

TIPE : Écrans Solaires

Les écrans solaires : enjeu de santé publique

UVA

315 nm à 400 nm 95% du rayonnement UV solaire
Couches profondes de la peau
Responsables de la pigmentation de la peau, cancérigènes

UVB

280 nm à 315 nm 5% du rayonnement UV solaire
Couches superficielles de la peau
Très cancérigènes

UVC

100 nm à 280 nm
Bloqués par la couche d'ozone, n'atteignent pas la surface

Filtres organiques ou minéraux

- Photostabilité
- Dangers potentiels
- Pollution potentielle

Résistance des crèmes à l'eau :

- Peu de recherches
- Mesure : *in vivo* seulement

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

Étude de la résistance à l'eau des écrans solaires

Candidat 28836

Étude de la photostabilité des écrans solaires

Candidat Camarade

Mise en place de dispositifs de mesure de l'efficacité d'un écran

Mesure de l'influence de la formulation de la crème sur la rémanence

Étude de la dégradation d'écrans solaires organiques sous UV

Influence du milieu et de la température sur la dégradation

- Objectif :

Influence de la formulation de la crème

→ HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance)

- Méthode :
 - Fabrication de 10 crèmes de HLB différents
 - Mesure de l'efficacité avant et après 2 immersions de 20 min

I - Fabrication des crèmes

II - Première méthode de mesure

III - Seconde méthode de mesure

HLB :

Valeur théorique pour une espèce amphiphile

Échelle de 0 (hydrophobe) à 20 (hydrophile)

I - Fabrication des crèmes



Crèmes à partir d'huiles végétales

- Huile d'olive
- Huile de coco
- Beurre de Karité
- Cire d'abeilles

Principe actif : ZnO (filtre minéral)

Émulsifiants choisis :

- Polyglyceryl-4 oleate : HLB \in [4,5]
- Polyglyceryl-10 caprylate : HLB \in [16,17]

Calcul du HLB :

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

p_1 et p_2 : proportions d'émulsifiants 1 et 2



Mélange dans un bain thermostaté

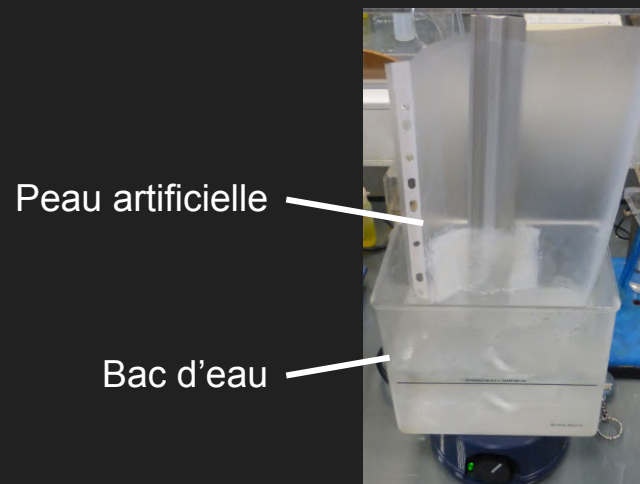
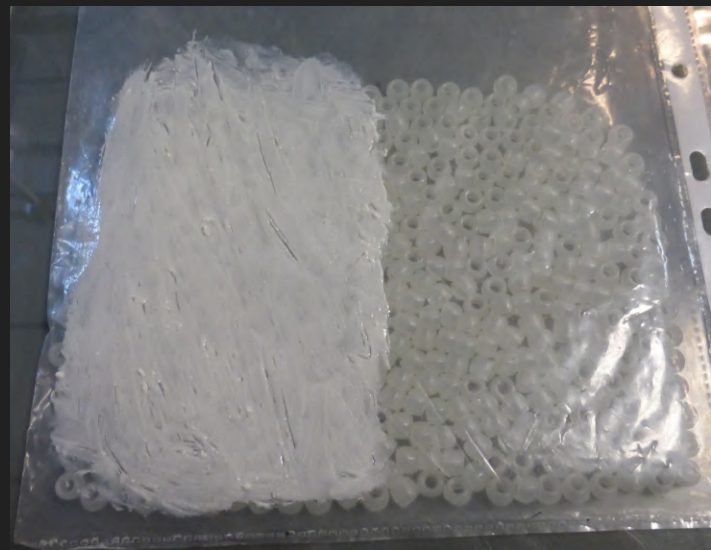
II - Première méthode de mesure du SPF

Peau artificielle : matériau se colorant à la lumière UV : perles UV (jouets pour enfants)

Exposition à l'UV

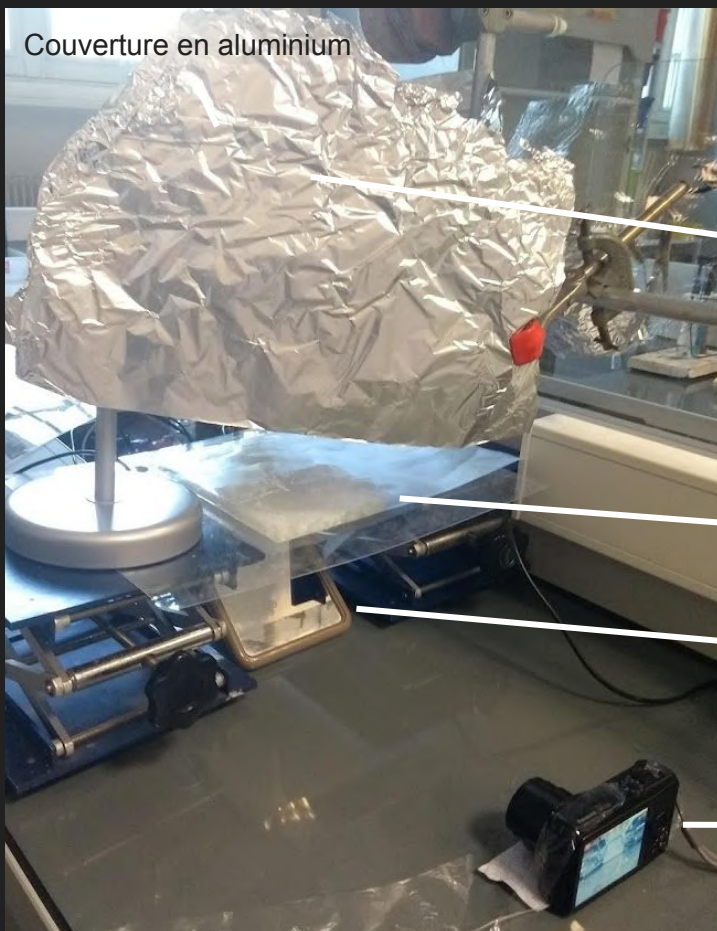
Mesure de la coloration :

SPF : rapport des doses d'UV avant apparition de coloration, avec et sans protection



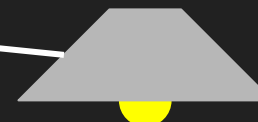
$$SPF = \frac{DOSE_{Protégée}}{DOSE_{non Protégée}} = \frac{t_{Protégée}}{t_{non Protégée}}$$

Montage expérimental



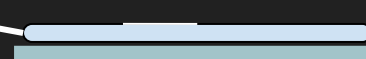
Couverture en aluminium

Lampe



Objectif : obtenir
une image des
perles, sans voir
la crème

Perles



Miroir



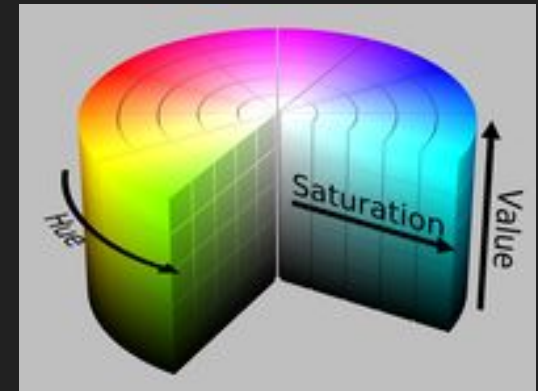
Appareil photo



Traitement des images obtenues

Objectif : mesurer le changement de couleur

Méthode : programme python d'analyse d'image, qui renvoie la **saturation** sur certaines zones définies



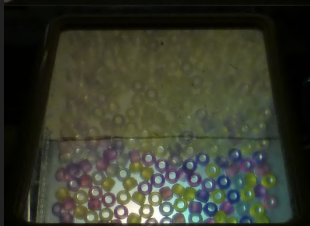
t = 0 s



t = 10 s



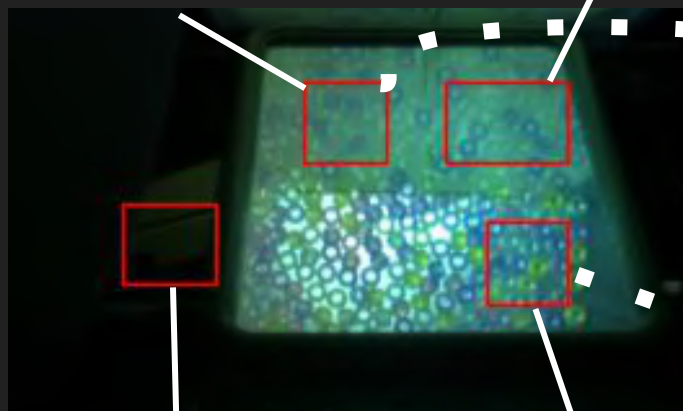
t = 168 s



Zones de mesure :

Zone immergée

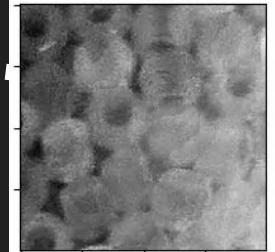
Zone non immergée



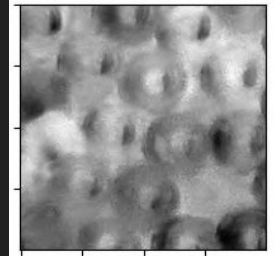
Zone non colorée
de contrôle

Zone non protégée
de contrôle

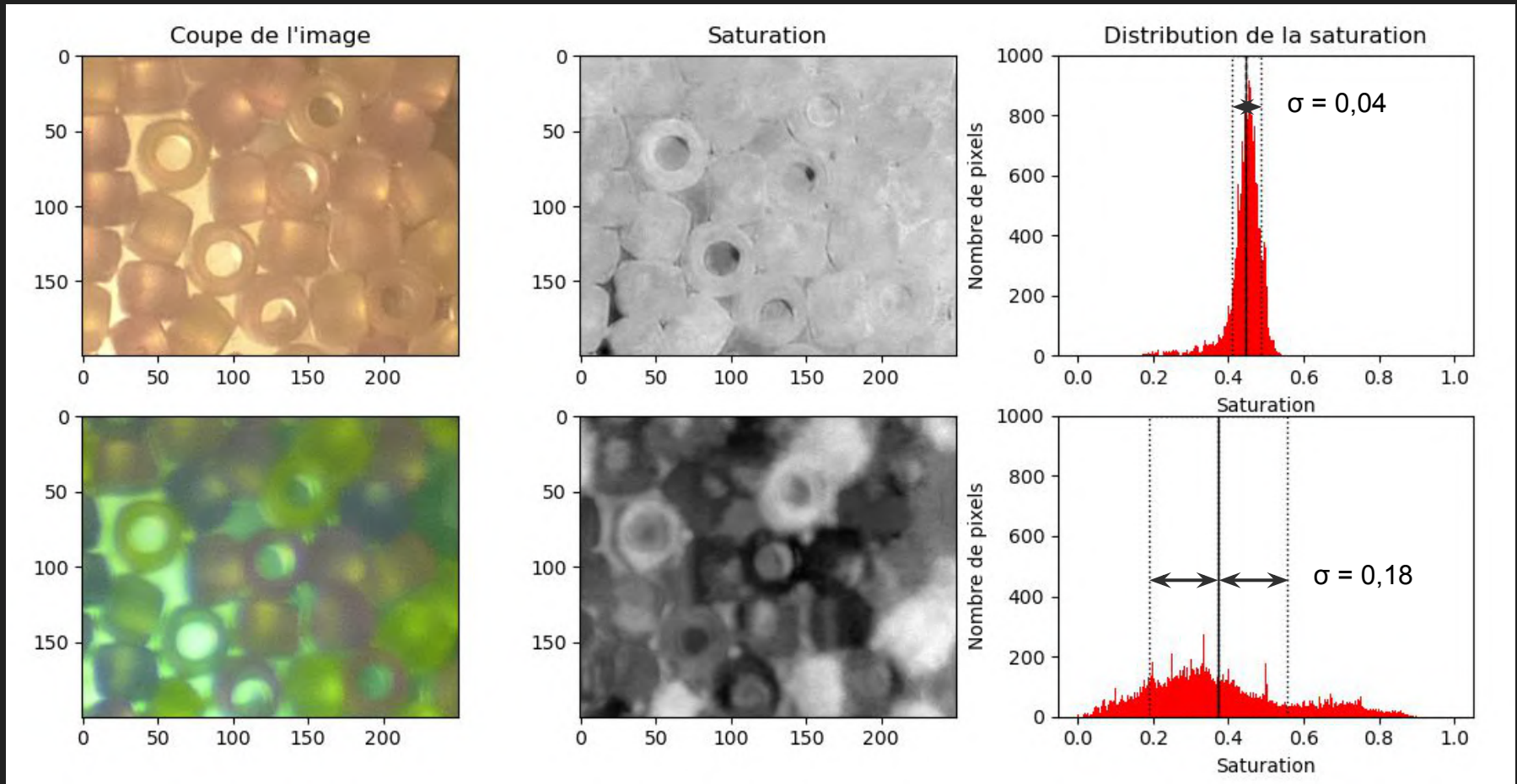
Saturation



0 50 100 150



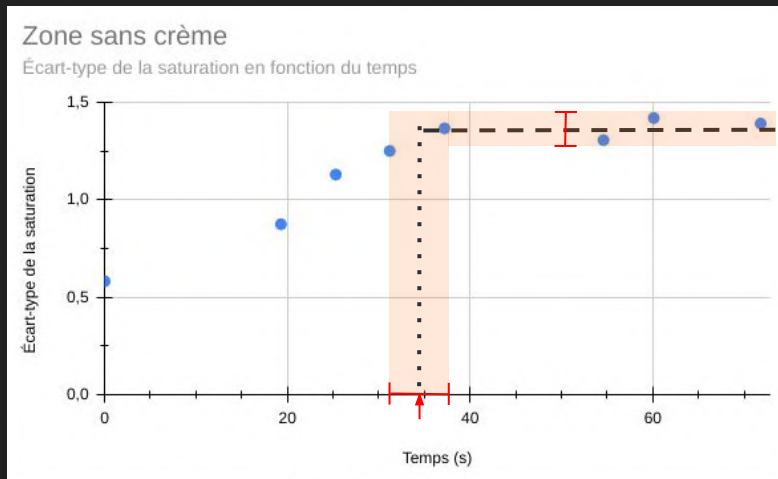
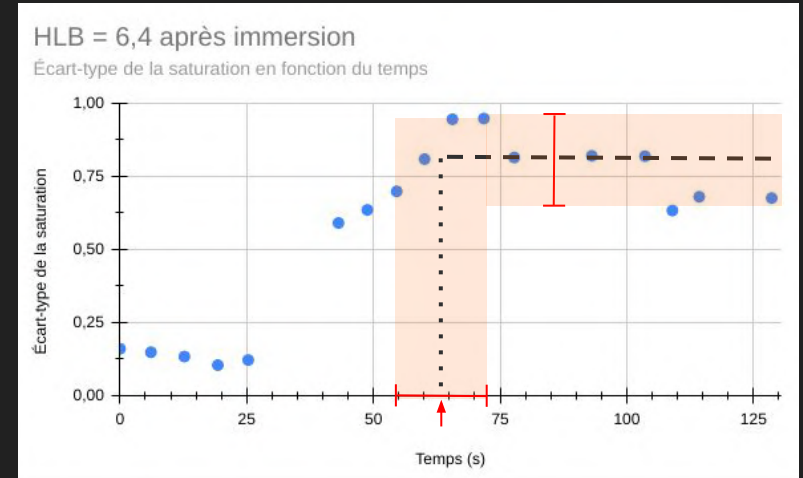
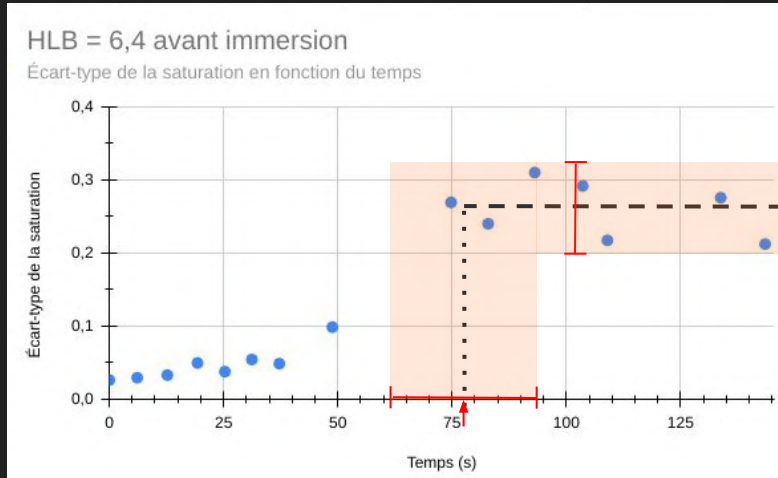
Ajustements



Après correction des blancs, la moyenne des saturation ne reflète pas la coloration des perles

⇒ Mesure de l'écart-type de la distribution de la saturation au cours du temps

Résultats :



Temps t d'apparition de l'érythème :
⇒ saturation atteint son état final

$$SPF = \frac{DOSE_{Protégée}}{DOSE_{non Protégée}} = \frac{t_{Protégée}}{t_{non Protégée}}$$

$$SPF_{avant imm} = 2,2 \pm 0,5$$

$$SPF_{après imm} = 1,8 \pm 0,4$$

$$t_{sans crème} = (35 \pm 5) s$$

$$t_{avant imm} = (76 \pm 15) s$$

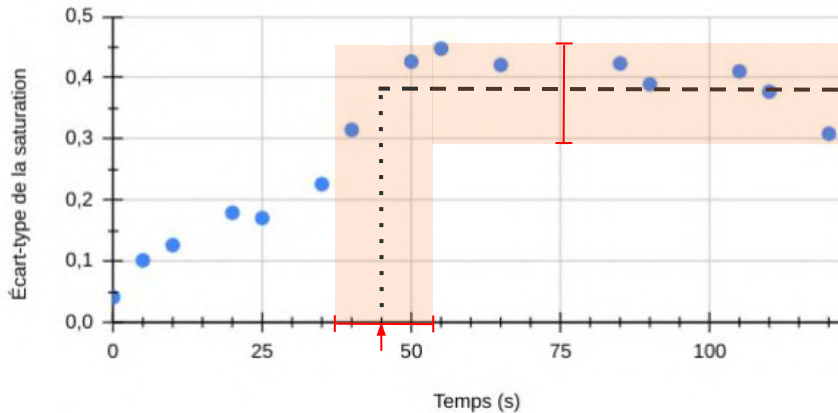
$$t_{après imm} = (63 \pm 9) s$$

$$Rémanence = \frac{SPF_{après imm} - 1}{SPF_{avant imm} - 1} = (68 \pm 22) \%$$

Résultats :

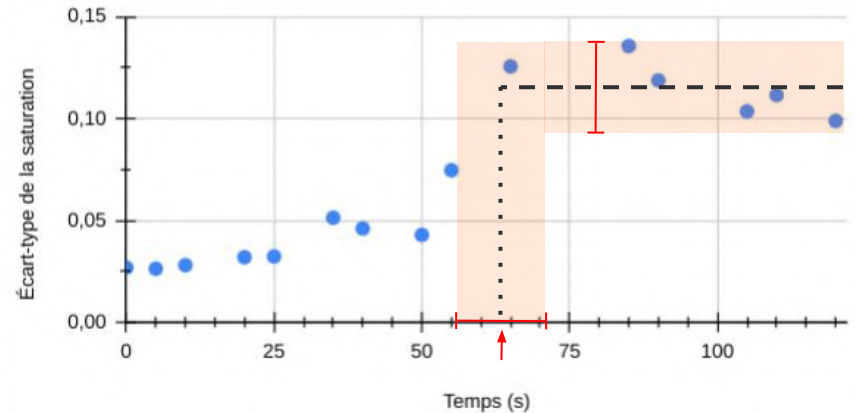
Zone sans crème

Écart-type de la saturation en fonction du temps



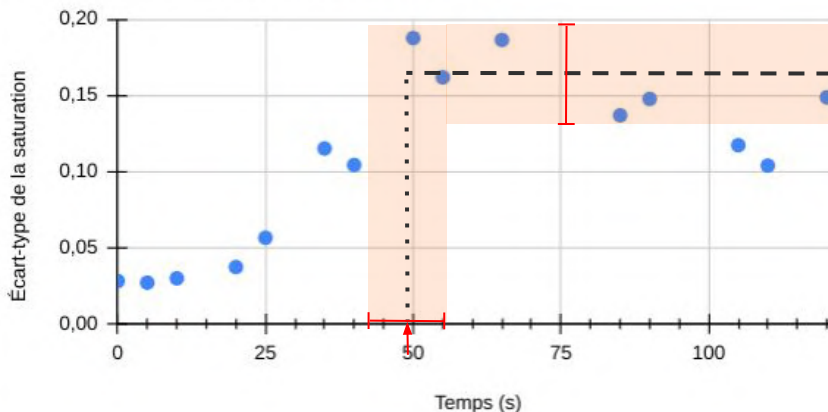
HLB = 11,9 avant immersion

Écart-type de la saturation en fonction du temps



HLB = 11,9 après immersion

Écart-type de la saturation en fonction du temps



$$\begin{aligned}
 t_{\text{sans}} &= (45 \pm 8) \text{ s} \\
 t_{\text{avant}} &= (63 \pm 7) \text{ s} \\
 t_{\text{après}} &= (49 \pm 6) \text{ s}
 \end{aligned}
 \Rightarrow
 \begin{aligned}
 \text{SPF}_{\text{avant imm}} &= 1,3 \pm 0,3 \\
 \text{SPF}_{\text{après imm}} &= 1,1 \pm 0,2
 \end{aligned}$$

Rémanence = $(26 \pm 8) \%$
 \Rightarrow Décroissance avec le HLB

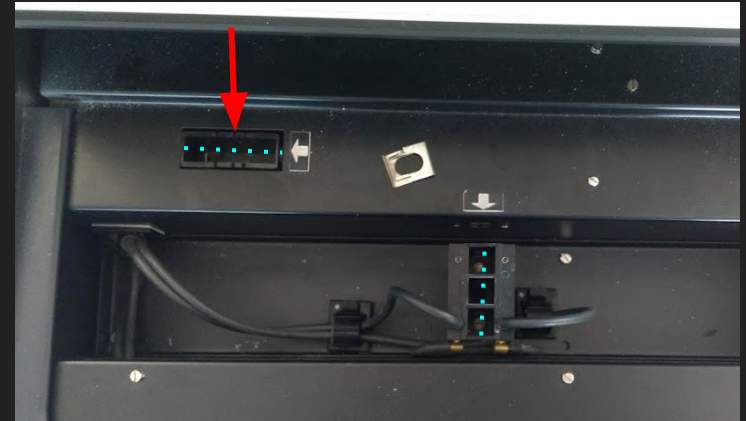
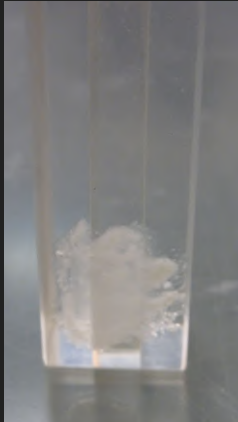
Très mauvaise précision, grande
 variabilité des résultats

III - Seconde méthode de mesure du SPF

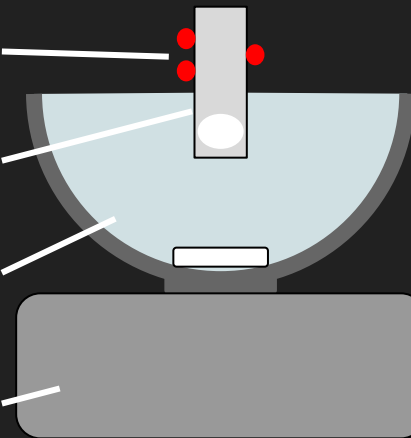
- Détermination du SPF *in vitro* :

Application de crème sur la surface d'une cuve de spectrophotométrie UV

Placée dans le faisceau de référence du spectrophotomètre



Pince 3 doigts
Cuve de spectrophotométrie
Bain d'eau
Agitateur magnétique



Résistance à l'eau :

Immersion de la cuve dans 2 bains de 20 minutes, sous agitation constante

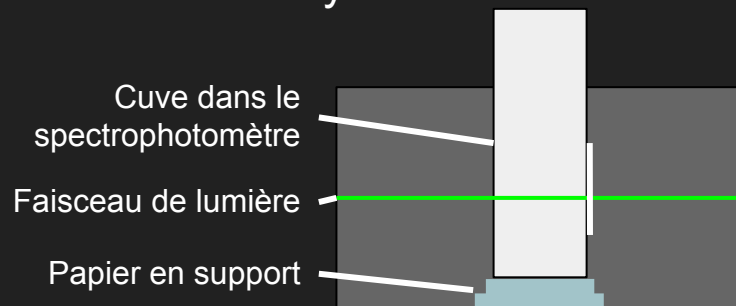
Calcul du SPF :

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

Affinement du protocole :

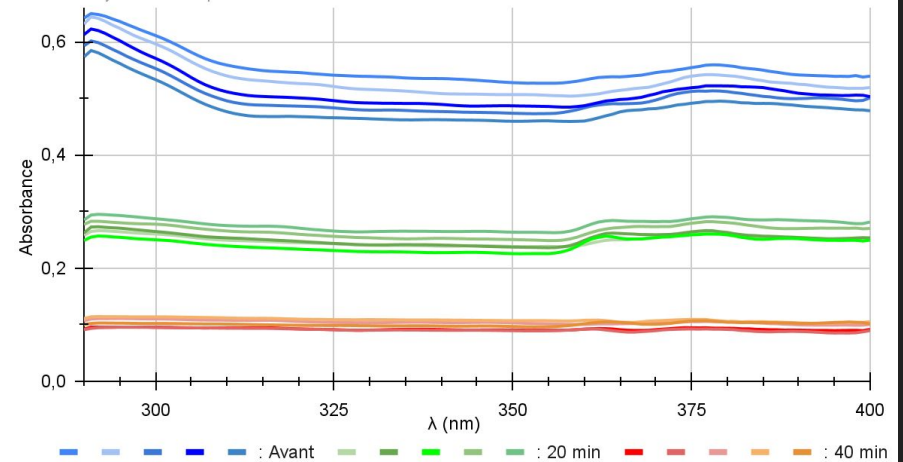
Spectre variable en fonction de l'endroit visé (étalement peu homogène)

⇒ plusieurs mesures, à différentes hauteurs → Moyenne



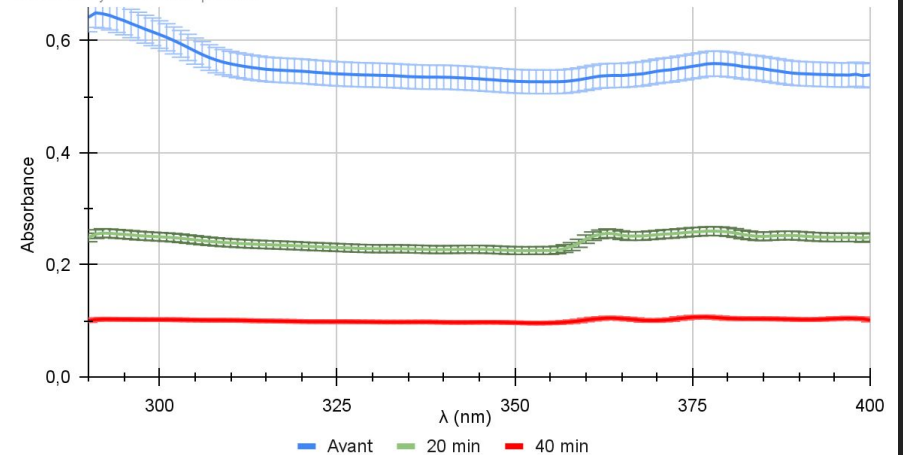
Évolution du spectre avec le temps d'immersion

Avant moyenne des points

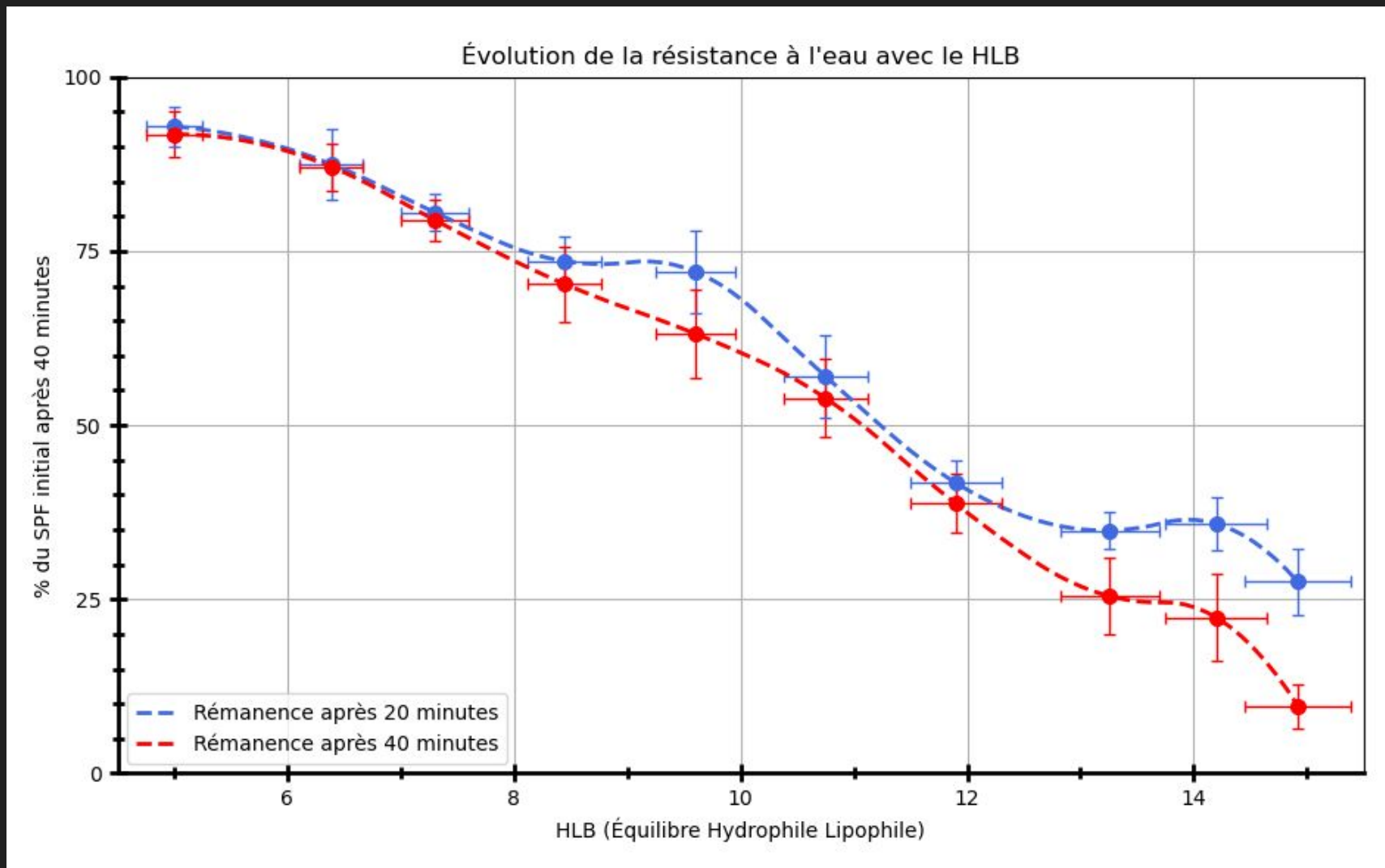


Évolution du spectre avec le temps d'immersion

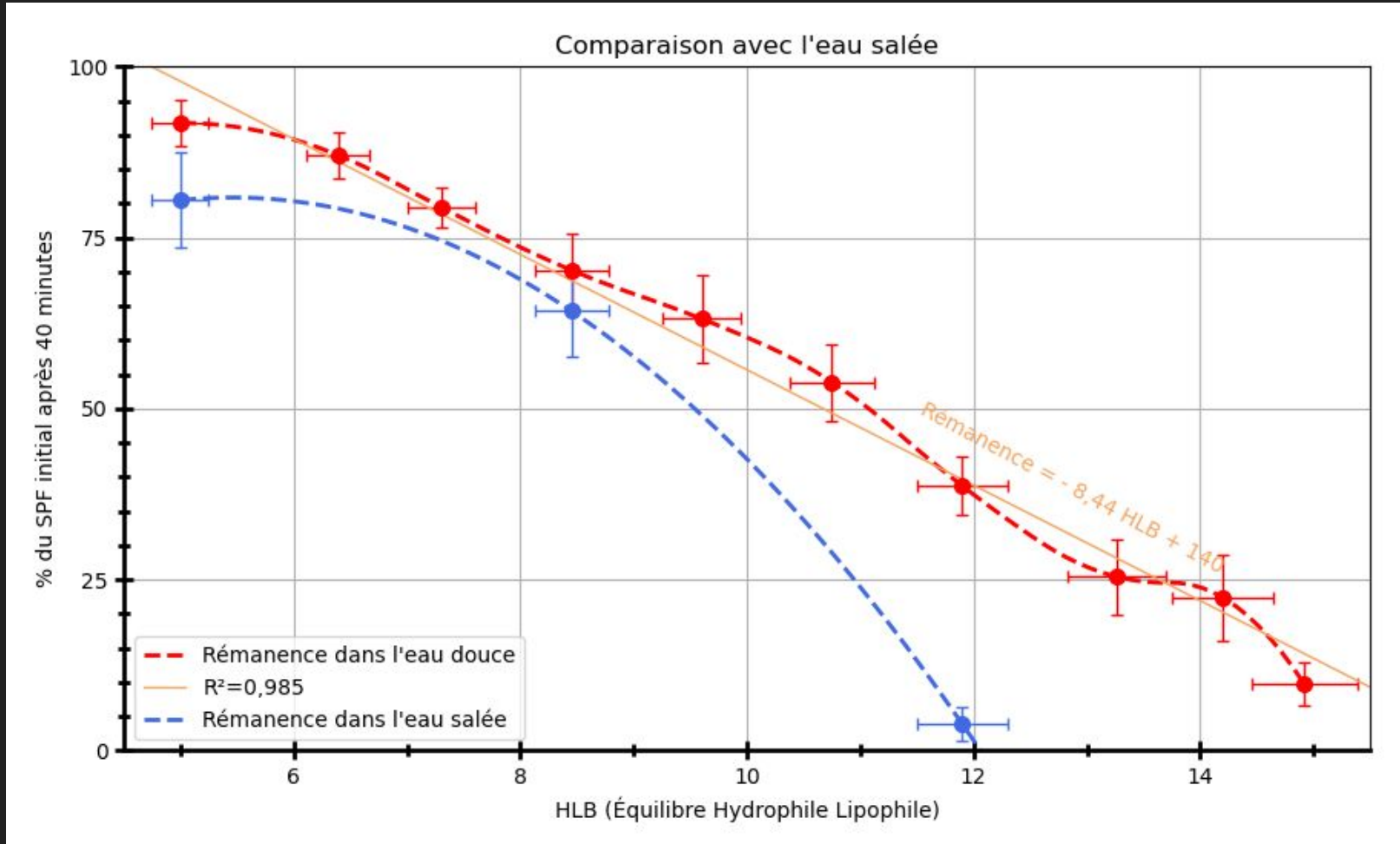
Avec moyenne des points



Résultats :



Comparaison avec de l'eau de mer : Rémanence plus faible

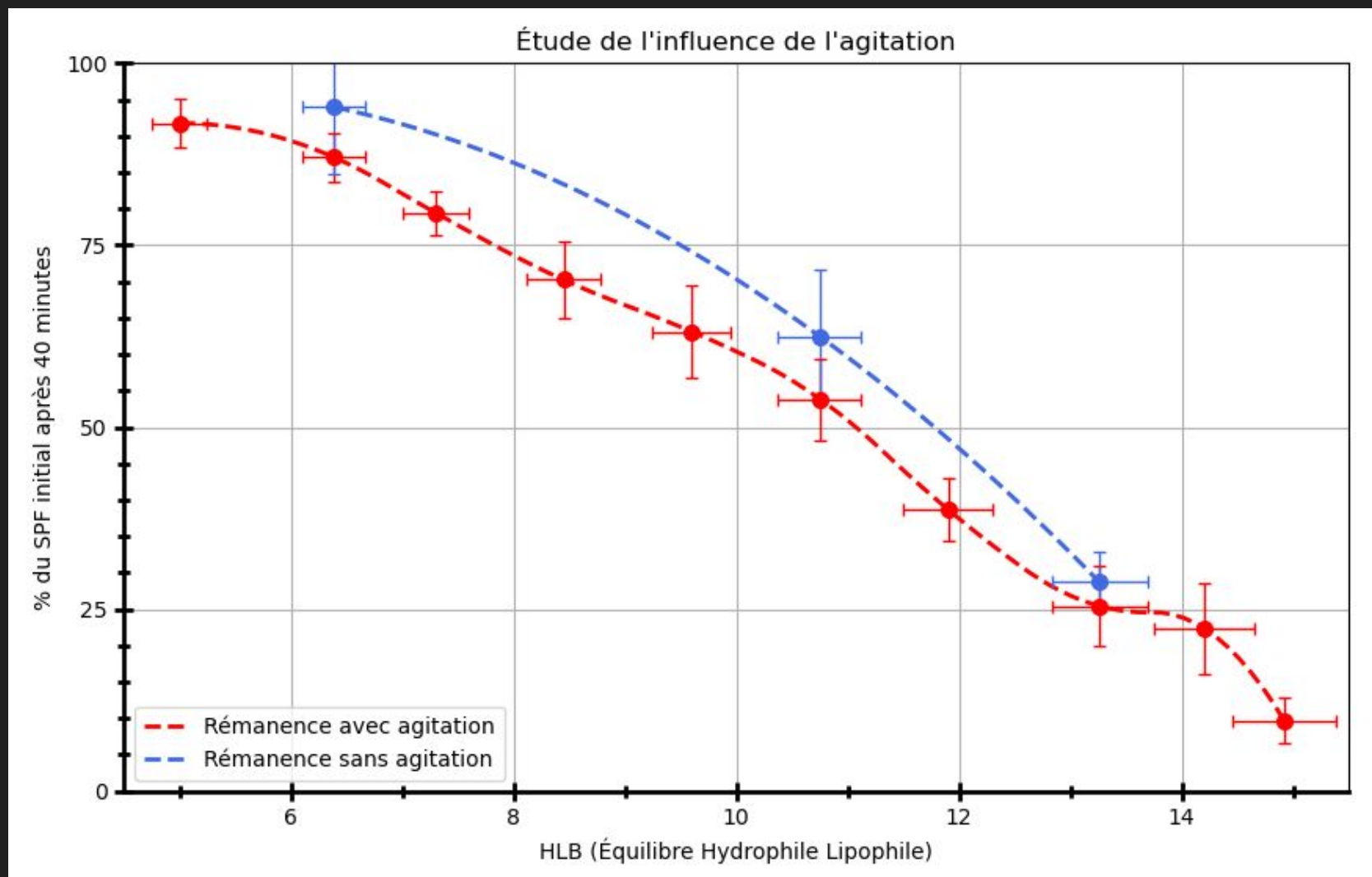


Label Résistant à l'eau ⇔ perte de 50% maximum : HLB < 10,7

Label Très résistant à l'eau ⇔ perte de 75% maximum : HLB < 7,7

Dans l'eau salée : Résistant : HLB < 9,5 Très résistant : HLB < 7,2

Influence de l'agitation



Conclusion générale

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

Candidat 28836

- Rémanence dans l'eau influencée par le HLB : $HLB < 10,7$ nécessaire
Perte de 40 % en eau salée
Gain de 10 % sans agitation

- Possibilité de caractérisation du SPF et de la rémanence dans l'eau *in vitro*

Candidat camarade

- Dégradation en milieu aqueux usé possible pour les filtres organiques usuels Efficacité encore trop faible des filtres éco-responsables

- Dégradation des produits augmentée par la pollution des eaux marines et température



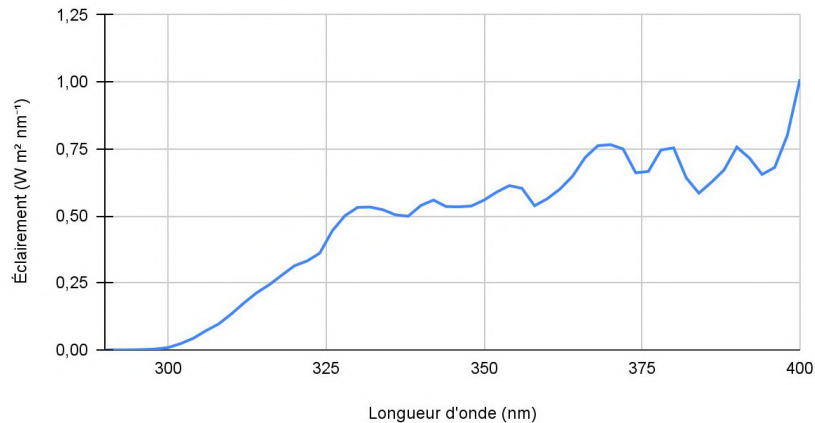
Merci

de votre attention

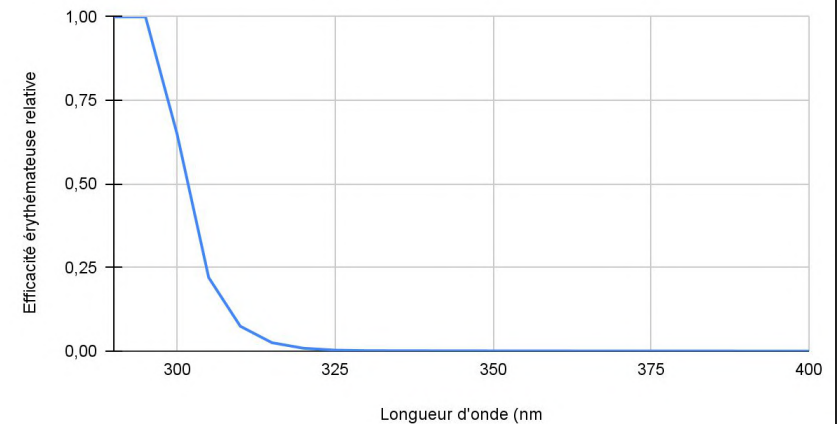
Annexe : calcul du SPF

- T_λ transmittance pour cette longueur d'onde
- S_λ éclairement énergétique spectral solaire
- E_λ efficacité érythémateuse relative
- Δ_λ intervalle de longueur d'onde en nm (= 1 nm)

Éclairement énergétique spectral solaire (Albuquerque)



Efficacité érythémateuse relative



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

Données : norme européenne homologuée
NF EN 13758-1+A1, Avril 2007, Afnor

<https://smt-lab.com/PDF/NF%20EN%2013758-1%2004-2007.pdf>

Annexe : calcul d'incertitudes

Incertitude pour la rémanence :

Absorbance : incertitudes de type A : calcul de l'écart-type des mesures σ_{n-1}

$$\sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n A_i - \bar{A}}$$
$$U(Abs) = 2,776 \times \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{5}}$$

t = 2,776 : coefficient de Student pour N = 5

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

$$U(T_\lambda) = \ln(10) T_\lambda U(A_\lambda)$$

L'incertitude relative du SPF (on néglige l'incertitude sur les valeurs tabulées, de l'ordre de 10^{-3}) est donc :

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

Par propagation d'incertitudes :

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

Recettes et calculs de HLB :

<https://docs.google.com/spreadsheets/d/1B5vH4mAHqiNCgDBov9OS6Fk-GNygzeiNSID-w8T1C Gg/edit?usp=sharing>

Annexe : 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=',')
```