



Les matériaux de la cosmétique caractérisés par MEB

Philippe Hallégot

"Un produit cosmétique est une « substance ou un mélange destiné à être mis en contact avec les parties superficielles du corps humain en vue de les nettoyer, de les parfumer, d'en modifier l'aspect, de les protéger, de les maintenir en bon état ou de corriger les odeurs corporelles".

code de la santé publique
(article L.5131-1)



Importance sociale : des produits essentiels pour l'estime de soi et le rapport aux autres



Soin du cheveu, de la peau, maquillage, parfum, hygiène dentaire

La cosmétique c'est de la science

La cosmétique c'est de l'innovation

Ceux sont des milliers de brevets par an

Microscopie Electronique à Balayage et cosmétique

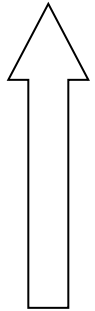
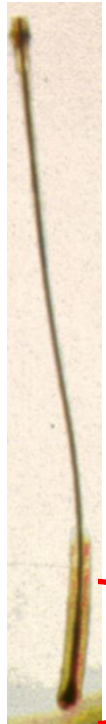
- Substrats : cheveu, peau
- Ingrédients qui constituent les produits
- Les produits

La caractérisation des substrats : le cheveu

Pousse du cheveu

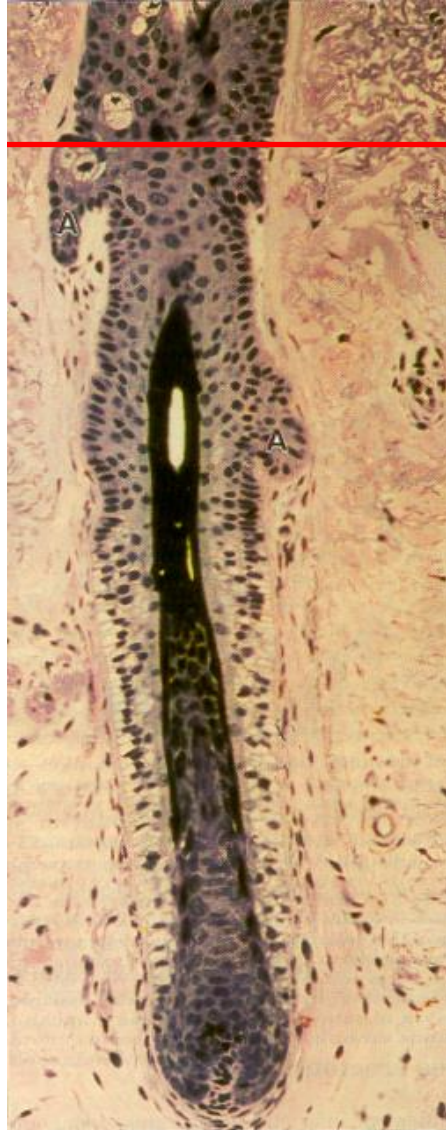
0.3 à 0.5 mm par jour

Croissance (stade anagène) : 3 à 6 ans



Sens de pousse

racine
= follicule pileux

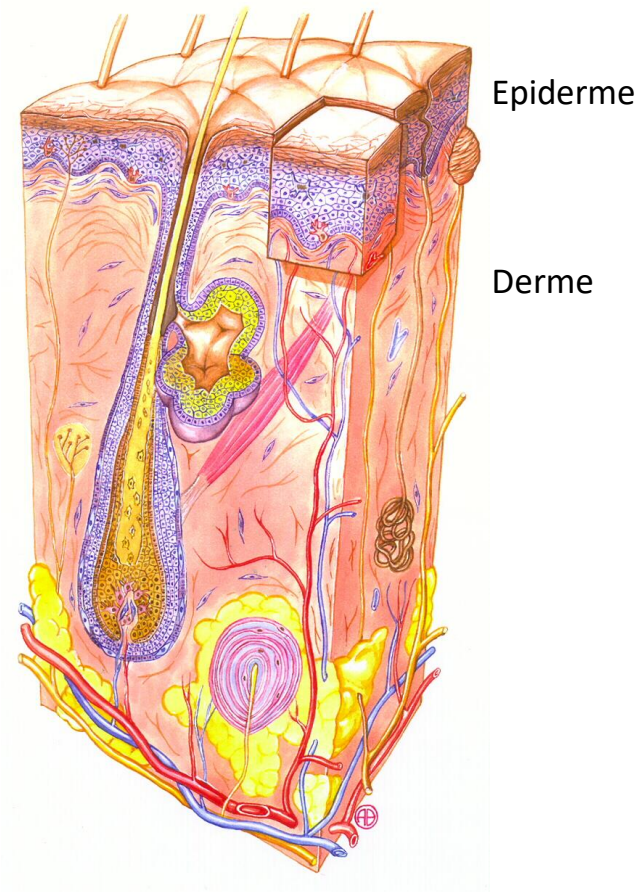


Stade mature

À 4mm de profondeur
dans le cuir chevelu

100µm

GNMEBA décembre 2024



Quelques chiffres

100 000 à 150 000 cheveux par individu
(200 à 300 cheveux par centimètre carré)

16 km de cheveu par an

Surface d'une chevelure : 6 m² pour une longueur de cheveux de 20 cm

Perte de 50 à 100 cheveux par jour

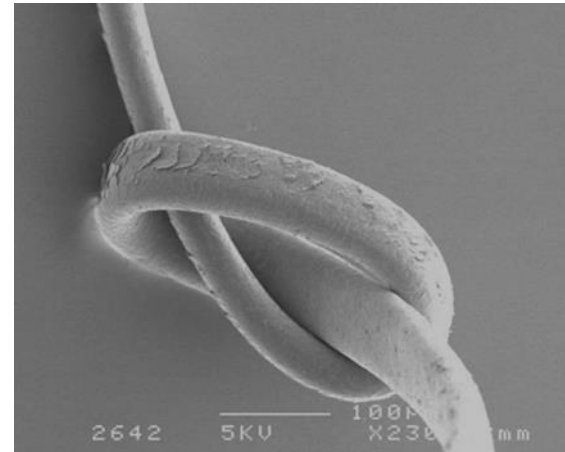
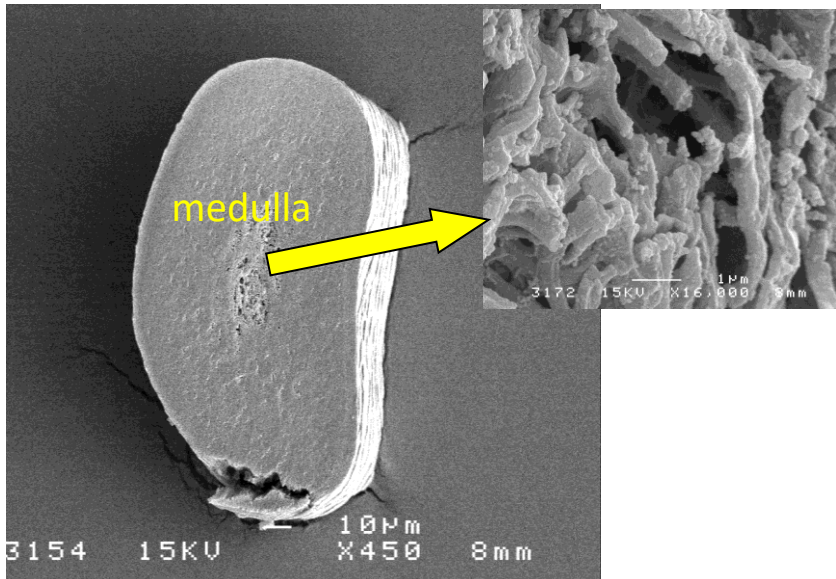
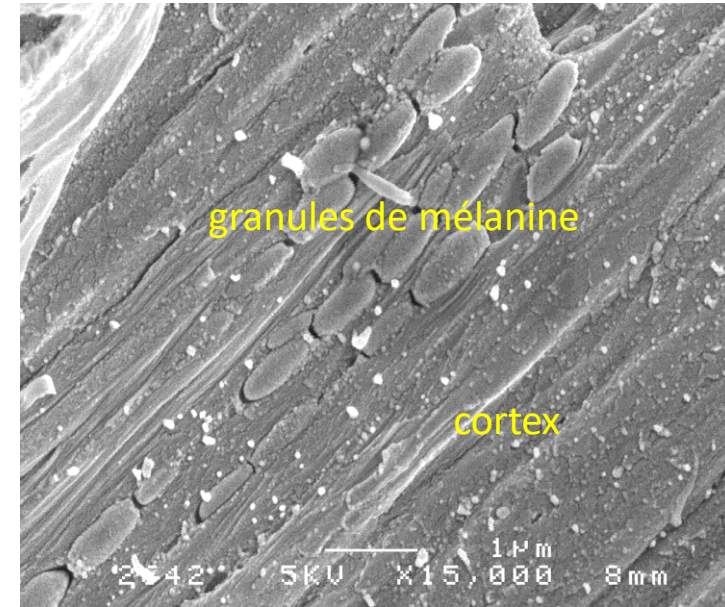
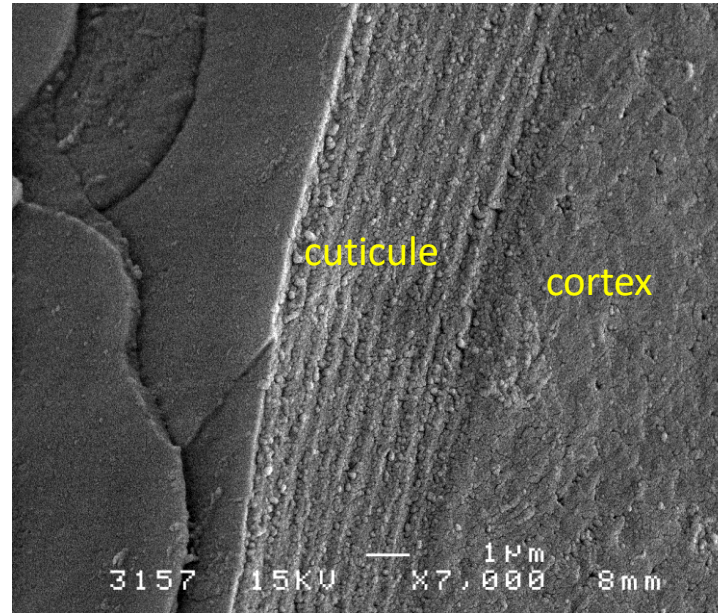
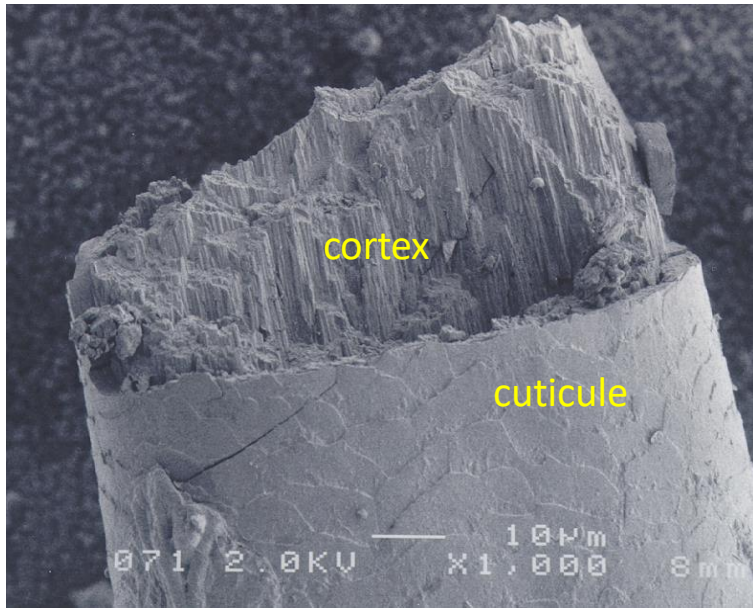
Pas de cycles pilaires synchrones

Résistance de 100 grammes par cheveu: 10 à 15 tonnes par chevelure

Elongation jusqu'à 50%

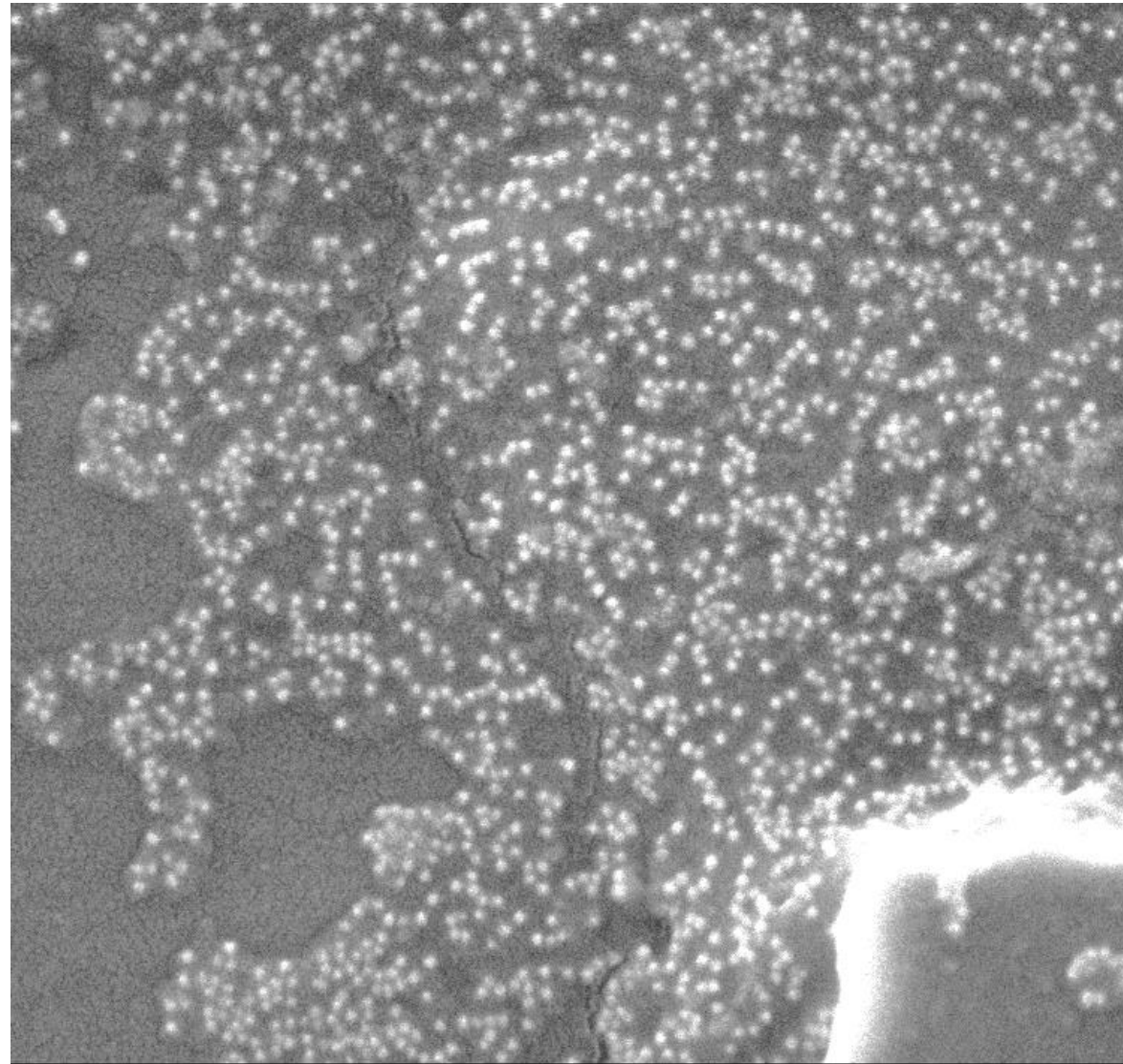
Prise en eau 30% en poids : gonflement

Le cheveu observé au MEB



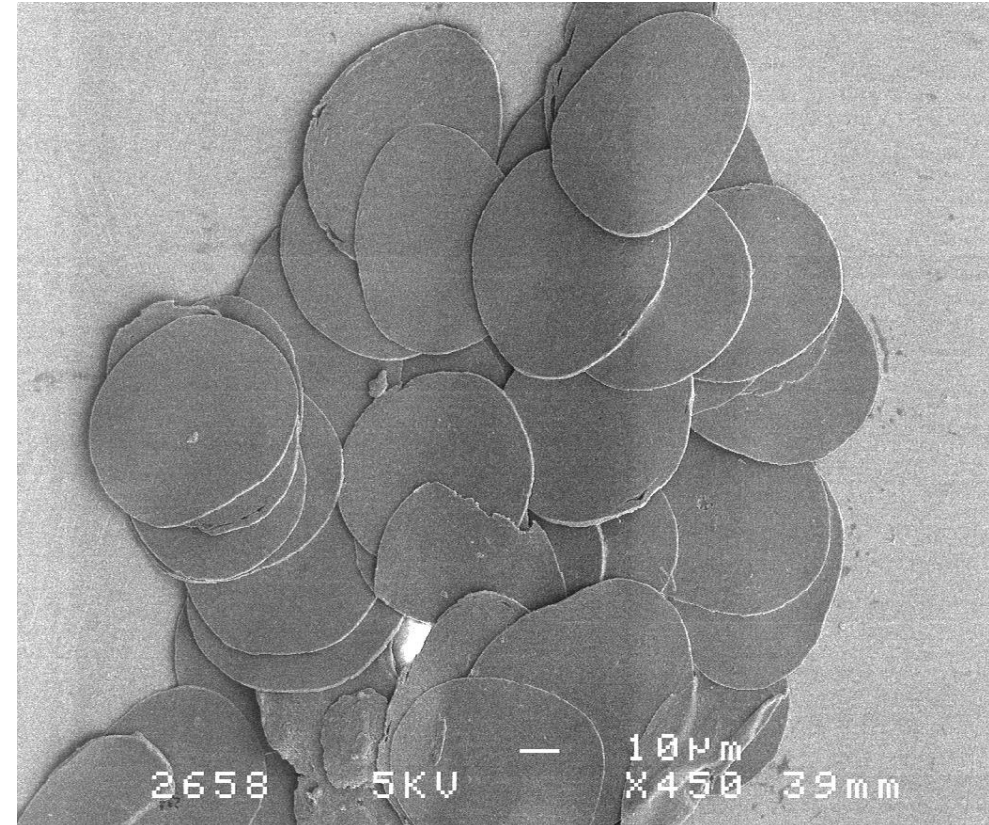
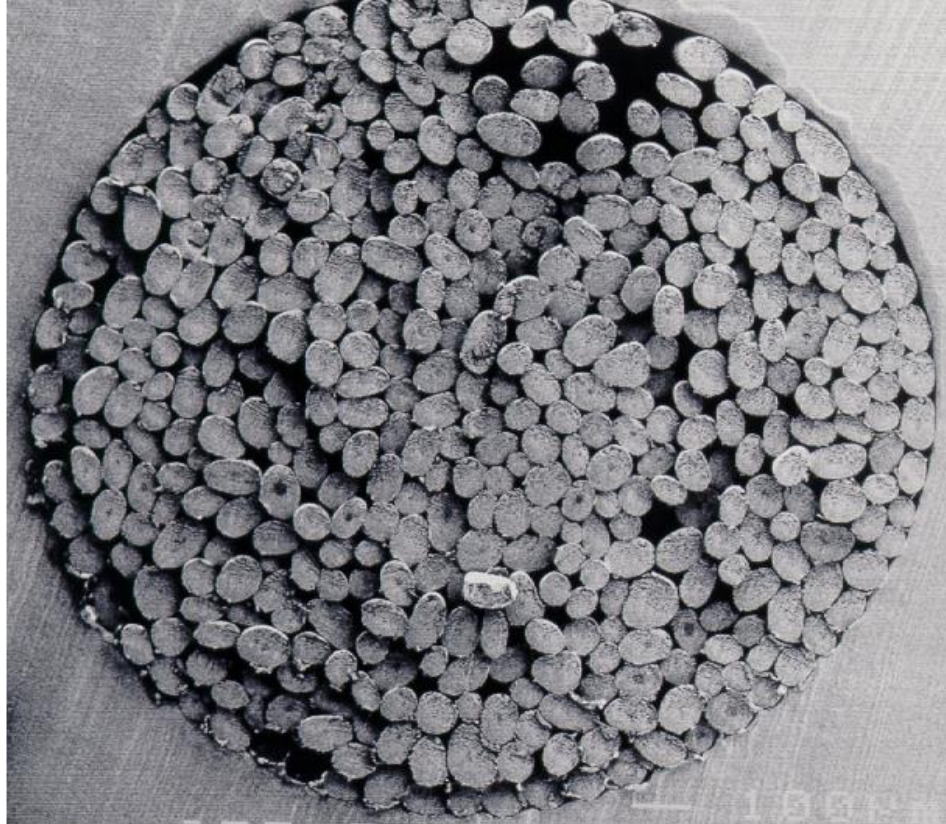
Des propriétés
mécaniques
exceptionnelles

Dépôt d'actif sur cheveu

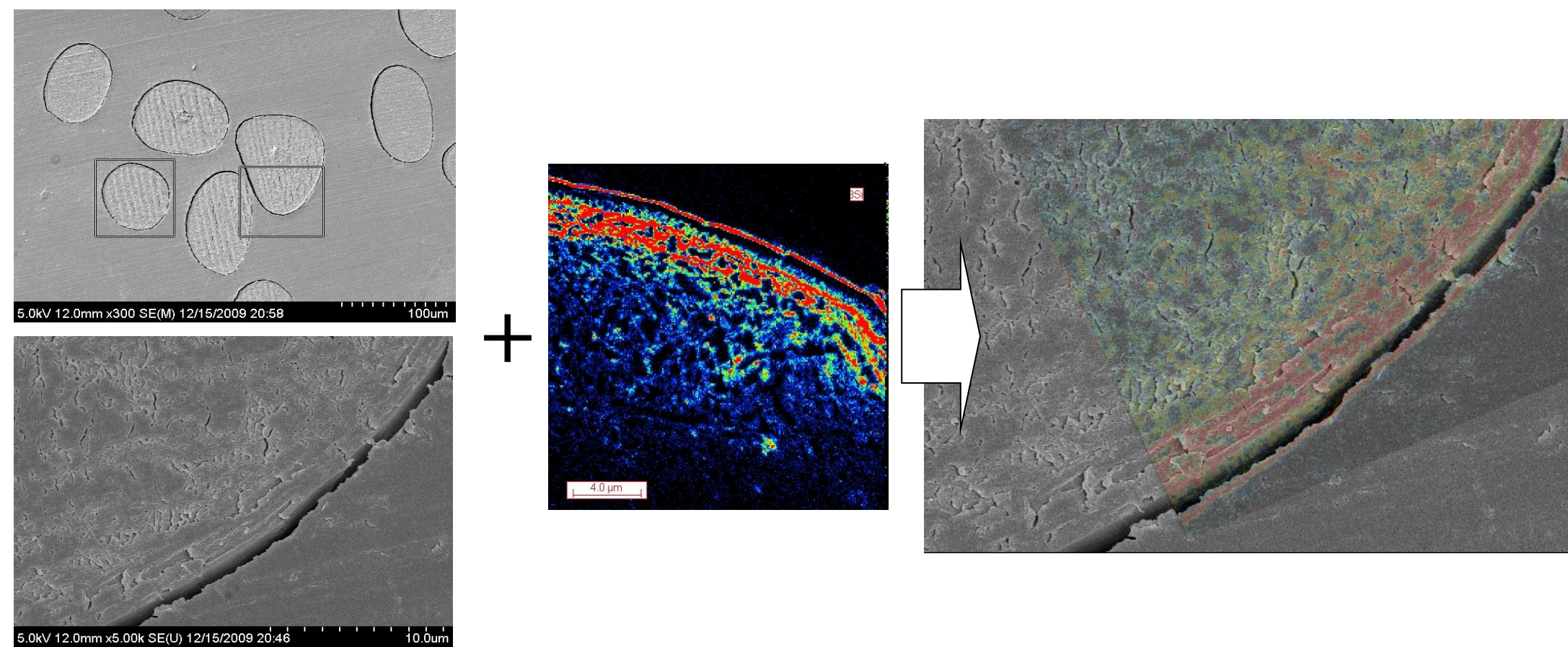


200nm

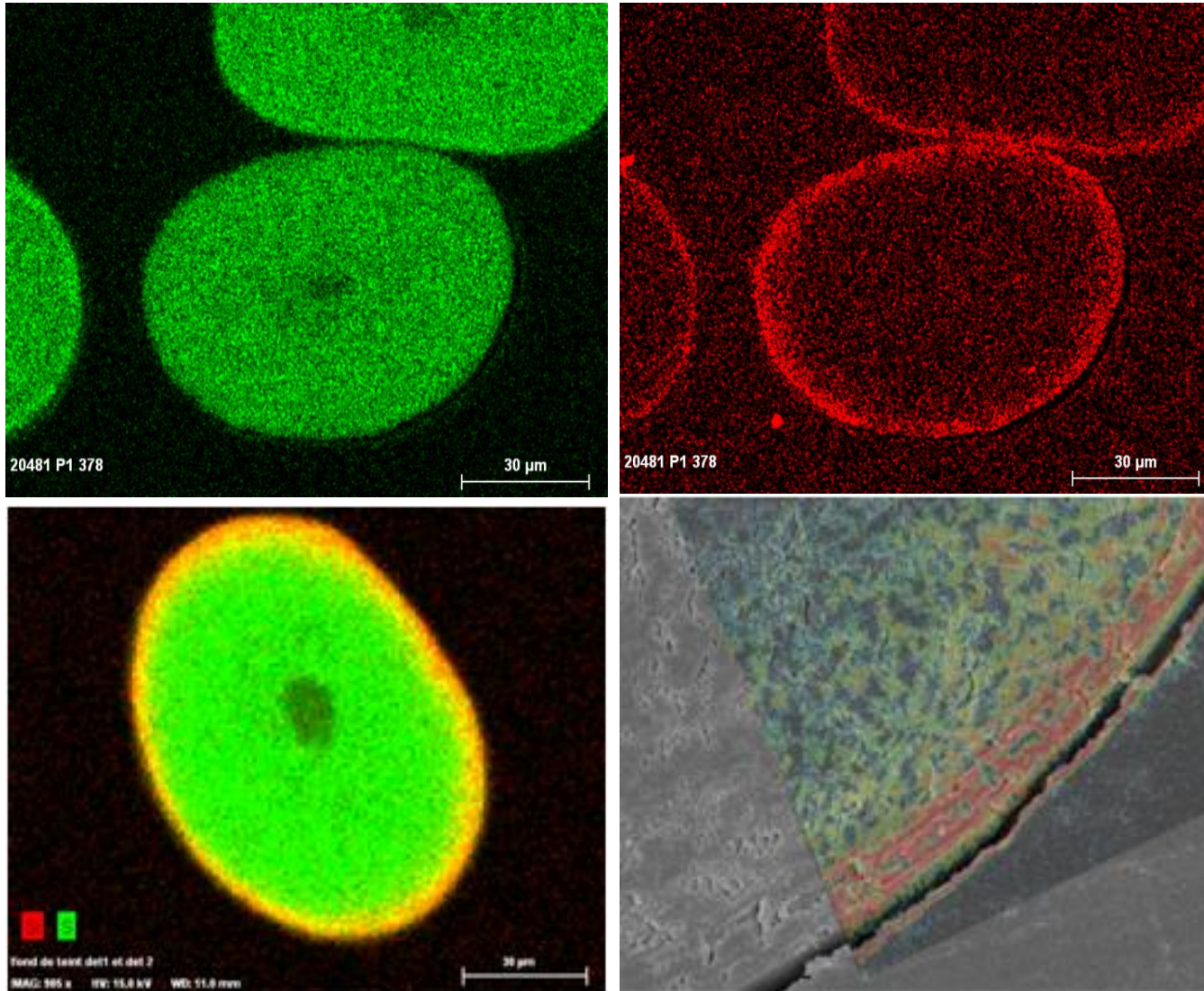
Coupe sans inclusion



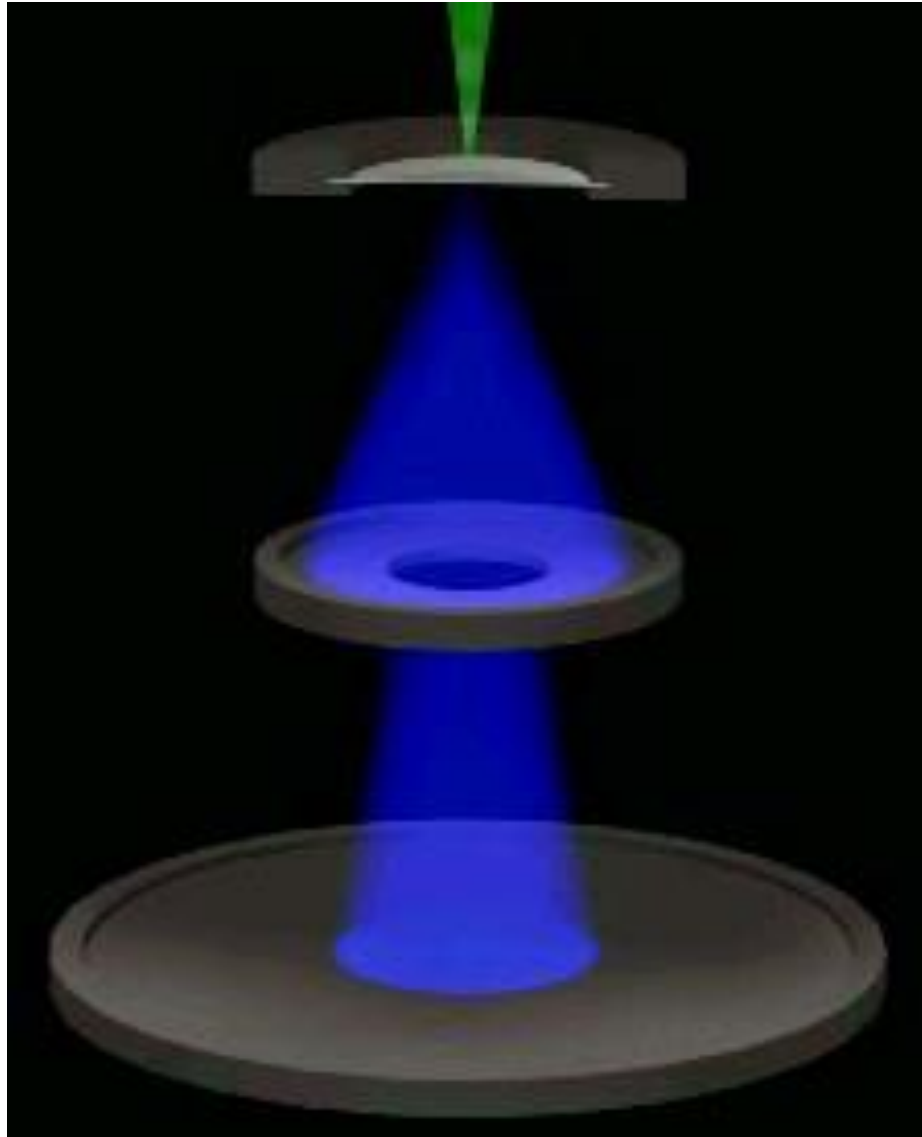
Microanalyse corrélative MEB/NanoSIMS



Microanalyse corrélative EDS/MEB/NanoSIMS



Le cheveu observé par STEM

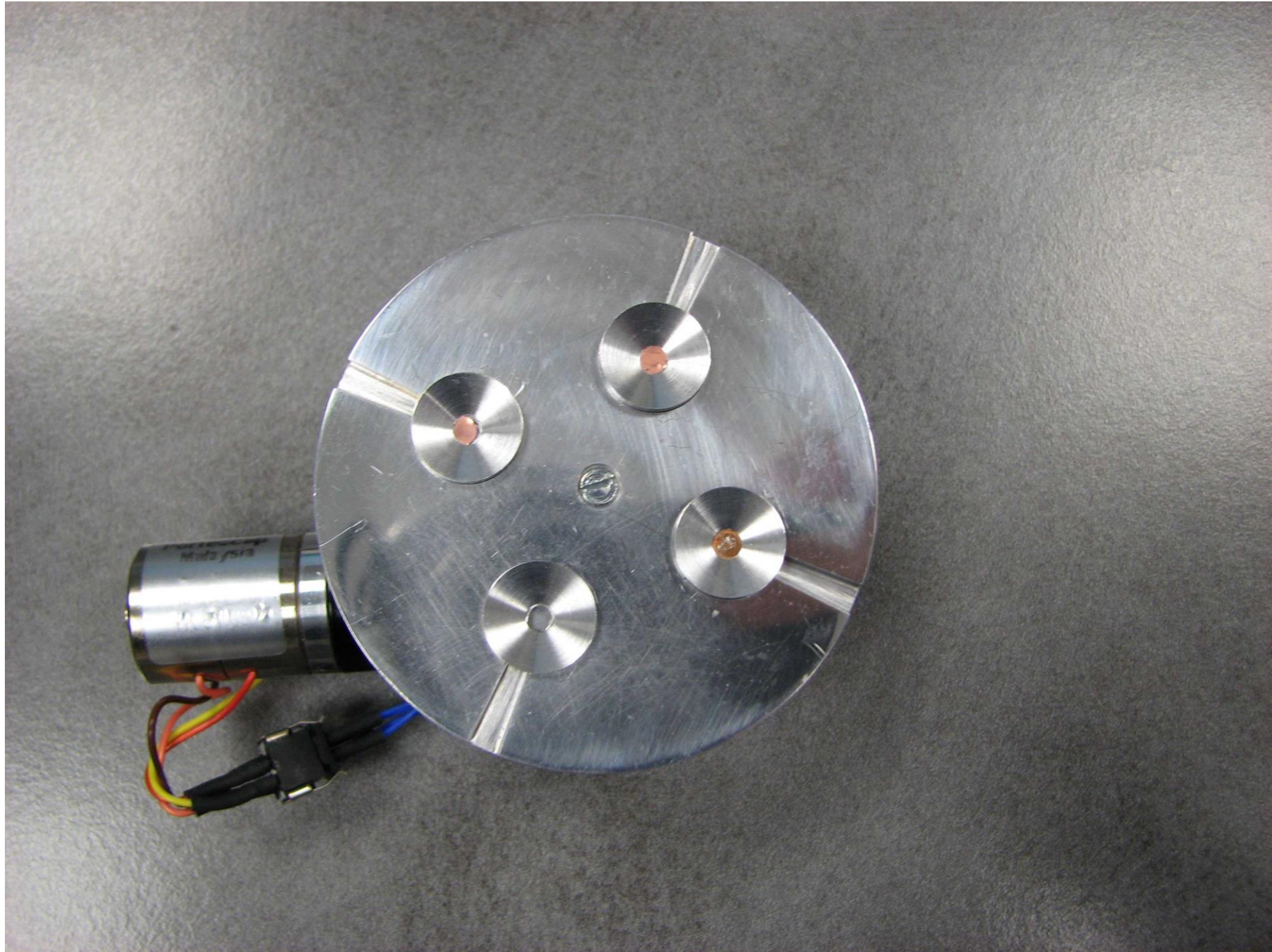


Echantillon

Détecteur du faisceau diffusé
(périphérique)

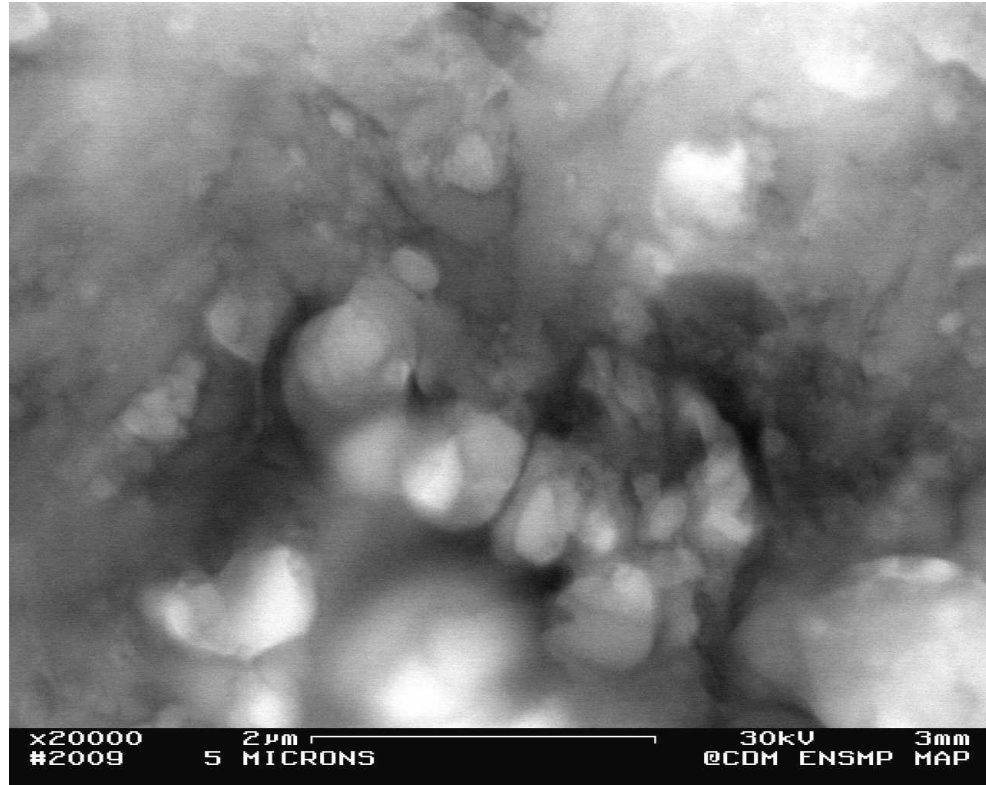
Détecteur du faisceau direct (axial)

Le détecteur STEM

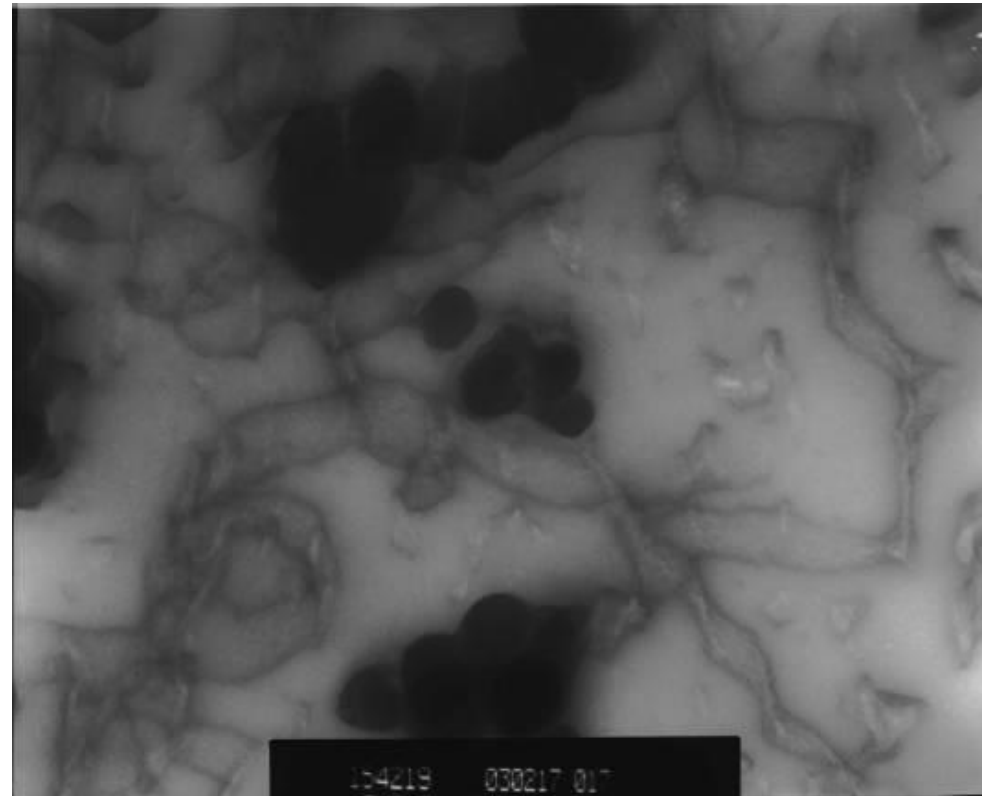


STEM vs UHVTEM

Épaisseur de coupe : 5 microns

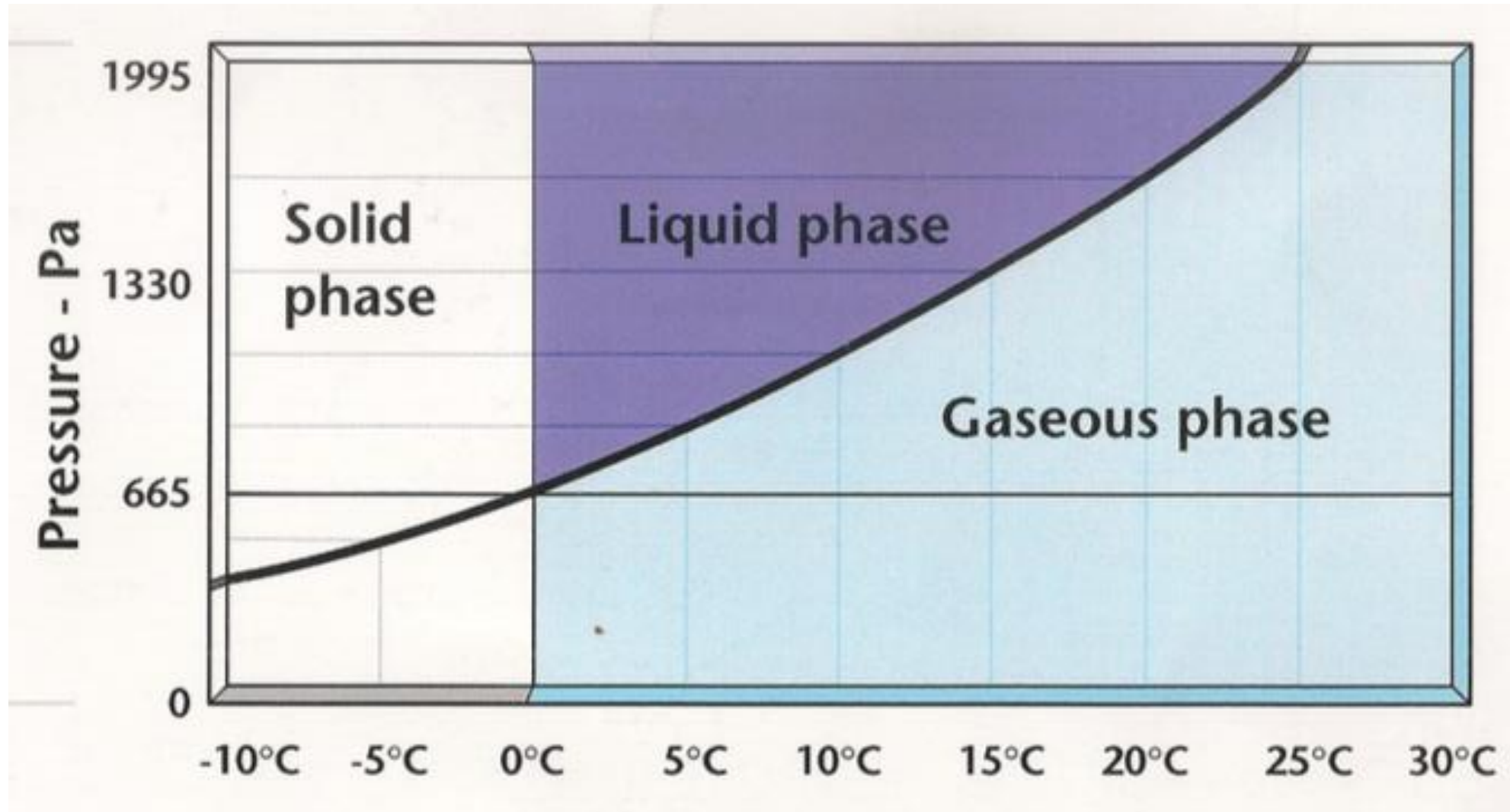


MEB-STEM 30 kV DF



UHVTEM 3MV
Osaka Univ.

Le cheveu observé dans un ESEM



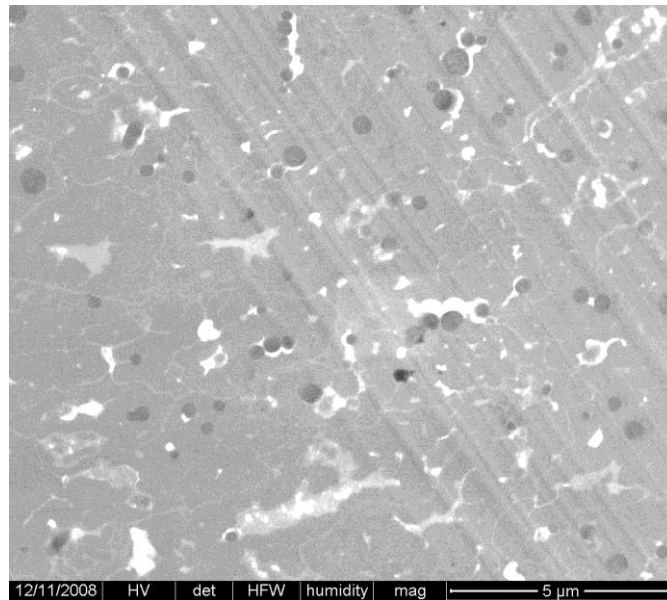
Le cheveu observé dans un ESEM

ESEM Vapor Pressure (Pa) Chart Temperature (°C) vs. % Relative Humidity																											
°C	% RELATIVE HUMIDITY																										
	100	95	90	85	80	75	70	65	60	55	50	45	40	35	30	27.5	25	22.5	20	17.5	15	12.5	10	7.5	5	2.5	0
	Vapor Pressure in Pascal																										
0	612	572	545	519	479	452	426	399	359	333	306	266	239	213	186	173	146	133	120	106	93	80	67	40	27	13	0
1	652	625	585	559	519	492	452	426	386	359	319	293	266	226	200	173	160	146	133	120	93	80	67	53	27	13	0
2	705	665	625	599	559	532	492	452	426	386	346	319	279	239	213	186	173	160	146	120	106	93	67	53	40	13	0
3	758	718	678	638	599	559	532	492	452	412	372	333	306	266	226	213	186	173	146	133	106	93	80	53	40	13	0
4	811	771	732	692	652	612	572	519	479	439	399	359	319	279	239	226	200	186	160	146	120	106	80	67	40	27	0
5	865	825	785	732	692	652	612	559	519	479	439	386	346	306	266	239	213	200	173	146	133	106	93	67	40	27	0
6	931	878	838	785	745	692	652	599	559	505	466	412	372	319	279	253	226	213	186	160	133	120	93	67	40	27	0
7	998	944	891	851	798	745	692	652	599	545	492	452	399	346	293	279	253	226	200	173	146	120	93	80	53	27	0
8	1064	1011	958	904	851	798	745	692	638	585	532	479	426	372	319	293	266	239	213	186	160	133	106	80	53	27	0
9	1144	1091	1024	971	918	851	798	745	692	625	572	519	452	399	346	319	279	253	226	200	173	146	120	80	53	27	0
10	1224	1157	1104	1037	971	918	851	798	732	678	612	545	492	426	372	333	306	279	239	213	186	146	120	93	67	27	0
11	1303	1237	1170	1104	1051	984	918	851	785	718	652	585	519	452	386	359	333	293	266	226	200	160	133	93	67	27	0
12	1397	1330	1250	1184	1117	1051	971	904	838	771	692	625	559	492	412	386	354	319	279	239	213	173	133	106	67	40	0
13	1490	1410	1343	1264	1197	1117	1037	971	891	825	745	665	599	519	452	412	372	333	293	266	226	186	146	106	80	40	0
14	1596	1516	1436	1357	1277	1197	1117	1037	958	878	798	718	638	559	479	439	399	359	319	279	239	200	160	120	80	40	0
15	1702	1609	1530	1436	1357	1277	1184	1104	1024	931	851	758	678	599	505	466	426	386	346	293	253	213	173	133	80	40	0
16	1809	1716	1623	1543	1450	1357	1264	1170	1091	998	904	811	718	638	545	492	452	412	359	319	266	226	186	133	93	40	0
17	1929	1835	1742	1636	1543	1450	1357	1250	1157	1064	971	865	771	678	585	532	479	439	386	333	293	239	200	146	93	53	0
18	2048	1955	1849	1742	1649	1543	1436	1330	1237	1131	1024	931	825	718	612	559	519	466	412	359	306	253	200	160	106	53	0
19	2181	2075	1968	1862	1756	1636	1530	1423	1317	1197	1091	984	878	771	652	599	545	492	439	386	333	279	213	160	106	53	0
20	2328	2208	2101	1982	1862	1742	1636	1516	1397	1277	1170	1051	931	811	705	638	585	519	466	412	346	293	239	173	120	53	0
21	2474	2354	2234	2101	1982	1862	1729	1609	1490	1357	1237	1117	984	865	745	678	625	559	492	439	372	306	253	186	120	67	0
22	2633	2500	2367	2234	2101	1968	1849	1716	1583	1450	1317	1184	1051	918	785	718	652	599	532	466	399	333	266	200	133	67	0
23	2793	2660	2514	2381	2234	2101	1955	1822	1676	1543	1397	1264	1117	984	838	771	705	625	559	492	426	346	279	213	146	67	0
24	2966	2820	2673	2527	2381	2234	2075	1929	1782	1636	1490	1343	1184	1037	891	811	745	665	599	519	452	372	293	226	146	80	0
25	3152	2993	2833	2687	2527	2367	2208	2048	1889	1729	1583	1423	1264	1104	944	865	785	705	625	559	479	399	319	239	160	80	0
26	3352	3179	3019	2846	2673	2514	2341	2181	2008	1835	1676	1503	1343	1170	1011	918	838	758	665	585	505	412	333	253	173	80	0
27	3551	3378	3192	3019	2846	2660	2487	2314	2128	1955	1769	1596	1423	1237	1064	971	891	798	705	625	532	439	359	266	173	93	0
28	3764	3578	3392	3205	3006	2820	2633	2447	2261	2075	1889	1689	1503	1317	1131	1037	944	851	758	665	559	466	372	279	186	93	0
29	3990	3791	3591	3392	3192	2993	2793	2594	2394	2195	1995	1796	1596	1397	1197	1091	998	891	798	692	599	492	399	293	200	93	0
30	4229	4017	3804	3591	3378	3165	2953	2753	2540	2328	2115	1902	1689	1476	1264	1157	1051	958	851	745	638	532	426	319	213	106	0
31	4482	4256	4030	3804	3578	3352	3139	2913	2687	2461	2234	2008	1796	1569	1343	1237	1117	1011	891	785	665	559	452	333	226	106	0
32	4735	4495	4269	4030	3791	3551	3312	3086	2846	2607	2367	2128	1889	1663	1423	1303	1184	1064	944	825	705	599	479	359	239	120	0
33	5014	4761	4509	4256	4017	3764	3511	3259	3006	2753	2500	2261	2008	1756	1503	1383	1250	1131	998	878	758	625	505	372	253	120	0
34	5307	5041	4775	4509	4243	3977	3711	3445	3179	2913	2647	2381	2115	1862	1596	1463	1330	1197	1064	931	798	665	532	399	266	133	0
35	5599	5320	5041	4761	4482	4203	3924	3644	3365	3086	2806	2527	2248	1955	1676	1543	1397	1264	1117	984	838	705	559	426	279	146	0
36	5919	5626	5333	5041	4735	4442	4150	3844	3551	3259	2966	2660	2367	2075	1782	1623	1476	1330	1184	1037	891	745	599	439	293	146	0
37	6251	5945	5626	5320	5001	4695	4376	4070	3751	3445	3126	2820	2500	2195	1875	1716	1569	1410	1250	1091	944	785	625	466	319	160	0
38	6610	6278	5945	5613	5280	4961	4628	4296	3963	3631	3298	2979	2647	2314	1982	1822	1649	1490	1317	1157	998	825	665	492	333	160	0
39	6969	6623	6278	5932	5586	5227	4881	4535	4190	3830	3485	3139	2793	2447	2088	1915	1742	1569	1397	1224	1051	878	692	519	346	173	0
40	7355	6996	6623	6251	5892	5520	5147	4788	4416	4043	3684	3312	2939	2580	2208	2022	1835	1663	1476	1290	1104	918	732	559	372	186	0
41	7767	7382	6983	6597	6211	5825	5440	5041	4655	4269	3884	3498	3112	2713	2328	2141	1942	1742	1556	1357	1170	971	771	585	386	200	0
42	8193	7781	7368	6956	6557	6145	5732	5320	4908	4509	4096	3684	3272	2860	2461	2248	2048	1849	1636	1436	1224	1024	825	612	412	200	0
43	8632	8206	7767	7342	6903	6477	6038	5613	5174	4748	4309	3884	3458	3019	2594	2367	2155	1942	1729	1516	1290	1077	865	652	426	213	0
44	9097	8645	8180	7727	7275	6823	6371	5919	5453	5001	4549	4096	3644	3179	2727	2500	2274	2048	1822	1596	1370	1131	904	678	452	226	0
45	9576	9097	8618	8140	7661	7182	6703	6224	5746	5267	4788	4309	3830	3352	2873	2633	2394	2155	1915	1676	1436	1197	958	718	4		

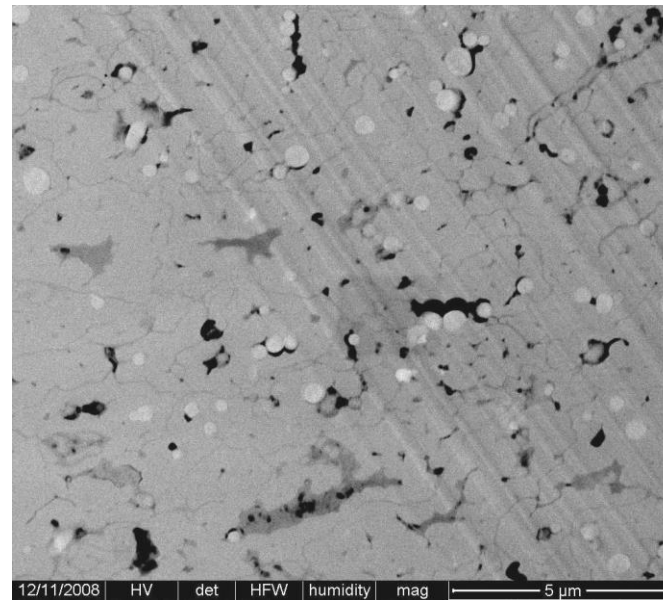
WET-STEM : un détecteur MEB-STEM dans un ESEM

Coupes de cheveu de 250 nm d'épaisseur, pas de produit de contraste

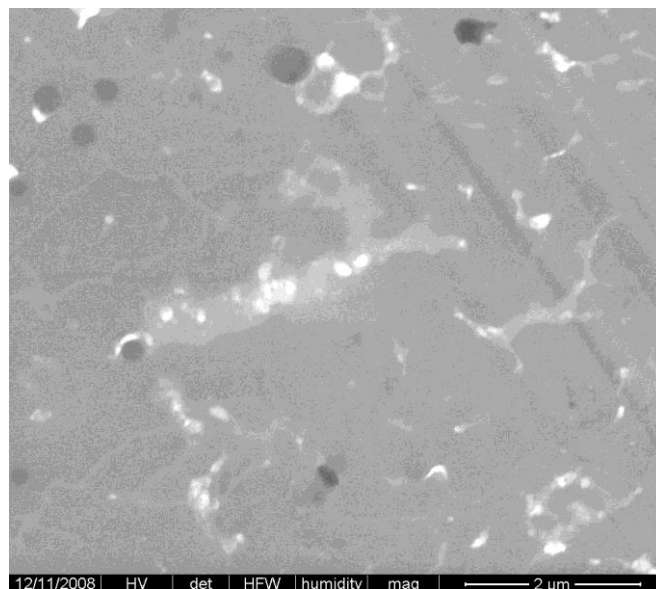
25 kV, HR12%,
BF, X10000



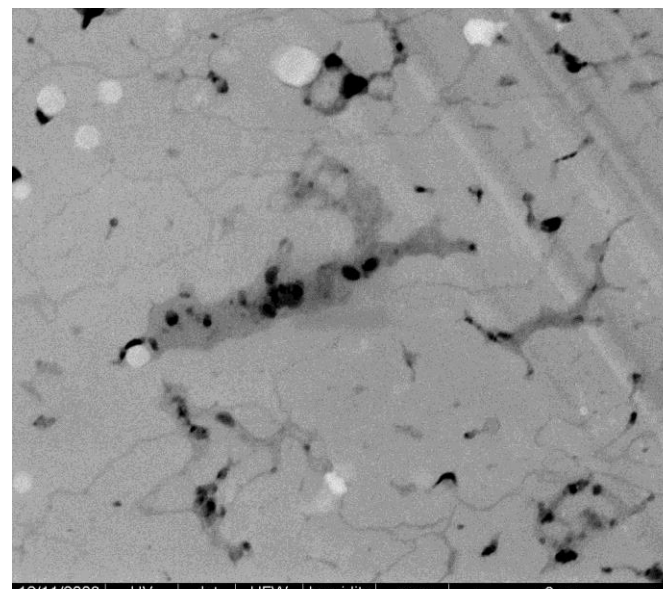
25 kV, HR12%,
DF, X10000



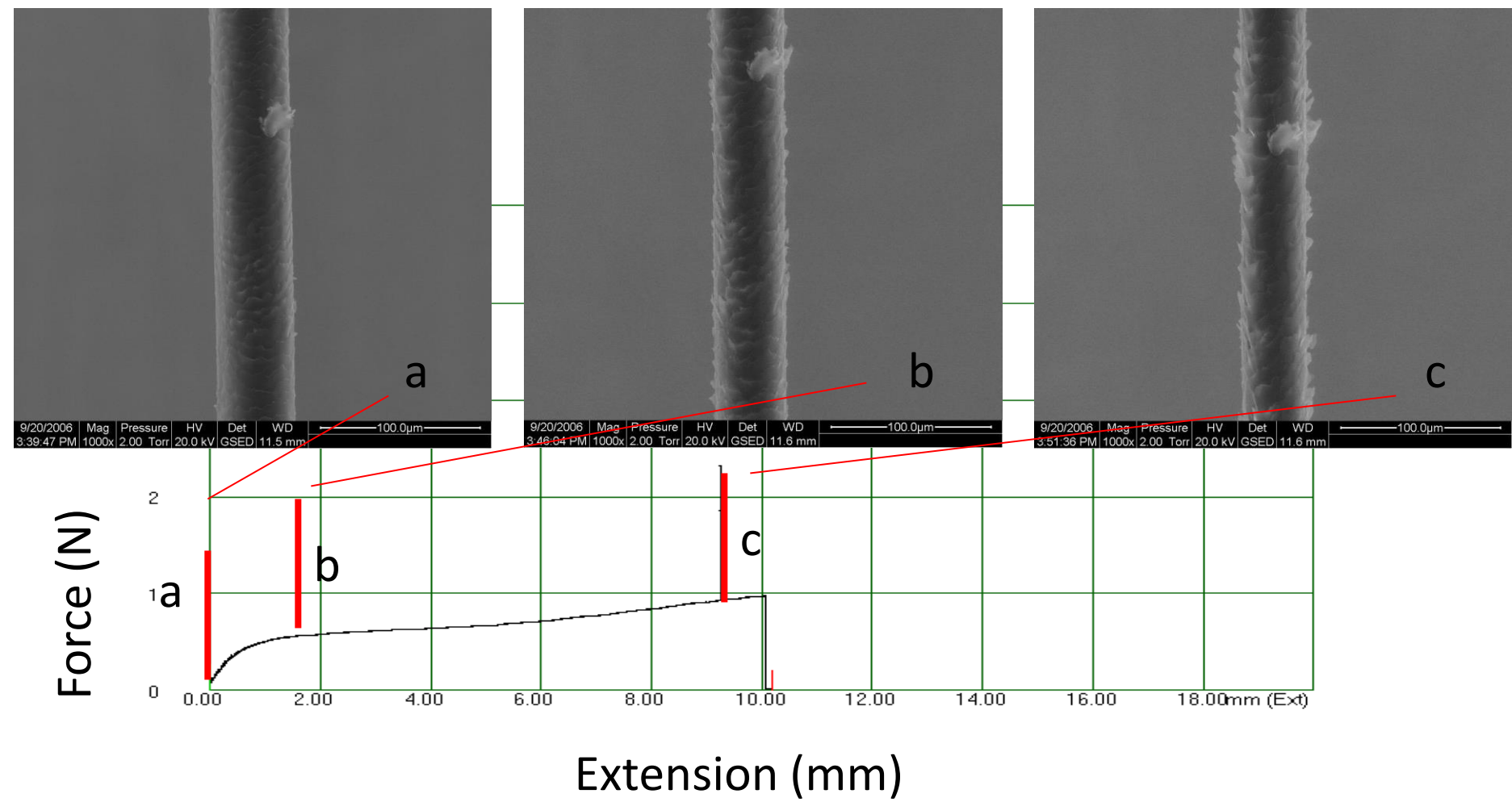
25 kV, HR12%,
BF, X20000



25 kV, HR12%,
DF, X20000



Le cheveu observé sous traction dans un ESEM : du statique au dynamique



Depuis quand ?

Les produits cosmétiques étaient utilisés il y a des milliers d'années dans l'Égypte Ancienne:

Beaucoup de préparations basées sur la chimie du plomb

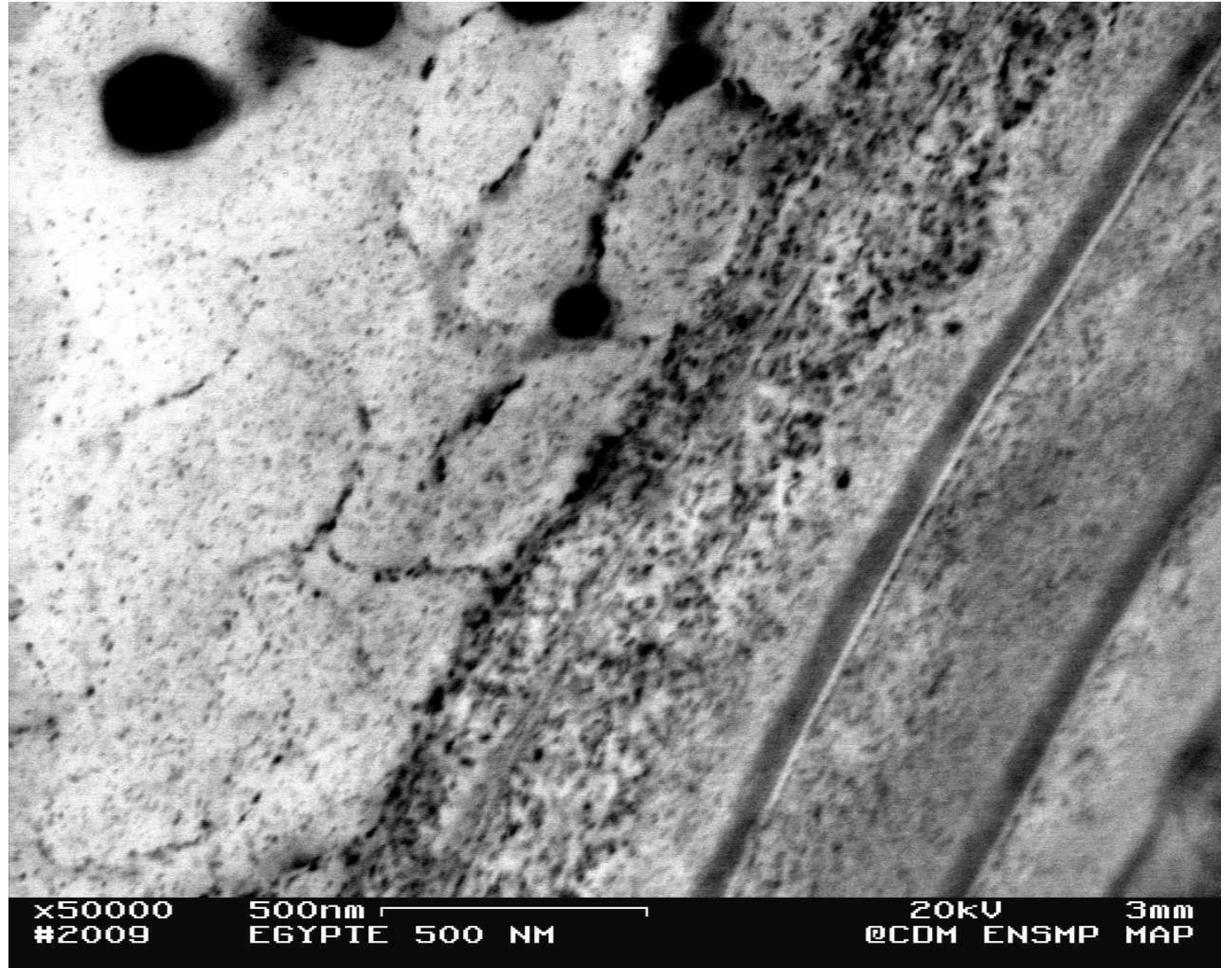
De la période Greco-Romaine jusqu'à la Renaissance: coloration des fibres (cheveux, laine) à base de litharge (PbO).

Recette $\text{PbO} + \text{Ca}(\text{OH})_2$

(C2RMF) Philippe Walter

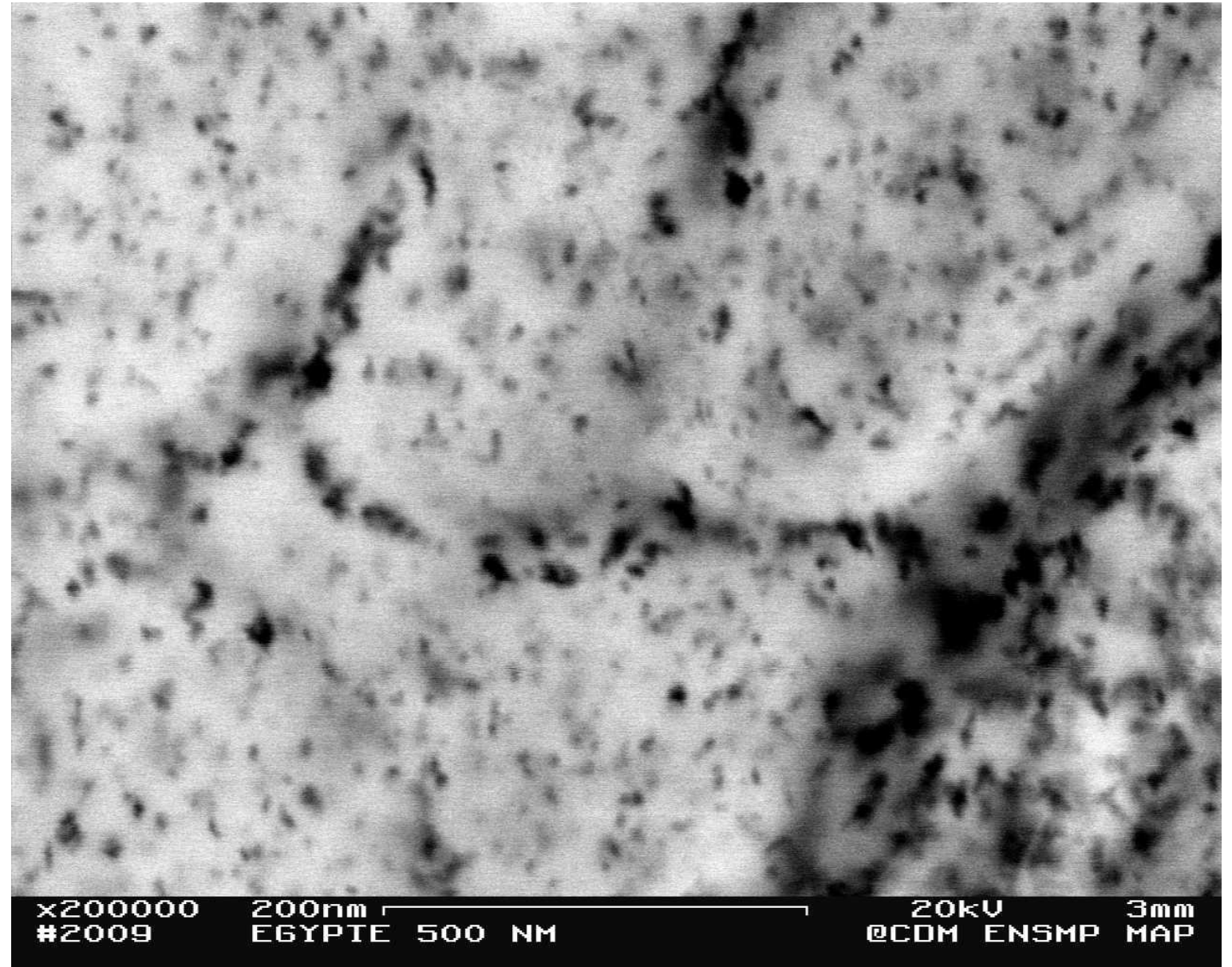
Application du MEB-STEM en archéocosmétique

Présence de densifications au niveau de la cuticule et du cortex dans un cheveu coloré à partir $\text{PbO} + \text{Ca}(\text{OH})_2$ (épaisseur de coupe 500 nm)

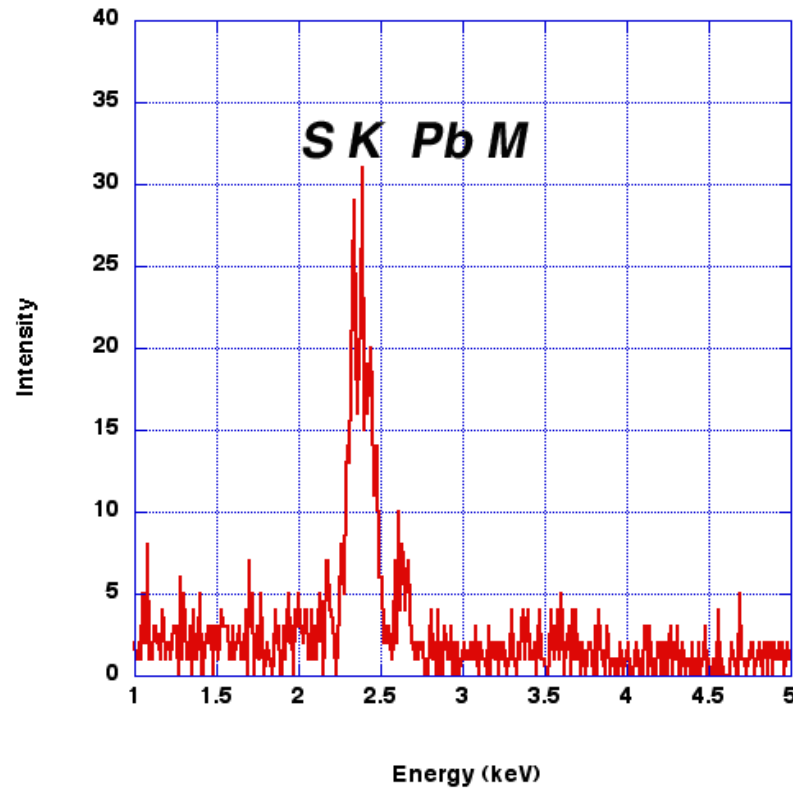


Observation de particules de 5 nm dans le cortex.

Coupe de 500 nm d'épaisseur



Nanoanalyse des particules de 5 nm dans le cortex (Diffraction dans le TEM).



Détection de S et/ou Pb dans les particules

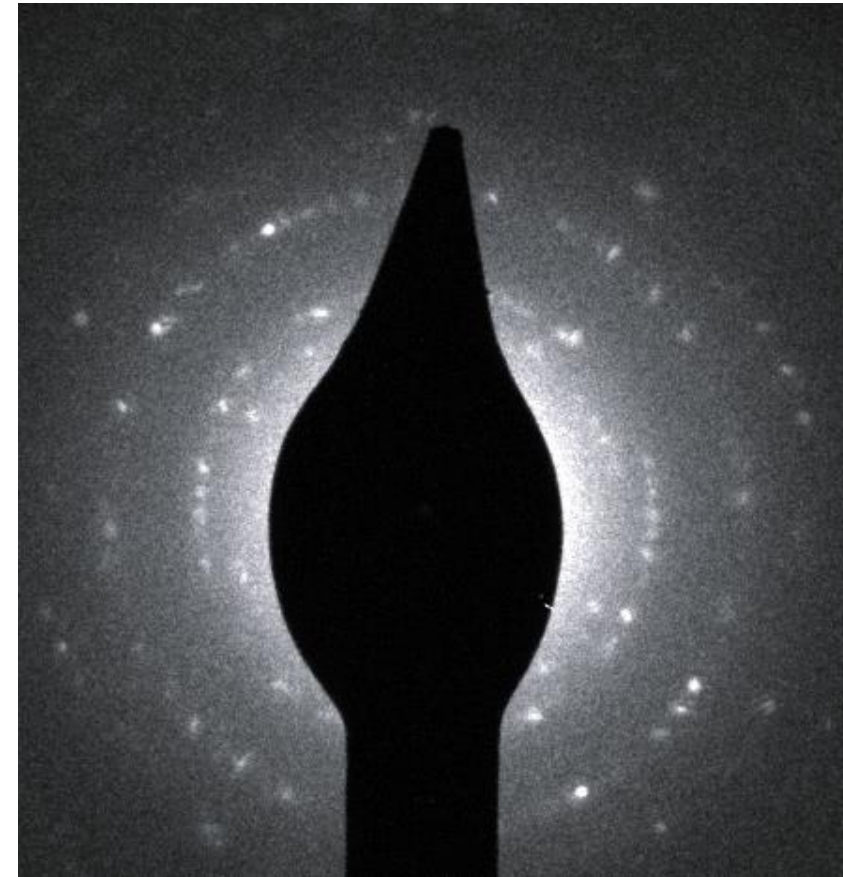
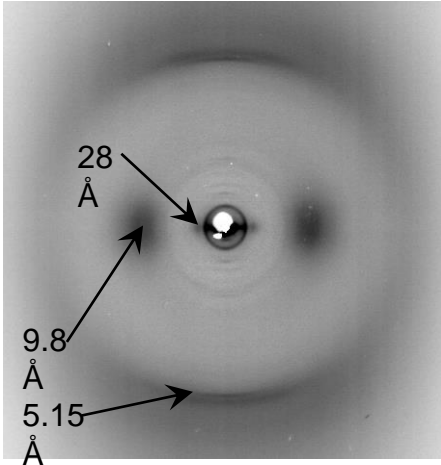
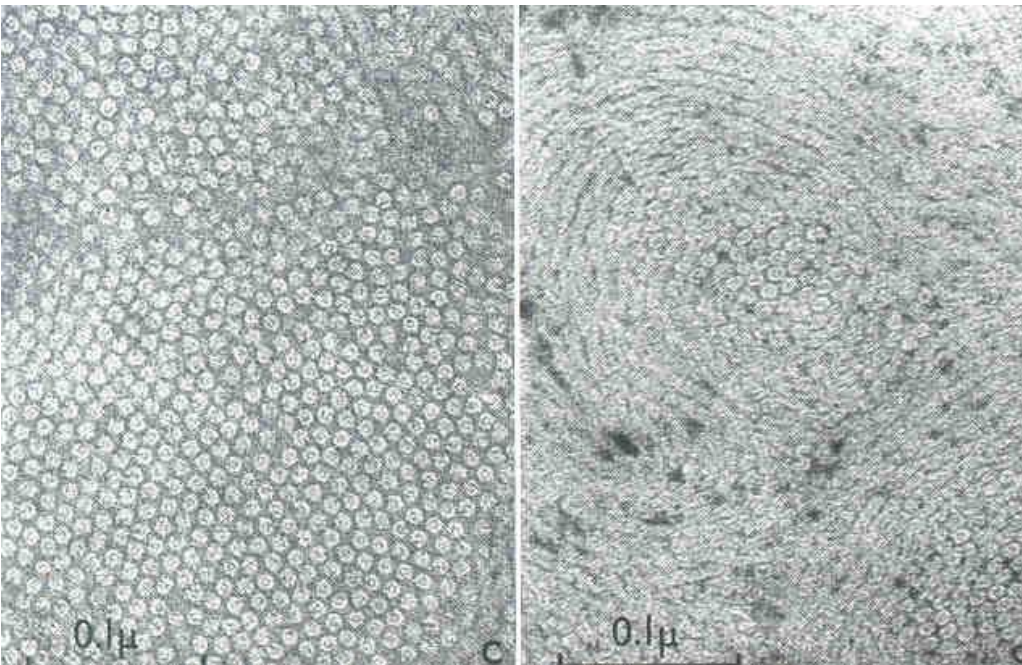
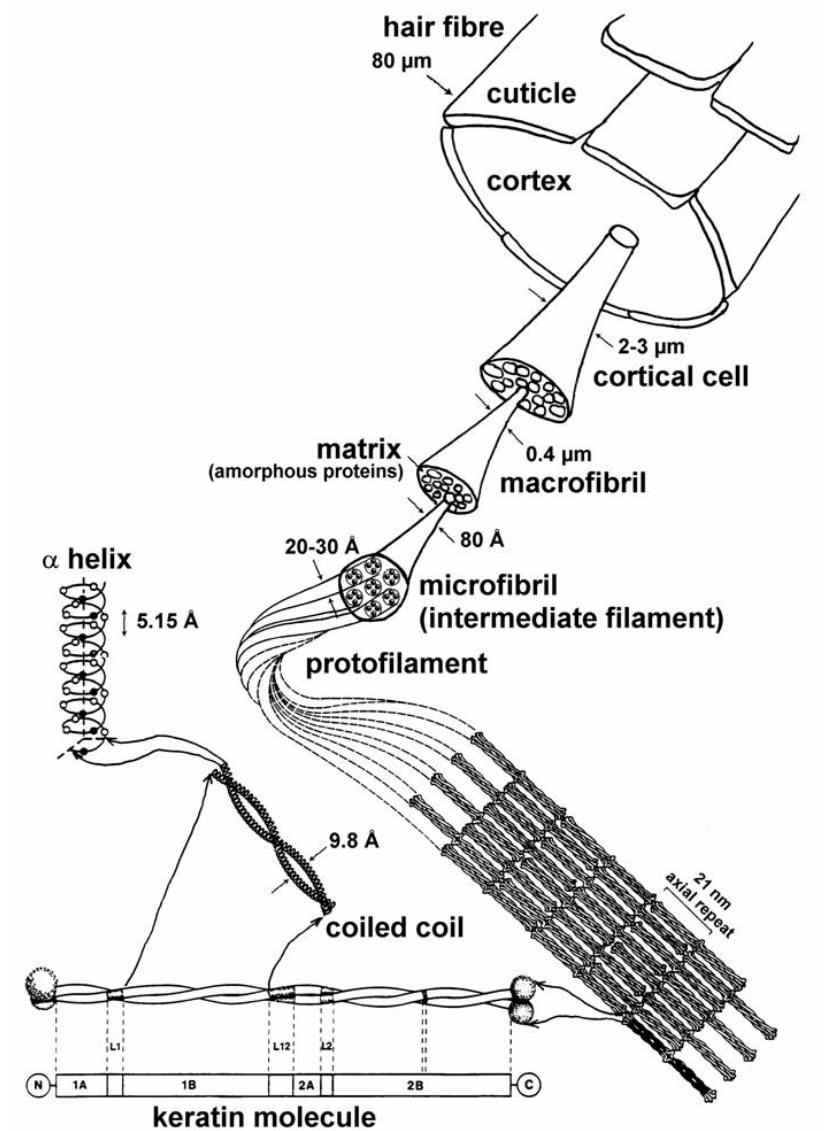


Diagramme de diffraction de PbS

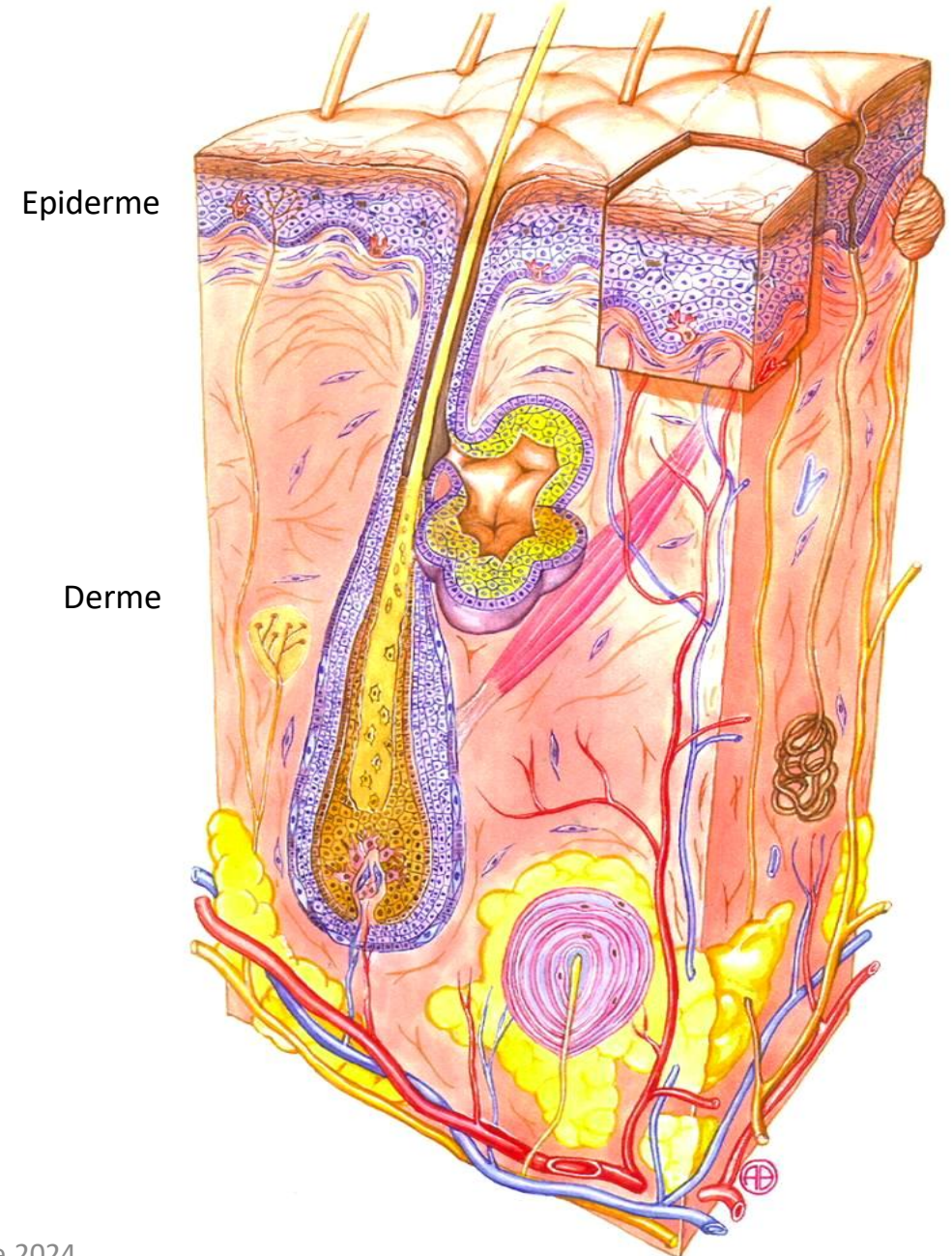
Arrangement des molécules de kératine dans le cheveu



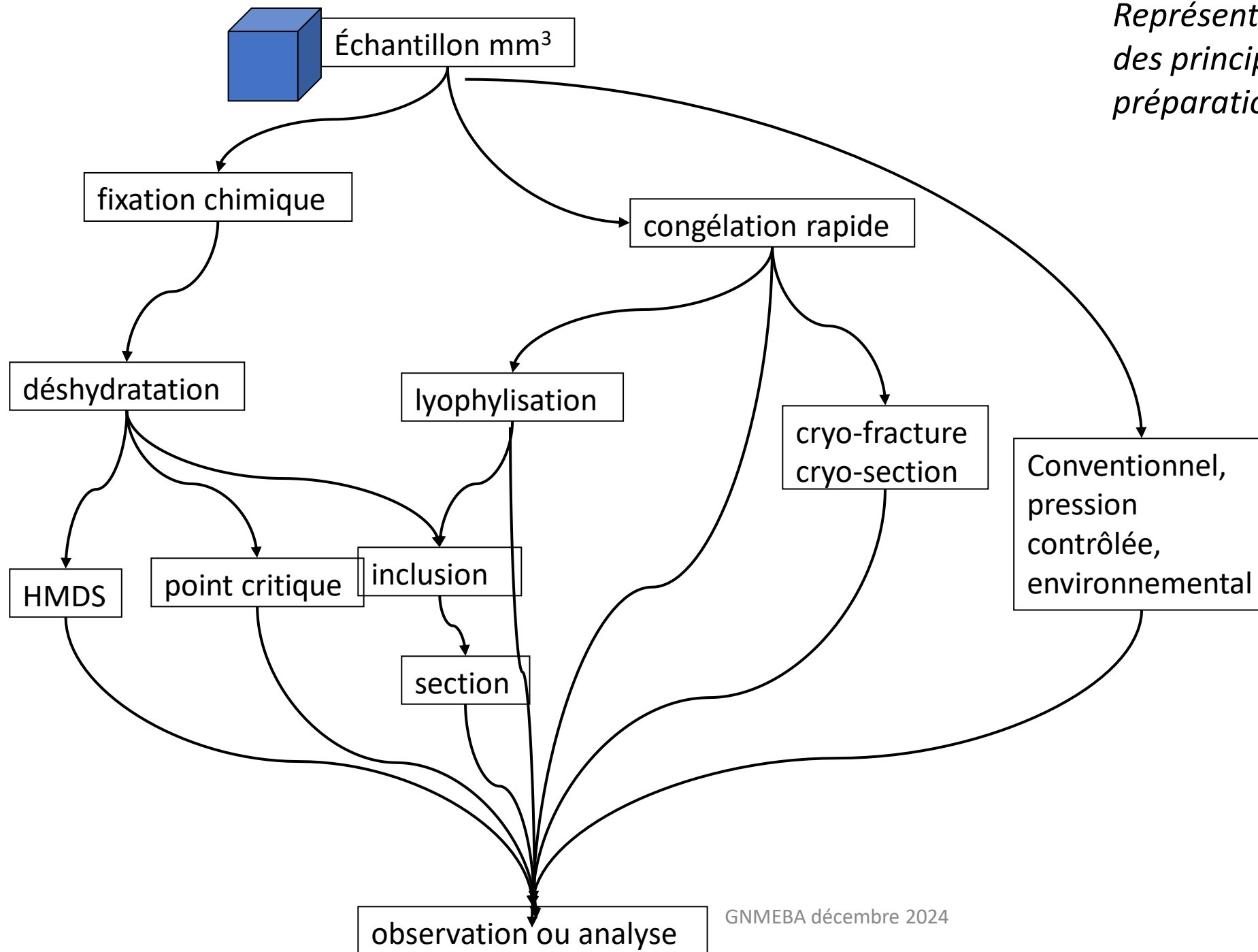
TEM et diffraction X

La caractérisation des substrats : la peau

- Surface: 1,80 m²
- Epaisseur moyenne: 2 mm
- Poids : 4,5 kg
- Renouvellement 1 mois



*Représentation schématique
des principaux modes de
préparation*



LA VOIE CRYOGENIQUE

l'éthane, point de fusion -183°C
point d'ébullition -88.8°C ,
le propane, point de fusion -189°C
point d'ébullition -42.1°C ,
les capacités calorifiques sont importantes,
les conductivités thermiques sont élevées,

l'azote a un point d'ébullition très bas (-195.8°C),
mais très proche de son point de fusion (-210°C)

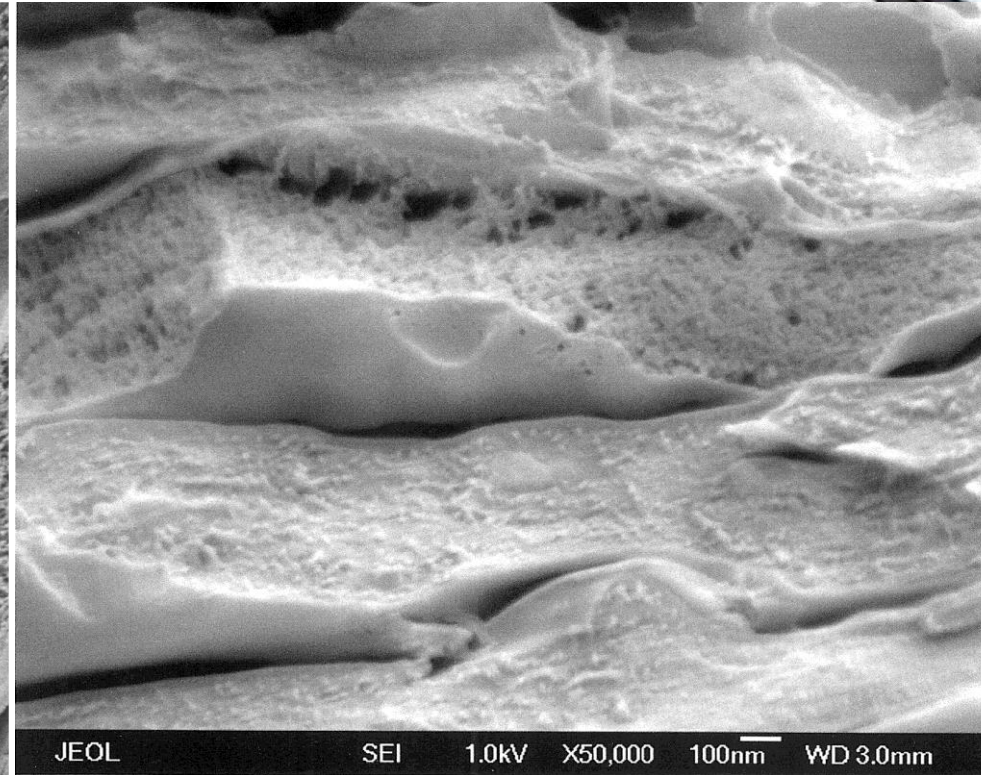
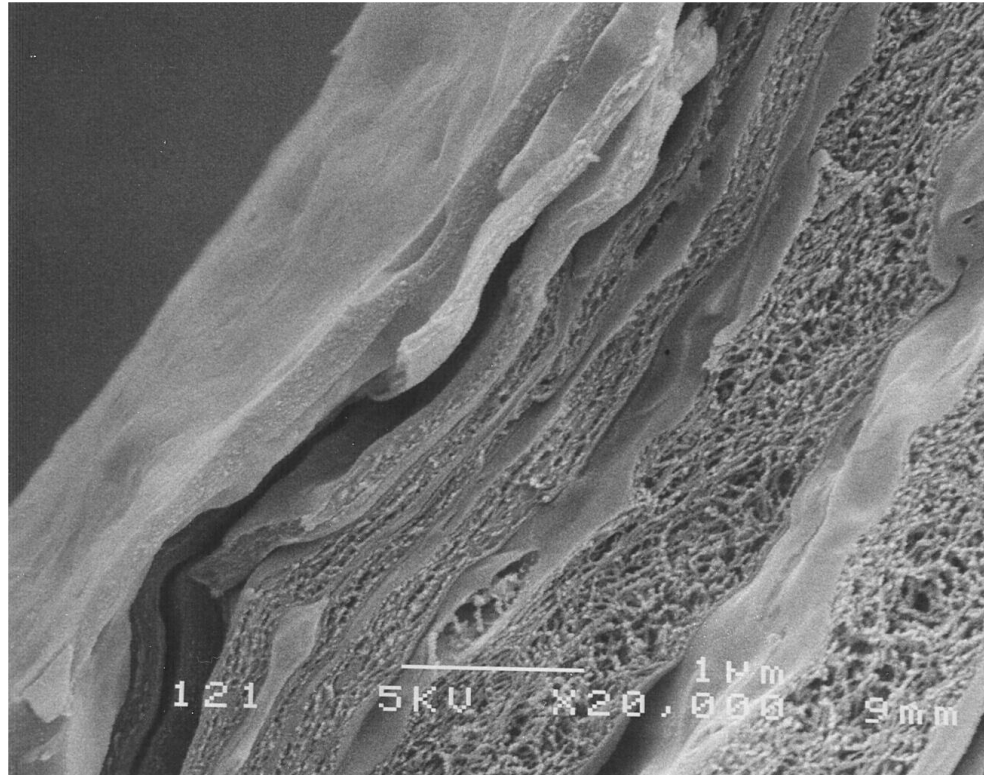
la congélation par impact sur bloc de cuivre refroidi permet des congélations très rapides.

la congélation haute pression

Observation directe (cryo-fracture) ou après lyophilisation
exemple : 1 journée à -150°C , 3 jours à -100°C ,
une remontée de $1^{\circ}/\text{h}$ jusqu'à la température ambiante.

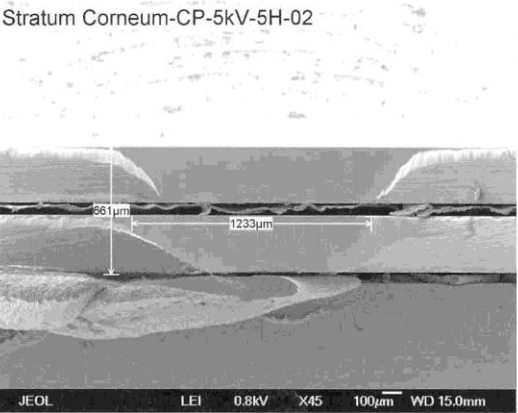
La caractérisation des substrats : la peau

Cryo-MEB

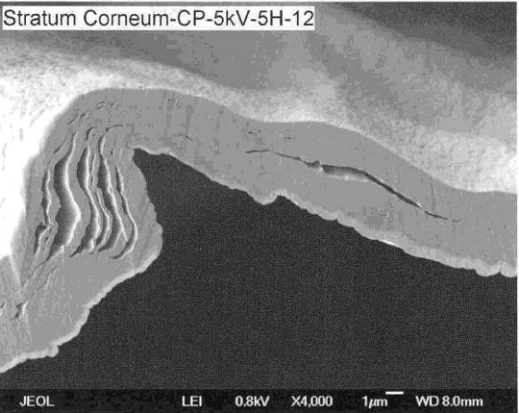


STRATUM CORNEUM Cross Section Polisher

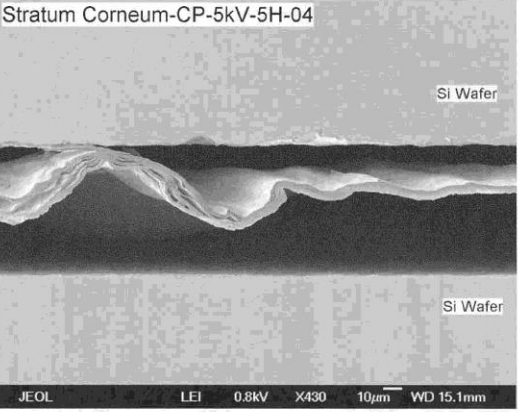
Stratum Corneum-CP-5kV-5H-02



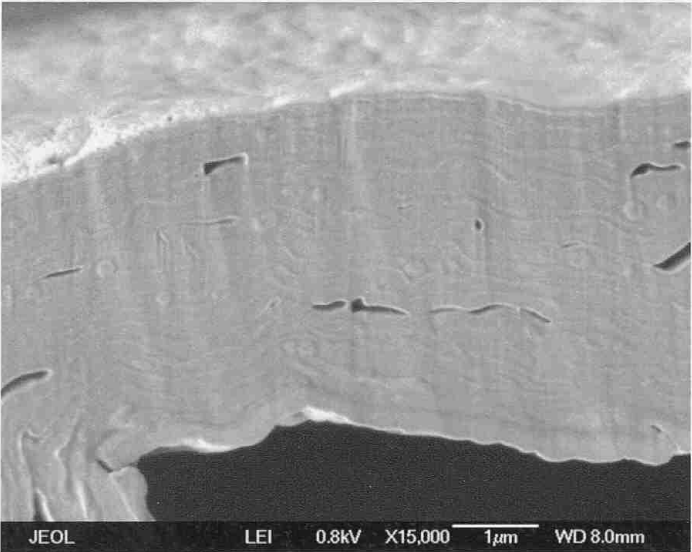
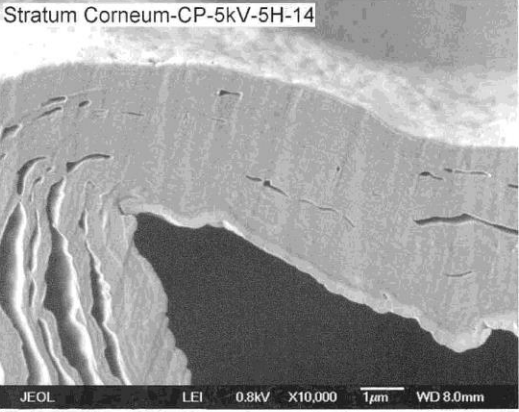
Stratum Corneum-CP-5kV-5H-12



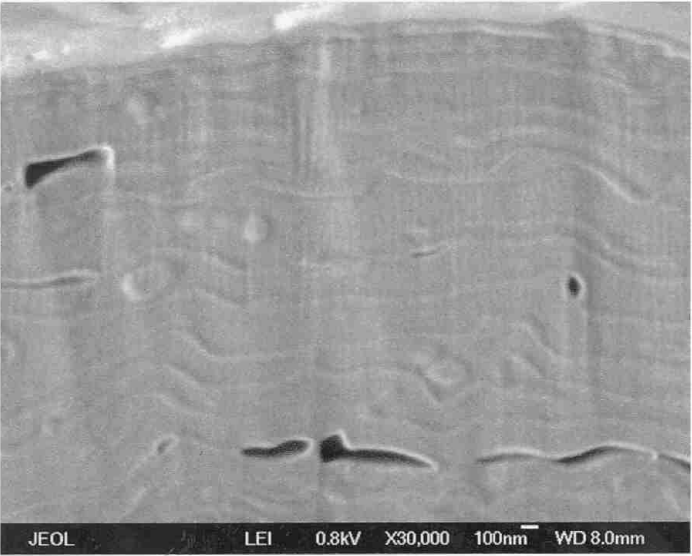
Stratum Corneum-CP-5kV-5H-04



Stratum Corneum-CP-5kV-5H-14

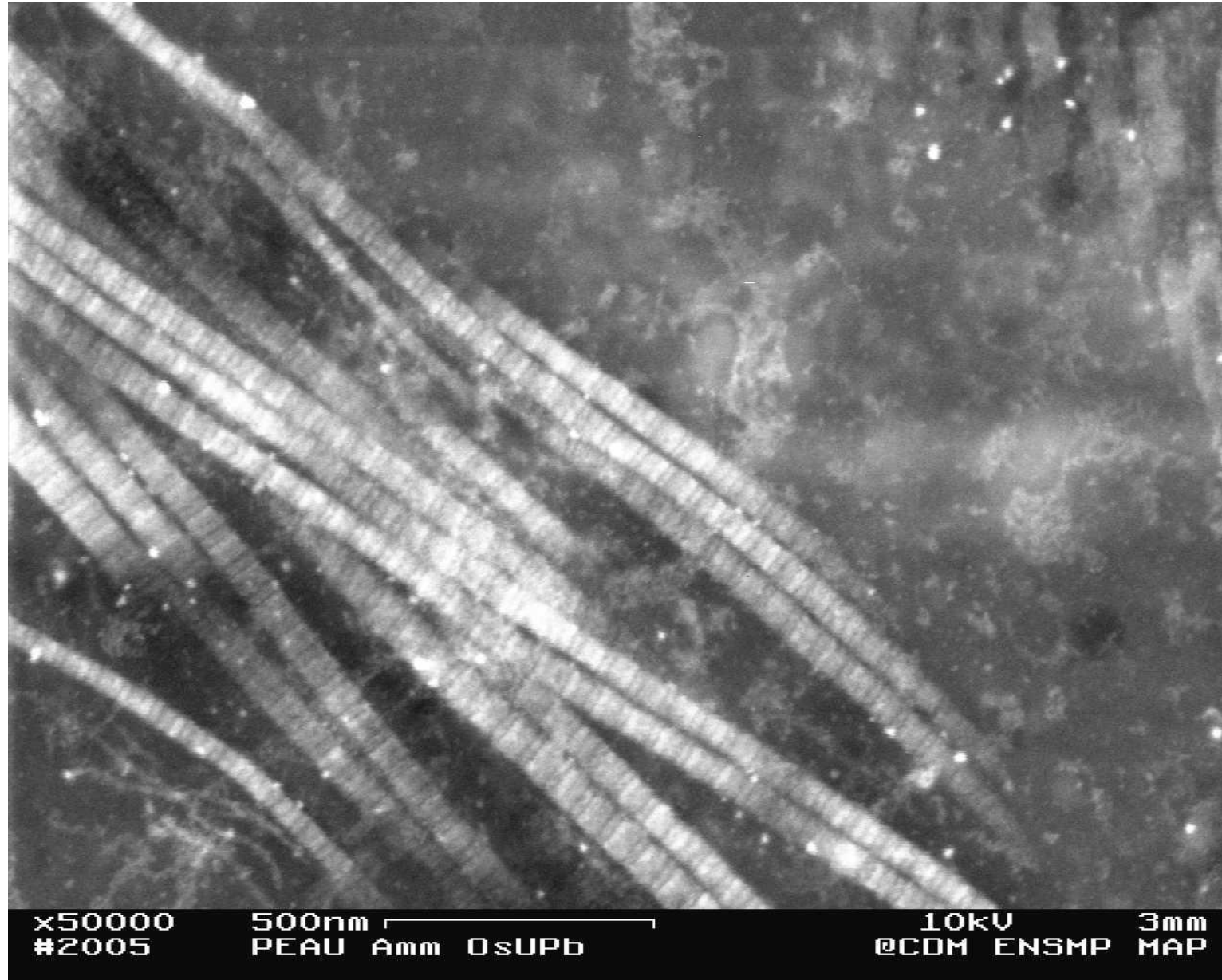


Stratum Corneum-CP-5kV-5H-16

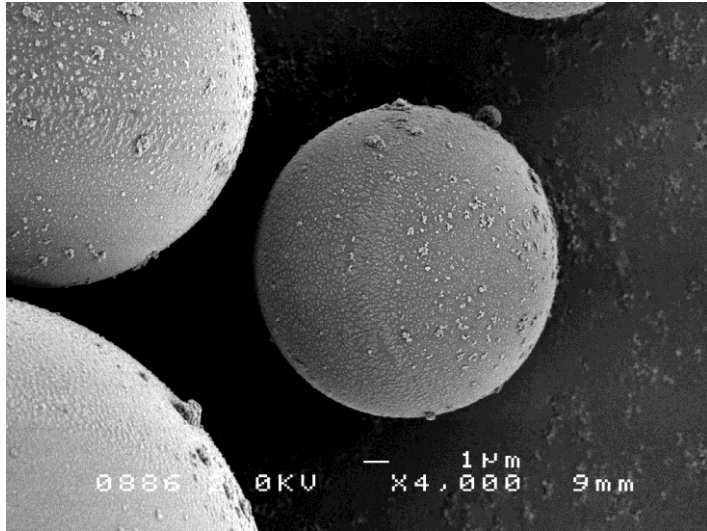


Stratum Corneum-CP-5kV-5H-18

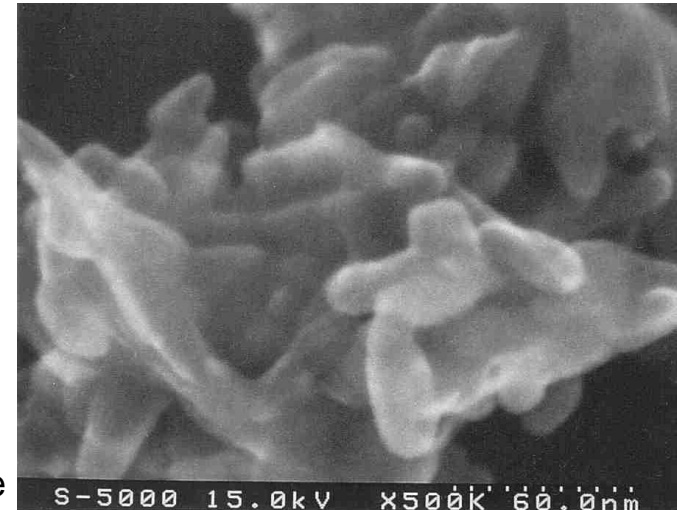
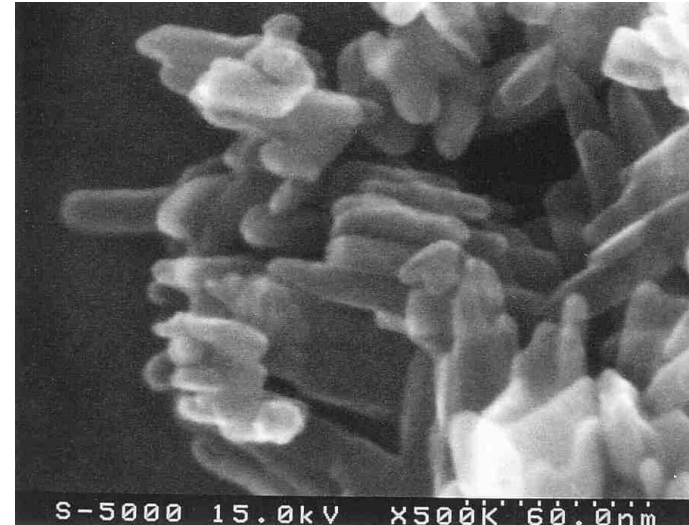
Image MEB-STEM du collagène dans une peau reconstruite



Les ingrédients et produits finis observés au MEB : connaissance des ingrédients



Soin

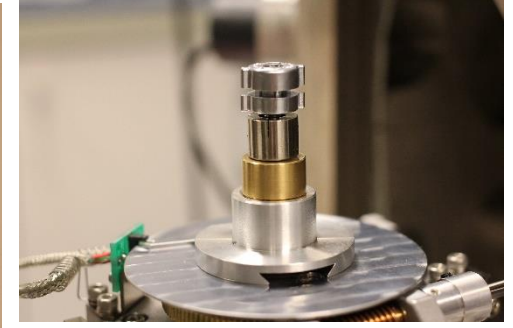
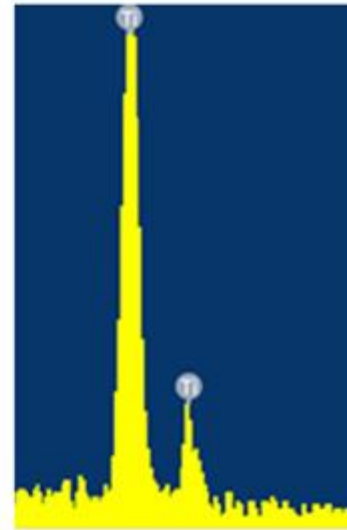
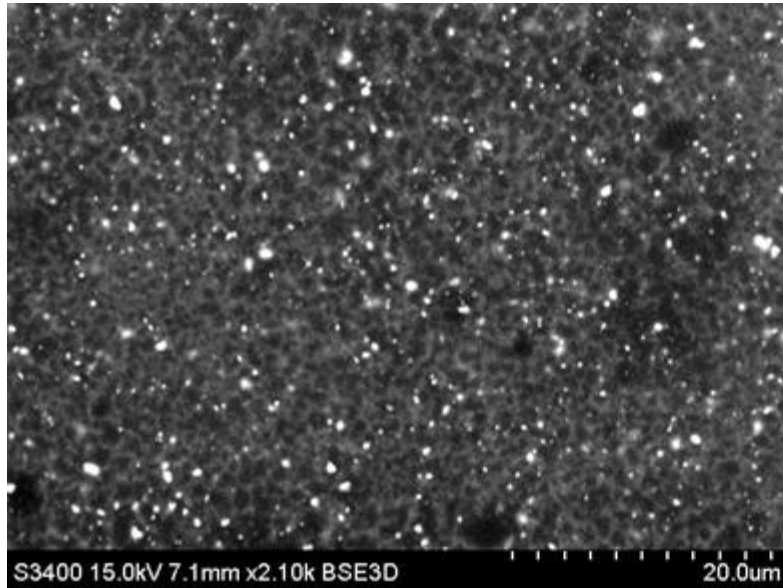


Solaire

Les ingrédients et produits finis observés au MEB : performance des produits

WET-SEM

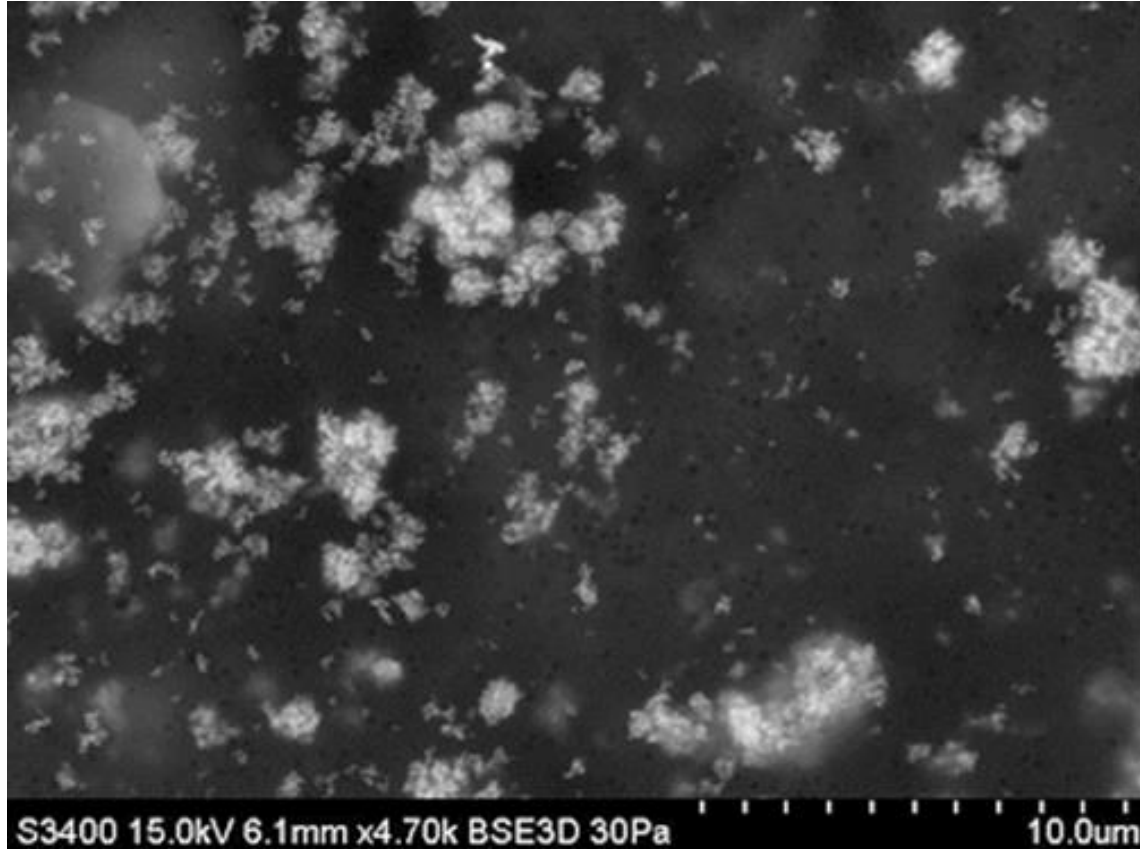
TiO₂



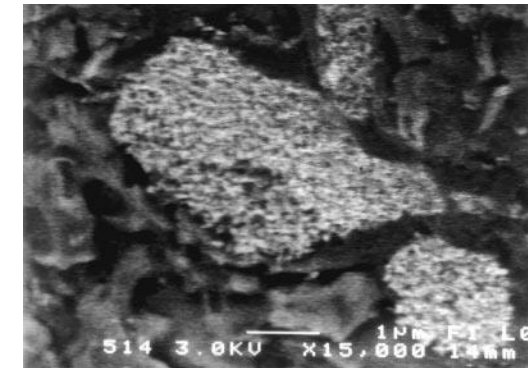
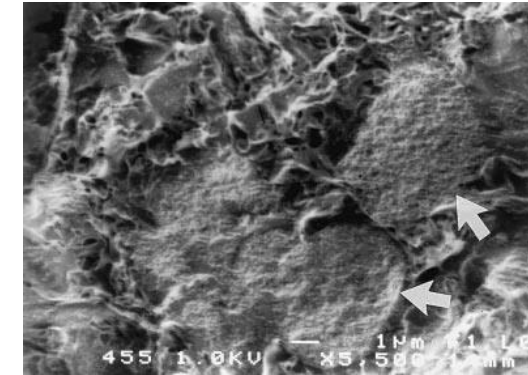
WET-SEM (capsules environnementales): distribution des agglomérats/agrégats par MEB (BSE) et analyse par EDS.
- Formule à 3% de TiO₂

Cryo-SEM

TiO₂



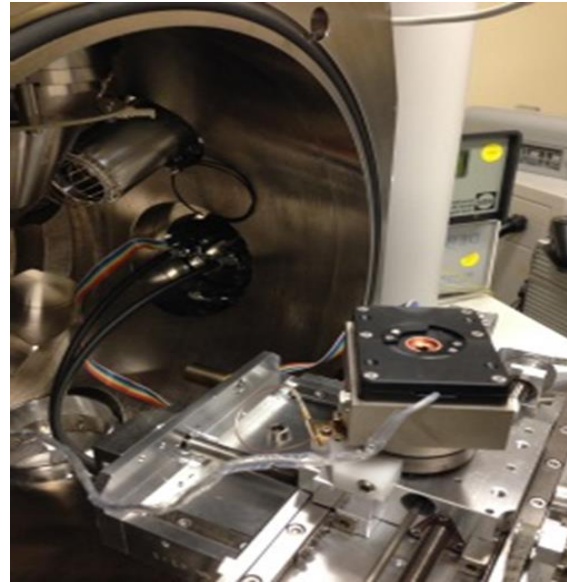
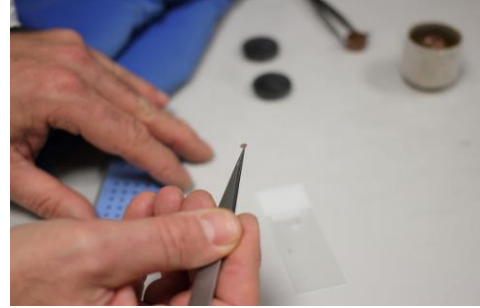
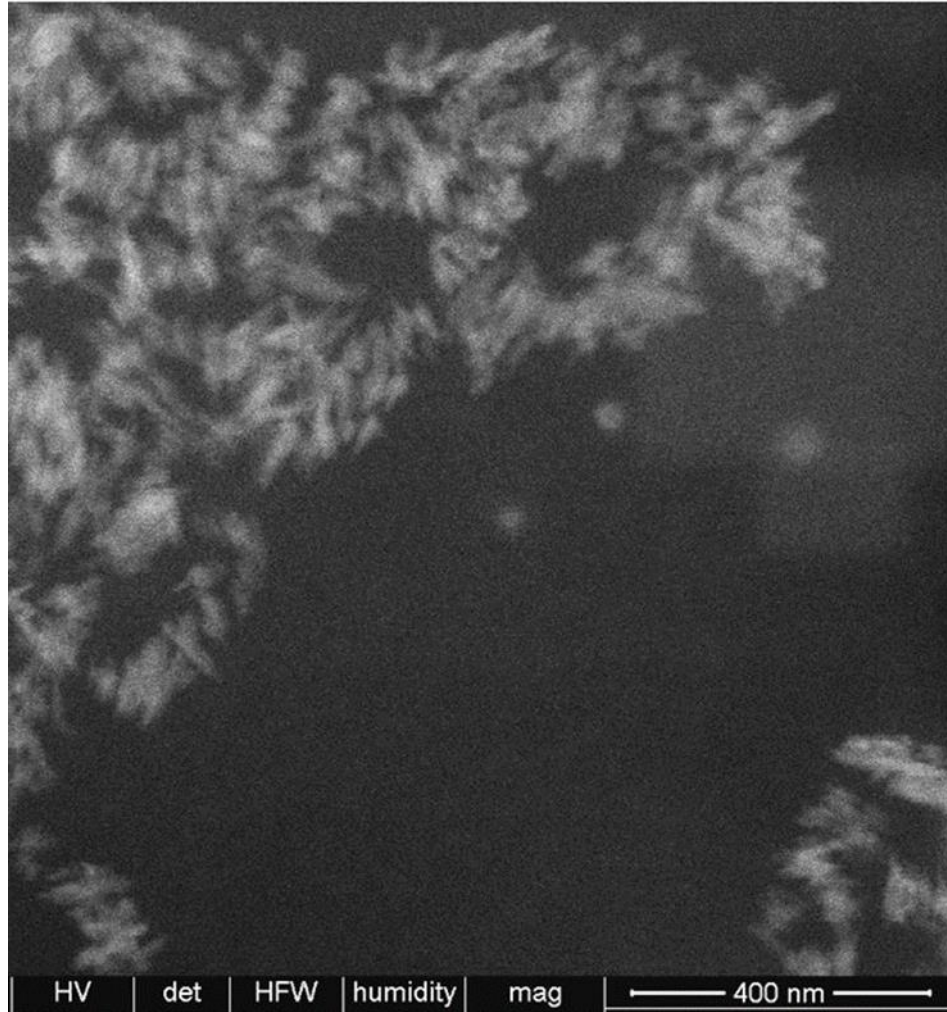
- Congélation -210°C
- Observation -50°C
- Formule à 3% de TiO₂



- Congélation -269°C
- Observation -180°C
- Formule à 5% de TiO₂

WET-STEM

TiO₂



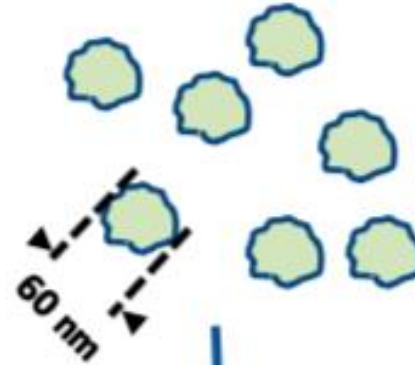
WET-STEM dans un ESEM.
- Formule à 3% de TiO₂

Le module WET-STEM

Se conformer aux exigences réglementaires: nanomatériaux

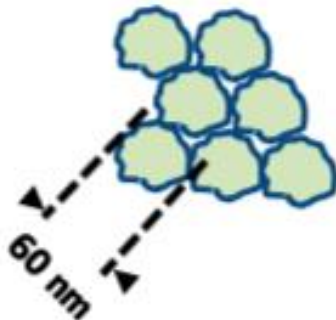
- 1) Le Règlement Cosmétique 2009/1223 (du 30 novembre 2009) demande d'informer le consommateur par un étiquetage **[nano]** si le produit cosmétique mis sur le marché contient un nanomatériau.
- 2) La Recommandation Européenne 2011/696/UE (du 18 octobre 2011) définit un matériau comme nanomatériau si au moins **50 %** de ses particules constitutives, dans la répartition numérique par taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant **entre 1 et 100 nm**.

a) Particles present on their own

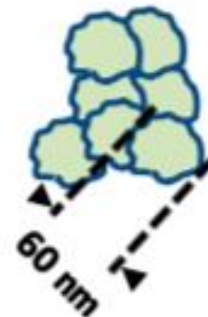


Limites de SLS DLS BET

b) Agglomerate with identifiable constituent particles



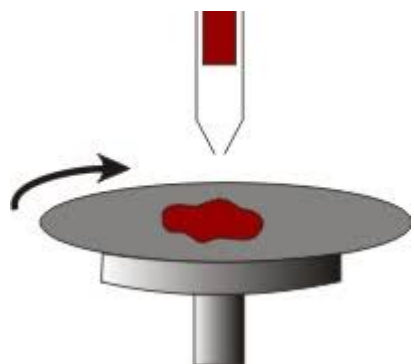
c) Aggregate with identifiable constituent particles



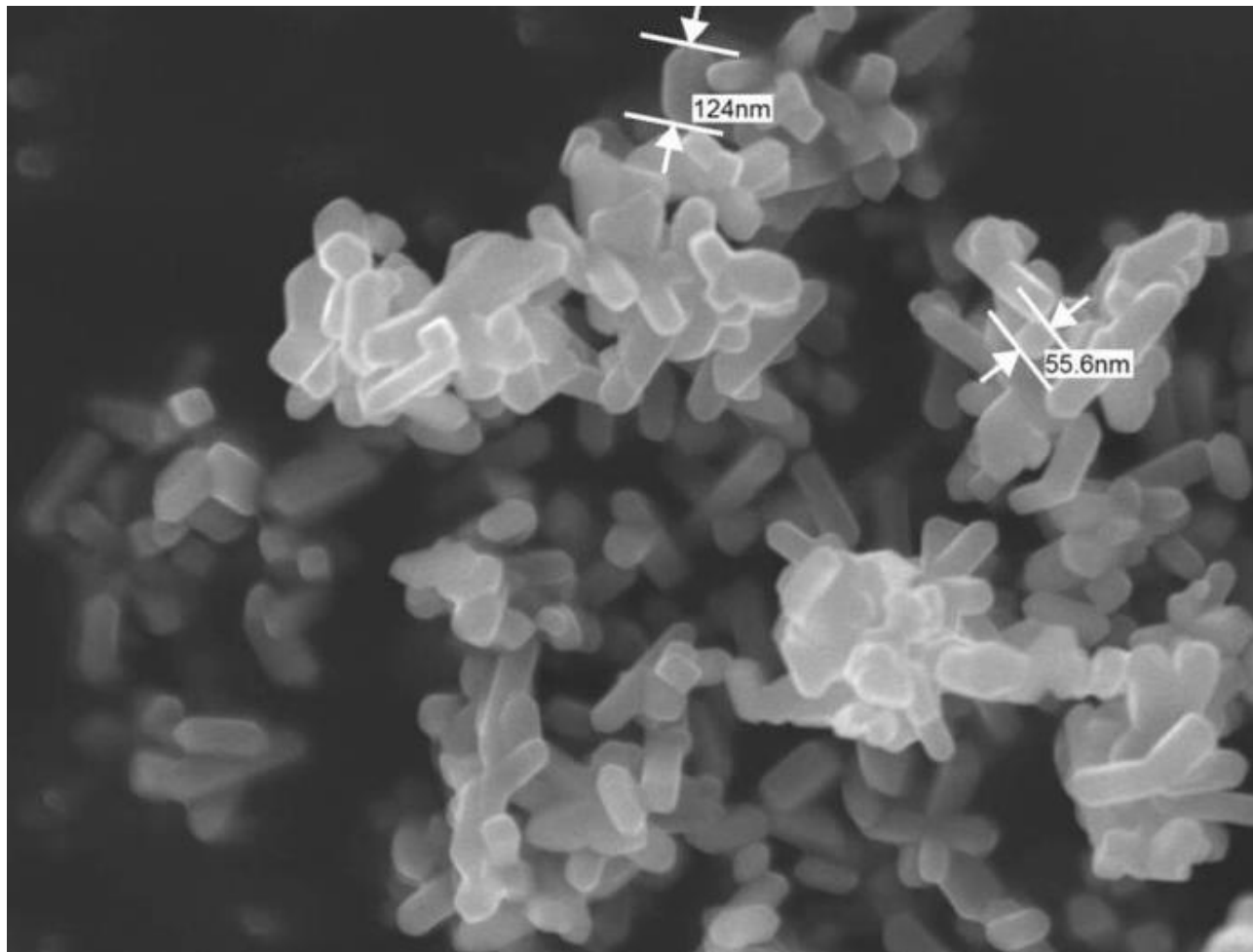
d) Aggregate with non-identifiable constituent particles

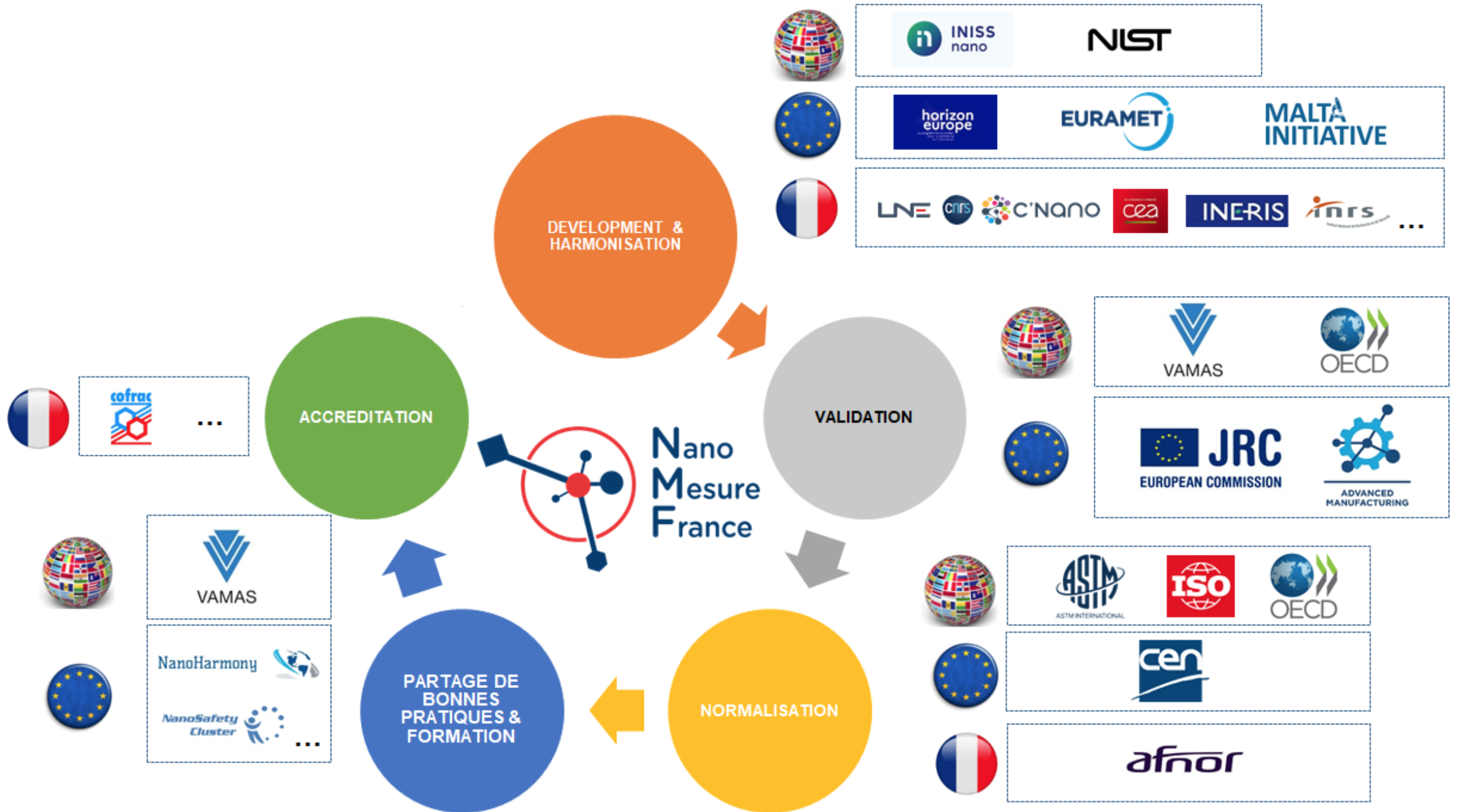


Nano ou pas nano ?



Spin coating







MEB et packaging...

MERCI DE
VOTRE
ATTENTION