

Dossier P185763 - Document DMSI/2 – Page 1/7

RAPPORT D'ESSAI

Demandeur : **AGIR POUR L'ENVIRONNEMENT**
2 rue du Nord
75018 PARIS

Date et référence de la commande : Accord sur devis n° 2018/14372 du 20/09/2018

Objet : Extraction de particules d'un produit fini (dentifrices) et mesures de leurs propriétés dimensionnelles.

La reproduction de ce document n'est autorisée que sous sa forme intégrale.

1. ECHANTILLONS RECEPTIONNES ET INFORMATIONS RECUES

1.1. OBJECTIF DE L'ETUDE

L'objectif de l'étude consiste à déterminer la distribution de tailles en nombre et la taille médiane de particules primaires de dioxyde de titane (TiO₂) potentiellement présentes dans un produit fini (dentifrice).

Sur le produit fini reçu, il s'agira de :

- 1) Extraire l'additif en utilisant un protocole adapté.
- 2) Préparer la population de particules afin de réaliser des mesures fiables.
- 3) Identifier la nature chimique des particules observées grâce à une analyse élémentaire par EDX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy).
- 4) Effectuer des mesures de taille, de distribution en taille et de forme (description qualitative) des populations extraites par MEB (Microscopie Electronique à Balayage).

1.2. ECHANTILLONS RECEPTIONNES

Un échantillon a été réceptionné, à savoir :

- 1 tube de **dentifrice « Signal Kids goût fraise »**.

2. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

2.1. PREPARATION DES ECHANTILLONS

La préparation des échantillons pour la microscopie électronique MEB et l'analyse élémentaire par EDX dépend de la nature des produits analysés. Le protocole suivi sera précisé dans la section Essais.

2.2. CONDITIONS DE REALISATION DES ESSAIS

- Mesures MEB :

Les mesures MEB ont été réalisées avec un microscope électronique à balayage Zeiss Ultra-Plus équipé de deux détecteurs d'électrons secondaires : SE2 et In-Lens. Toutes les images présentes dans ce rapport ont été obtenues avec le détecteur In-Lens.

- Analyses élémentaires par EDX :

L'analyse élémentaire qui renseigne sur les atomes constitutifs des particules est réalisée en utilisant la technique EDX. Il s'agit d'un détecteur installé sur le microscope électronique qui récupère les photons X émanant des particules.

3. ESSAIS

DENTIFRICE « SIGNAL KIDS GOUT FRAISE »

3.1. PREPARATION DES ECHANTILLONS POUR UNE ANALYSE EN MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

Une photo de l'échantillon étudié est donnée en Figure 1, avec la mention CI 77891 indiquant la présence de dioxyde de titane dans la liste des ingrédients.



Figure 1 : Photo du tube de dentifrice « Signal Kids goût fraise » et de sa liste d'ingrédients comportant la mention CI 77891 (dioxyde de titane).

L'extraction des particules du produit fini a été réalisée en suivant un protocole spécifique développé au LNE et communiqué à Agir pour l'environnement.

L'analyse de nanoparticules (NP) par microscopie (SEM) nécessite une préparation spécifique des échantillons afin d'empêcher une agglomération excessive des NP sur le substrat de silicium utilisé pour le dépôt des particules. Pour cela, le LNE a développé un protocole original impliquant une « tournette » (spin-coater) communiqué à Agir pour l'Environnement.

3.1.1. Images MEB et analyse EDX réalisées sur les particules extraites

Des exemples d'images MEB des particules observées dans l'échantillon analysé sont reportés en Figure 2. Des agglomérats constitués de particules primaires de forme isotrope sont observés. Ces agglomérats sont de taille variable. La forme et la taille des particules extraites sont typiques du TiO_2 . Une seconde population constituée de particules de taille plus petite présentes sous forme d'agglomérats est observée. Cette seconde population est probablement constituée de particules de silice (la mention « hydrated silica » figure dans la liste des ingrédients du produit).

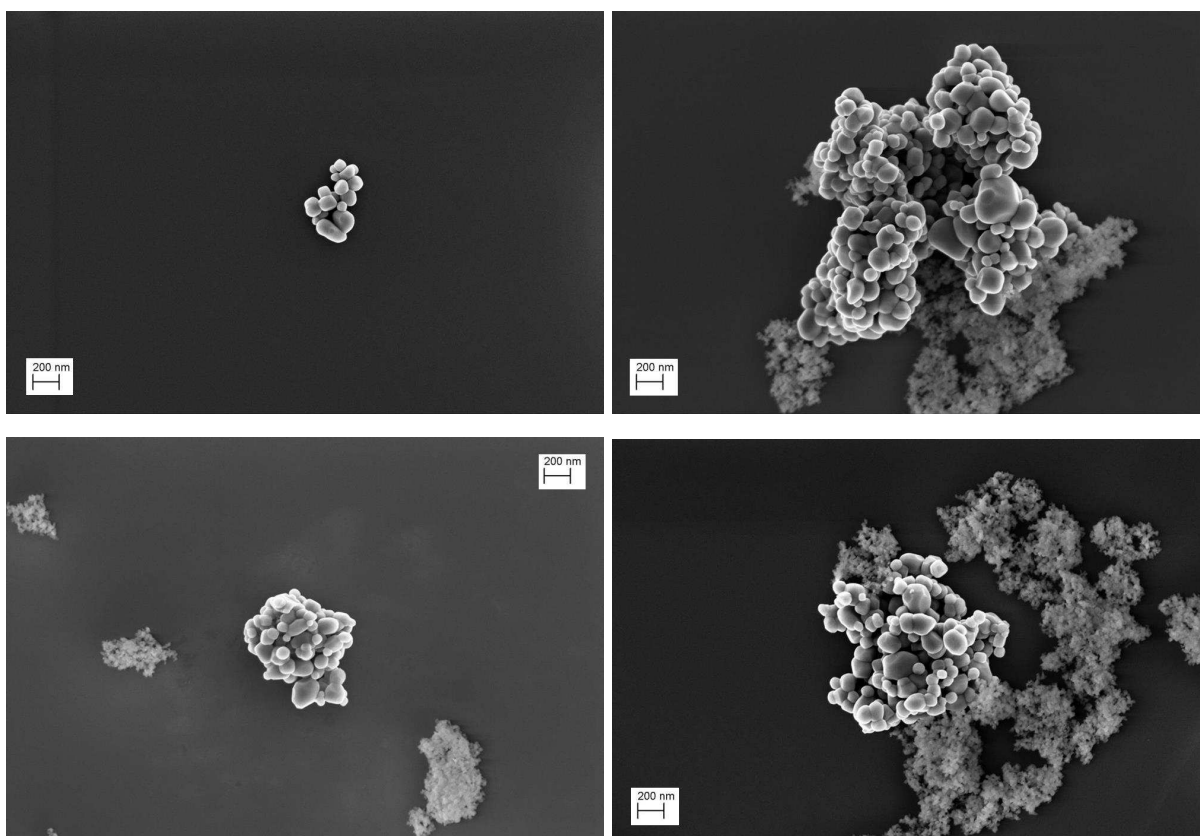


Figure 2 : Exemples d'images MEB de particules extraites du dentifrice « Signal Kids goût fraise ».

Une analyse élémentaire qui nous renseigne sur les atomes constitutifs des particules est réalisée sur l'agglomérat de la Figure 3 en utilisant la technique EDX.

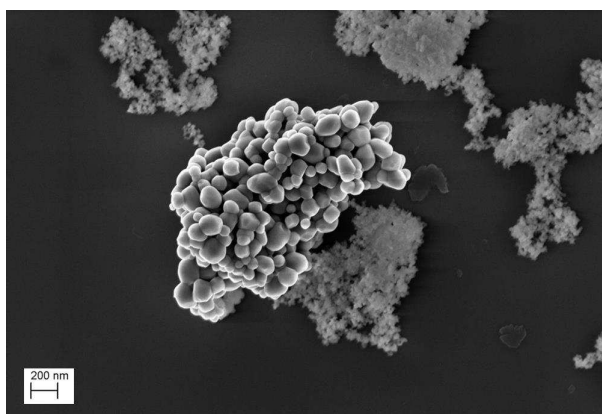


Figure 3 : Image MEB d'un agglomérat de particules extraites du dentifrice « Signal Kids goût fraise ».

La Figure 4 donne le spectre EDX de la population de particules constituant l'agglomérat de la Figure 3.

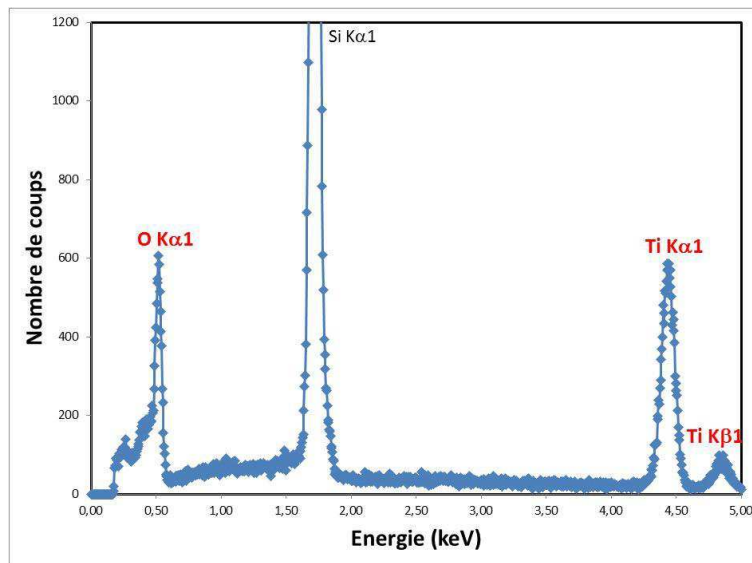


Figure 4 : Spectre EDX effectué sur l'agglomérat de particules représenté en Figure 3.

Les pics relatifs aux raies Kα et Kβ du titane et à la raie Kα de l'oxygène présents sur le spectre EDX ci-dessus sont parfaitement visibles et indiquent clairement qu'il s'agit d'oxyde de titane (le pic du silicium Si Kα provient du substrat).

Afin de confirmer la composition chimique des particules, une cartographie X a été réalisée sur le même agglomérat. Les résultats sont donnés en Figure 5. La présence de titane et d'oxygène correspond exactement à la localisation des particules, ce qui confirme qu'il s'agit bien de particules de dioxyde de titane. Note : la présence d'oxygène est également avérée dans la deuxième population de particules observées.

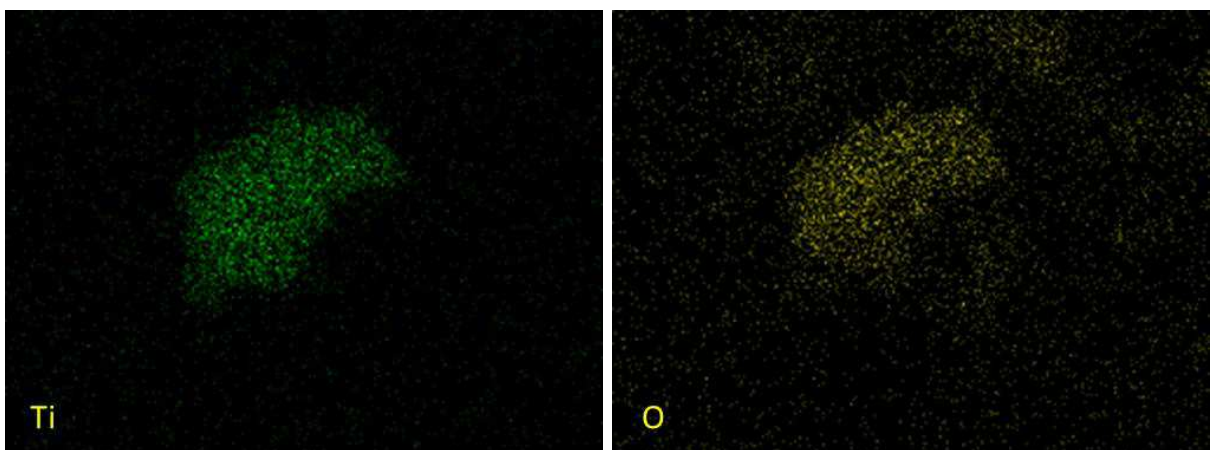


Figure 5 : Cartographie EDX réalisée sur l'agglomérat de particules de la Figure 3.

A partir des images MEB obtenues, chaque particule primaire de TiO_2 a été mesurée afin de construire un histogramme de distribution de tailles en nombre. Afin que les mesures dimensionnelles soient représentatives de l'ensemble de la population étudiée, 300 particules primaires ont été analysées.

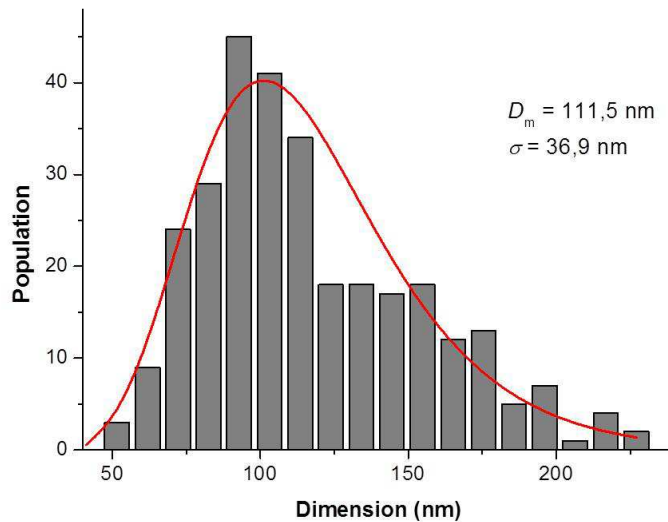


Figure 6 : Histogramme de distribution de tailles en nombre de particules primaires de TiO_2 extraites du dentifrice « Signal Kids goût fraise ».

L'histogramme est donné en Figure 6 et montre une distribution log-normale (en trait rouge) caractéristique. Les différentes dimensions tirées de cette mesure sont regroupées dans le tableau ci-après.

Mesurande	
Diamètre moyen	111,5 nm \pm 2,4 nm
Distribution en taille (écart type)	36,9 nm
Diamètre médian	105,8 nm
Mode	95,4 nm

Diamètre médian : le diamètre qui divise la distribution en deux parties d'aires égales.

Mode : Le mode de la distribution est le diamètre moyen de la classe la plus fréquentée.

D'après les résultats de l'histogramme, **47 %** en nombre de la population de particules primaires est inférieur à 100 nm.

suite du rapport page suivante

4. CONCLUSION

Dentifrice « Signal Kids goût fraise » :

- La présence de particules de TiO_2 est confirmée.
- La taille médiane des particules est **105,8 nm**.
- **47 %** en nombre de la population de particules primaires est inférieur à 100 nm (*i.e.* 47 % des particules présentes sont des nanoparticules).

Trappes, le 21 février 2019



Le Responsable de l'essai

Laurent DEVOILLE

Les résultats mentionnés ne sont applicables qu'aux échantillons, aux produits ou aux matériels soumis au LNE et tels qu'ils sont définis dans le présent document.