé pour les calculs.

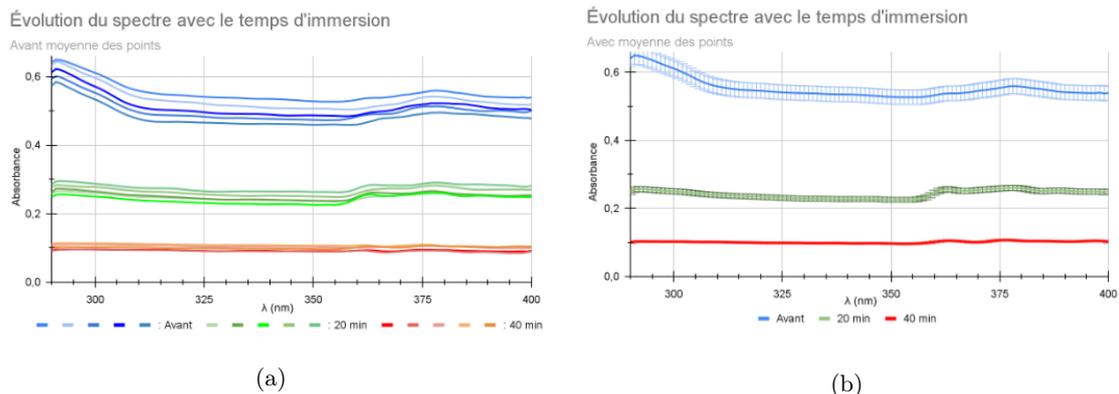


FIGURE 9

### 3.2 Résultats

Une fois l'expérience réalisée pour les 10 crèmes produites : on obtient les rémanences après 1 puis 2 bains de 20 minutes (Figure 10) :

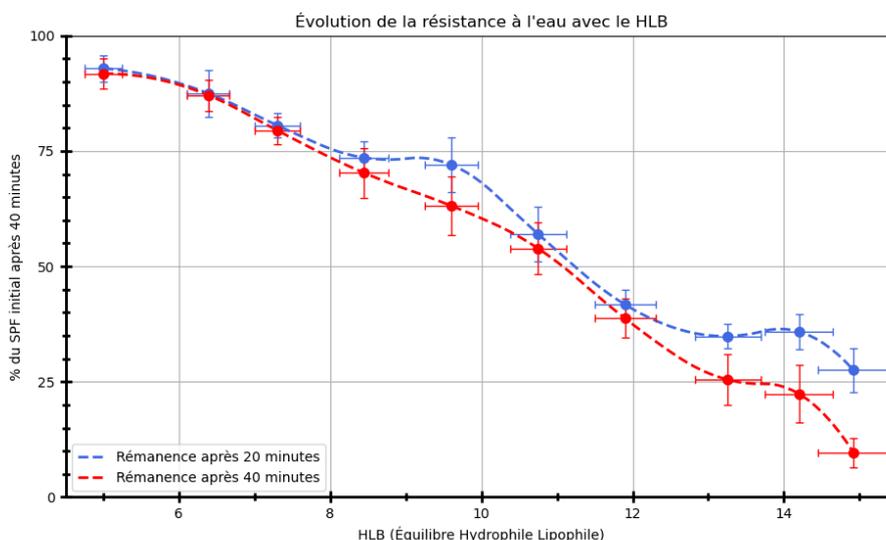


FIGURE 10

On observe bien une forte influence du HLB sur la résistance à l'eau, par une forte décroissance de celle-ci. Ce résultat est cohérent avec le caractère hydrophobe d'une crème de faible HLB. Le choix du HLB est donc primordial dans la conception des crèmes solaires afin d'avoir une résistance à l'eau suffisante. Calcul des incertitudes sur la rémanence : voir Annexe.

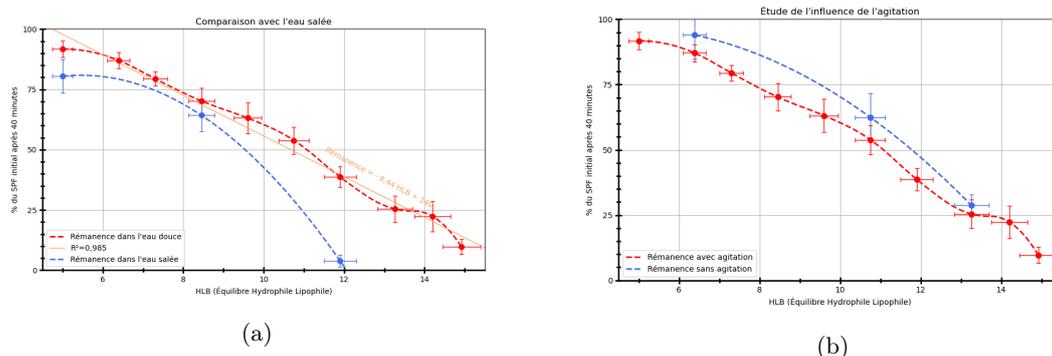


FIGURE 11

Une comparaison avec la rémanence dans l'eau de mer a été réalisée les résultats sont présentés Figure 11a. On mesure une plus faible rémanence dans l'eau salée eau de mer que dans l'eau douce, en moyenne de 40%, ce qui est inattendu, étant donné qu'une eau saline aura théoriquement une meilleure démixion avec les phases huileuses.

L'influence de l'agitation a aussi été mesurée avec une agitation deux fois inférieure à celle des autres expériences ( $\approx 200$  tours par minute contre  $\approx 400$ ), les résultats sont présentés Figure 11b. On observe, conformément à ce qui peut être prédit, une rémanence plus faible avec une agitation faible, de environ 10%.

Cependant, l'influence de l'agitation sur la rémanence reste faible : on peut supposer que la simple convection dans l'eau n'est pas un facteur déterminant sur la résistance à l'eau, mais que les passages répétés de la surface de l'eau sur la crème pourraient davantage la fragiliser (ce qui semble avoir été montré par la littérature, voir [Puc15]).

Grâce à ces résultats, il est possible d'évaluer le HLB minimum requis pour la conception d'une crème ayant un label "Résistant à l'eau" (rémanence supérieure à 50%) et "Très résistant à l'eau" (rémanence supérieure à 75%).

Eau	HLB maximum requis "Résistant"	HLB maximum requis "Très résistant"
Eau douce	10.7	7.7
Eau salée	9.5	7.2

## Conclusion

La stabilité des écrans solaires vis-à-vis des problématiques de photostabilité et de résistance à l'eau a pu être étudié, ici et pas le candidat camarade. Les expériences de ce dernier ont permis de conclure que la photodégradation en milieu aqueux usé est possible pour les filtres organiques usuels, et augmentée par la pollution des eaux marines et la température. Il a de plus observé que les filtres éco-responsables ont les mêmes problématiques de stabilité, avec une efficacité encore trop faible. On a ici montré que la rémanence dans l'eau est fortement influencée par le HLB, et qu'un HLB maximum de 10.7 est nécessaire afin d'avoir une crème résistante à l'eau. On a de plus montré qu'il existe une perte de 40% de la rémanence en eau salée, et un gain de 10% avec une agitation plus faible, pour les crèmes étudiées ici.

Pour finir, le présent projet a montré qu'une mesure *in vitro* de l'efficacité d'un écran solaire est possible, évitant ainsi les problématiques éthiques des tests *in vivo*.

## Références

- [Bar98] R.P. Stokes ; B.L. Diffey ; L.C. Dawson ; S.P. Barton. A novel in vitro technique for measuring the water resistance of sunscreens. 20 :235–240, 1998.
- [M.12] Couteau ; Céline ; Demé ; Alexandre ; Cheignon ; Clotilde ; Coiffard ; Laurence J. M. Influence of the hydrophilic–lipophilic balance of sunscreen emulsions on their water resistance property. *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 38 :1405–1407, 2012.
- [Puc15] G. Puccetti. Water-resistant sunscreens for skin protection : an in vivo approach to the two sources of sunscreen failure to maintain uv protection on consumer skin. *International Journal of Cosmetic Science*, 37 :613–619, 2015.
- [Tro07] M. Pissavini ; V. Alard ; U. Heinrich ; K. Jenni ; V. Perier ; V. Tournier ; D. Lutz ; M. Meloni ; D. Kockott ; L. Ferrero ; B. Gonzalez ; L. Zastrow ; H. Tronnier. In vitro assessment of water resistance of sun care products : a reproducible and optimized in vitro test method. 29 :451–460, 2007.

## Annexes

### Programme Python d'analyse d'images

```
1 # # # Fonctions utilisées en analyse d'image : # # #
2
3 from skimage import io
4 import matplotlib.pyplot as plt
5 import matplotlib.patches as pat
6 import numpy as np
7
8 im = io.imread('TIPE/EXP 1/2/P1130742.JPG') # exemple d'image
9
10 # Pour une zone définie par les points pos1 et pos2, calcule la moyenne de la
11 # saturation
12
13 def Moy(Im, pos1, pos2):
14     m = 0
15     x1, y1 = pos1
16     x2, y2 = pos2
17     (n,p) = (x2-x1,y2-y1)
18     for i in range(n):
19         for j in range(p):
20             m += tsv(Im[x1+i][y1+j])[1]/(n*p)
21     return m
22
23 # Pour une zone définie par les points pos1 et pos2, calcule l'écart-type de la
24 # distribution de la saturation
25
26 def Ecty(Im, pos1, pos2):
27     m = Moy(Im, pos1, pos2)
28     V = 0
29     x1, y1 = pos1
30     x2, y2 = pos2
31     (n,p) = (x2-x1,y2-y1)
32     for i in range(n):
33         for j in range(p):
34             V += ((tsv(Im[x1+i][y1+j])[1] - m)**2)/(n*p)
35     ect = np.sqrt(V)
36     return ect
37
38 # transforme les pixels : Rouge-Vert-Bleu -> Teinte-Saturation-Valeur
39 def tsv(pixel):
40     (r,v,b) = (pixel[0], pixel[1], pixel[2])
41     (r,v,b) = (int(r), int(v), int(b))
42     maxi = max(r,v,b)
43     mini = min(r,v,b)
44     v = maxi
45     if maxi == 0 :
46         s = 0
47     else :
48         s = 1 - mini/maxi
49
50     if maxi == mini :
51         t = 0
52     elif maxi == r :
53         t = (60 * (v-b))/(maxi-mini) + 360
54         while t > 360 : # modulo 360
55             t += - 360
56     elif maxi == v :
57         t = (60 * (b-r))/(maxi-mini) + 120
58     else :
59         t = (60 * (r-v))/(maxi-mini) + 240
60     return [t,s,v]
61
62 # Enregistre un tableau contenant les mesures dans la banque d'images exp
63 # P contient les coordonnées des zones à étudier,
64 # dans l'ordre : mesure, témoin, blanc, témoin 2
65 def sauve_ecty(exp, P):
66     IM = [io.imread('TIPE/EXP'+str(exp)+'/P1130'+str(exp+i)+'.JPG')
67           for i in range(10)]
68     MES = [Ecty(im, P[0][0], P[0][1]) for im in IM]
69     TEM = [Ecty(im, P[1][0], P[1][1]) for im in IM]
70     BLA = [Moy(im, P[2][0], P[2][1]) for im in IM]
71     TEM2 = [Ecty(im, P[3][0], P[3][1]) for im in IM]
72     B = np.array([MES, TEM, TEM2, BLA])
73     A = B.transpose()
74     np.savetxt('EXP_MES'+str(exp)+'_Ect.csv',A,delimiter=',')
75
```

(a)

(b)

FIGURE 12

## Données pour les calculs de SPF

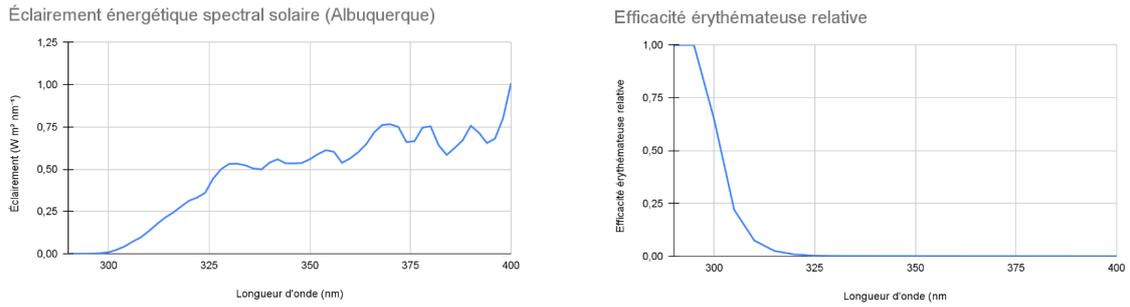


FIGURE 13

## Calculs d'incertitudes

Incertitudes sur l'absorbance : incertitude de type A : calcul de l'écart-type des mesures  $\sigma_{n-1}$  :

$$\sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (A_i - \bar{A})^2}$$

Puis  $U(A) = 2.776 \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{5}}$

En différenciant l'expression :  $T_\lambda = 10^{-A_\lambda}$  on trouve :  $U(T_\lambda) = \ln(10) T_\lambda U(A_\lambda)$

D'où, en négligeant les incertitudes des valeurs tabulées (inférieures à  $10^{-3}$ ), on a :

$$u(SPF) = \frac{\sum_{290}^{400} \ln(10) T_\lambda U(A_\lambda) E_\lambda S_\lambda}{\int_{290}^{400} E_\lambda S_\lambda T_\lambda d\lambda}$$

Donc par propagation d'incertitudes :

$$u(Remanence) = \sqrt{u(SPF)^2 + u(SPF_i)^2}$$