

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
SIDI BEL ABBÈS

# ***THESE DE DOCTORAT***

*Présentée par*

*Melle Sabrina FARCH*

*Spécialité : Chimie*

*Option : Chimie Physique*

*Intitulé*

***Incidence des eaux embouteillées sur la  
dissolution de l'hydroxyapatite dentaire.  
Influence de différents paramètres***

*Soutenue le 07/12/2017*

*Devant le jury composé de :*

***Président :*** ZIZI Zahia

*Professeur UDL-SBA*

***Examineurs :*** DEBAB Abdelkader

*Professeur USTO-MB Oran*

MORSLI Amine

*Maitre de C. A. USTO-MB Oran*

GHALEM Said

*Professeur Univ. De Tlemcen*

***Directeur de thèse :*** BENGHAREZ Zohra

*Professeur UDL-SBA*

***Co-Directeur de thèse :*** KAID OMAR MESRI Zohra

*Professeur UDL-SBA*

*Année universitaire 2017-2018*

## *CITATION*

« On ne peut prévoir l'incidence qu'auront certains événements dans le futur;

*C'est après coup seulement qu'apparaissent les liens.*

*Vous pouvez seulement espérer qu'ils joueront un rôle dans votre avenir.*

*L'essentiel est de croire en quelque chose : votre destin, votre vie, votre*

*karma ...*

*Cette attitude a toujours marché pour moi, et elle a régi ma vie. »*

**Steve Jobs**

*Je n'ai pas échoué. J'ai trouvé dix mille moyens qui ne fonctionnent pas.*

**Albert Einstein**

*Le temps met tout en lumière.*

**Thalès**

## *DEDICACES*

*Je dédie ce modeste travail à :*

*A mes chers parents qui m'ont soutenue avec leurs disponibilités et leurs encouragements, que Dieu les protègent*

*A mes très chers frères, sœurs et mes gendres Kacem et Habib pour leurs dévouements.*

*A mes chères neveux, nièces et surtout Alaa et Farah.*

*A tous mes amis (es) surtout mes amies intimes Narimane Nordine, Baya Boutouzgha et ma très chère sœur Karima HAKEM que Dieu la protège dans son paradis in cha'allah.*

*A tous ceux qui me sont très chers de près et de loin.*

*A tous ceux qui me sont proches*

*Egalement à toutes les personnes qui m'ont aidé à réaliser ce travail et surtout mes enseignants.*

## *REMERCIEMENTS*

Avant tout, je remercie Dieu le tout Puissant qui m'a donnée la force et la foi et de m'avoir permis d'arriver à ce stade.

Au terme de ce travail, je tiens à remercier toutes celles et tous ceux qui ont participé à sa réalisation.

Toute ma reconnaissance s'adresse en particulier à mes directrices de thèse, Madame **Z. BENGHAREZ** et Madame **Z. KAID OMAR MESRI**, Professeurs à l'université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbés, pour leur travail d'encadrement remarquable, leurs encouragements perpétuels et leurs compétences scientifiques qui ont été les facteurs déterminants de la réussite de ce projet. Ce fût un immense plaisir de travailler sous leurs directions durant ces années de thèse.

J'adresse mes vifs remerciements à Madame **Z. ZIZI**, Professeur à la faculté des Sciences Exactes de l'université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbès, qui me fait un grand honneur en acceptant de présider le jury de mon travail lors de ma soutenance de thèse de doctorat.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur **S. GHALEM**, Professeur à la faculté des Sciences de l'université de Tlemcen, de l'intérêt qu'il porte à ce travail, qu'il soit également très vivement remercié d'avoir accepté d'être membre du jury de cette thèse.

Je suis honoré que Monsieur **A. DEBAB**, Professeur à la faculté de Chimie de l'université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf d'Oran ait accepté d'être membre du jury de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

Je tiens à remercier Monsieur **A. MORSLI**, Maître de conférences A, à la faculté de Chimie de l'université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf d'Oran, d'examiner ce travail de thèse et pour sa présence parmi les membres du jury. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je suis très reconnaissante à Monsieur **J. GREENER**, Professeur à l'université Laval, de m'avoir accueillie dans son laboratoire de recherche

« Microfluidics and Spectroscopy of Materials » (Canada) sans oublier également de remercier toute l'équipe du laboratoire : *François, Arnaud, Eya* et *Adnane* pour leurs nombreux conseils et à rendre mon stage au Canada intéressant et enrichissant.

Je remercie *M. PARVINZADEH GASHTI*, Docteur au Département de Chimie et Biochimie, de l'université de Berne pour sa participation à l'avancement de mes travaux. Je souhaite également remercier Messieurs Docteurs *P. ZARABADI* et *M. POUSTI* pour leurs implications importantes dans le développement du dépôt de notre biomatériau, la réalisation du dispositif microfluidique et le biofilm bactérien ainsi que leurs aides scientifiques et techniques à l'université Laval (Canada).

Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance à Madame *B. BOUTOUIZGHA* pour son aimable disponibilité, Ex Responsable du Centre de Mesures (CMFS) de la Faculté des Sciences Exactes UDL Sidi Bel-Abbès, sans oublier Madame *N. NORDINE* pour ses précieux conseils et ses discussions scientifiques intéressantes dans le suivi et la réalisation de mes travaux de recherche.

Je remercie sincèrement Mademoiselle *K. ZEDJINE* et Monsieur *A. EL-MEZOUAR*, pour leurs aides techniques et tous les membres du laboratoire (CMFS) qui ont toujours cru en moi et en mes capacités et qui ont su me motiver, me soutenir et qui ont contribué au bon déroulement de ce mémoire et aux quels ce travail appartient aussi.

Je me vois dans l'obligation de les citer tous pour pérenniser leurs souvenirs dans ma Thèse. Merci donc à Madame *R. BENABDALLAH BENARMAS*, Madame *Z. KHIATI*, Monsieur *A. DEBAB*, Monsieur *A. BENHAMOU* et Monsieur *N. TCHOUAR* de l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran (USTO-MB).

Je ne saurais oublier de remercier mes collègues de chimie et électrotechnique: Melle *H. SEHIL*, Mme *I. AOUES*, Melle *S.A. NACER*, Mme *N. NORDINE*, Mme *A. BELAGOUN*, Melle *N. BENCHIKH*, Mr *A.A. BENDAOUDI*, Mr *N.*

**BOUDOUAIA**, Mr *O. Madani Fouatih* et Mr **A. BENALI**, pour leur compréhension, leur gentillesse et leur esprit d'équipe.

Je remercie chaleureusement tous mes enseignants qui ont contribué à mon enseignement en graduation et post-graduation.

Je remercie ma famille et surtout mes parents qui sont là depuis toujours et pour toujours au premier rang pour me soutenir quel que soit la décision ou le choix que je fasse, dans les bons et moins bons moments.

Merci à Dieu, qui me protège et m'aide dans les épreuves de la vie.  
Je remercie tous ce qui m'ont aidé à réaliser ce travail de loin et de près.

*Vous qui lirez ce manuscrit ; grâce à vous je continuerai...*

## *Liste des symboles et abréviations*

**CaHAp** : Hydroxyapatite

**FAp** : Fluorapatite

**ClAp** : Chlorapatite

**TCP** : Tricalcium de phosphate

**OCP** : Octacalcium de phosphate

**PMMA** : Polyméthacrylate de méthyle

**PVA** : Polyacétate de vinyle

**PE** : Polyéthylène

**PTFE** : polytetrafluoroéthylène

**PGA** : Acide polyglycolique

**PLA** : acide lactique

**Ca/P** : rapport atomique

**Å** : Ångström

**DRX** : Diffraction des rayons X

**FTIR** : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

**mm Hg** : millimètre de mercure

**FCaHAp** : Fluorhydroxyapatite

**ClCaHAp** : Chlorhydroxyapatite

**C<sub>A</sub>-CaHAp et C<sub>B</sub>-CaHAp** : Hydroxyapatite carbonatée

**Fig.** : Figure

**Tab.** : Tableau

**K<sub>sp</sub>** : Produit de solubilité

**r.p.m** : Rotation par minute

**pH** : Potentiel d'hydrogène

**S<sub>Sp</sub>** : Surfaces spécifiques

**M** : Molaire

**mg** : Mili-gramme

**min** : Minute

**mM** : Mili-mole

**nm** : Nanomètre

**mL** : Millilitre

**AFNOR** : Association Française de Normalisation

**V. guide** : Valeur guide

**N. A. min** : Norme Algérienne minimale

**N. A. max** : Norme Algérienne maximale

**N. OMS min** : Norme d'Organisation Mondiale de la Santé minimale

**N. OMS max** : Norme d'Organisation Mondiale de la Santé maximale

**Etiqu** : Etiquette

**Exp** : Expérimentale

**JORA** : Journal Officiel de la République Algérienne

**IRTF-ATR**: Spectrométrie Infrarouge par Transformée de Fourier en mode Réflexion Totale Atténuée

**MEB** : Microscope électronique à balayage

**Tps** : Temps

**PDMS** : Polydiméthylsiloxane

## *Liste des figures*

### *Chapîtres I :*

<b>Figure I.1:</b> Projection sur le plan de base [001] de la structure cristallographique de l' $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ .....	12
<b>Figure I.2:</b> Diagramme de DRX d'une hydroxyapatite stœchiométrique.....	13
<b>Figure I.3:</b> Spectre FTIR d'une hydroxyapatite stœchiométrique.....	14
<b>Figure I.4:</b> Spectre Raman d'une hydroxyapatite stœchiométrique.....	14
<b>Figure I.5:</b> Diagramme de phase du système $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ (C= $\text{CaO}$ , P= $\text{P}_2\text{O}_5$ ) à P = 500 mm Hg.....	15
<b>Figure I.6:</b> Structure générale illustrant la cellule d'unité du Fluorapatite.....	17
<b>Figure I.7:</b> Diagramme de phase du système $\text{CaF}_2\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .....	17
<b>Figure I.8:</b> Diagramme de DRX d'une fluorapatite stœchiométrique.....	18
<b>Figure I.9:</b> Diagramme de DRX d'une chlorapatite stœchiométrique monoclinique comparé aux diagrammes de référence d'une chlorapatite de structure monoclinique (JCPDS 01-070-1454) et hexagonale (JCPDS 00-33-0271).....	19
<b>Figure I.10:</b> Diagramme de phase du système $\text{CaCl}_2\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .....	20
<b>Figure I.11 :</b> Structure cristallographique de la Chlorapatite.....	20
<b>Figure I.12 :</b> Projection sur le plan de base de la maille hexagonale de l'apatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ .....	21
<b>Figure I.13 :</b> Projection structurale de la maille hexagonale de l'apatite (groupe d'espace P63/m) de formule brute $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})$ selon le plan (001), laissant apparaitre la présence de deux types de tunnels colinéaires avec l'axe cristallographique c du réseau (les tunnels I et II).....	22
<b>Figure I.14:</b> Environnement du calcium des sites I (cas de la Fluorapatite Y = F).....	22
<b>Figure I.15 :</b> Environnement du calcium des sites II (cas de la Fluorapatite Y = F).....	23
<b>Figure I.16 :</b> Position des ions $\text{F}^-$ , $\text{Cl}^-$ et $\text{OH}^-$ par rapport au triangle $\text{Ca}_{\text{II}}$ le long de l'axe sénaire hélicoïdal.....	24
<b>Figure I.17 :</b> Liaisons entre les groupements $\text{PO}_4^{3-}$ et les ions $\text{Ca}^{2+}$ .....	24

**Figure I.18** : Tunnels et Environnement de l'axe sénaire hélicoïdal du réseau des apatites de OH<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, et F<sup>-</sup>.....27

**Figure I.19**: Projection de la structure de C<sub>A</sub>-CaHAp sur les plans (001) et (010).....30

**Figure I.20** : stabilité thermique de phosphates de calcium de structure apatitique de compositions chimiques différentes.....32

**Figure I.21** : Stabilité relative de la fluorapatite (FAp) et de l'hydroxyapatite (CaHAp).....33

**Figure I.22**: Stabilité relative de la fluorapatite (FAp) et de l'hydroxyapatite (CaHAp) synthétique.....33

**Figure I.23** : Quantité de protons consommés par dissolution de la fluorapatite et hydrolyse des espèces aqueuses au cours des titrages acido-basiques en fonction du pH aux différentes forces ioniques (I=0,5M, I=0,1M et I=0,01M).....37

**Figure I.24** : Evolution au cours du temps d'une suspension d'apatite et apatites modifiées dans l'eau acidifiée (pH 5). Les traits continus sont ajoutés pour une meilleure lecture des points expérimentaux.....38

**Figure I.25** : Courbes d'absorptions des protons H<sup>+</sup> pour différentes vitesses d'agitation à pH 4,5 avec 10 mg d'CaHAp.....39

**Figure I.26** : Schéma représentatif de l'échange des ions lors du contact apatite–solution.....40

**Figure I.27** : à pH 5,0 avec 20 mg d'CaHA + 0,1 M HNO<sub>3</sub> les solutions sont composées de : (a) sans inhibiteur ; (b) 0,02 mM Al ; (c) 0,1 mM Al; (d) 0,1 mM F ;(e) 0,02 mM Al + 0,1 mM F ; (f) 0,09 mM Al + 0,1 mM F.....41

**Figure I.28**: à pH 5,0 avec 17 mg d'CaHA + 0.1 M HNO<sub>3</sub> les solutions sont composées de : (a) sans inhibiteur ; (b) 0,02 mM Al ; (c) 0,1 mM Al; (d) 0,1 mM F ; (e) 0,02 mM Al + 0,1 mM F ; (f) 0,09 mM Al + 0,1 mM F.....41

## *Chapitres II :*

**Figure II.1**: Schéma représentant le modèle de la couche hydratée à la surface d'un nanocristal d'apatite biologique sous forme de plaquette.....57

**Figure II.2**: Coupe transversale d'une dent montrant ses différentes composantes...59

**Figure II.3**: Cinq étapes du développement d'un biofilm sur une surface dure.....67

<b>Figure II.4:</b> Facteurs impliqués dans l'étiologie carieuse.....	72
<b>Figure II.5.a:</b> Processus de déminéralisation en absence d'ion Fluorure.....	73
<b>Figure II.5.b:</b> Processus de reminéralisation en présence d'ion Fluorure.....	74
<b>Figure II.6:</b> Cycle de déminéralisation-reminéralisation.....	76
<b>Figure II.7:</b> Cycle de reminéralisation d'émail dentaire.....	77
<b>Figure II.8:</b> Réactivité du fluorure.....	81
<b>Figure II.9:</b> Formes respectivement légère, modérée et sévère de fluorose dentaire...83	
<b>Figure II.10:</b> Exemple d'aspect clinique et radiographique d'un cas de fluorose osseuse identifié.....	84

### *Chapitres III:*

<b>Figure III.1:</b> Evaluation de la consommation (disponibilités) des eaux embouteillées en Algérie (Litres/Hab-an).....	98
<b>Figure III.2:</b> Localisations géographiques des eaux embouteillées Algériennes.....	99
<b>Figure III.3:</b> Courbe d'étalonnage des ions fluorures.....	102
<b>Figure III.4:</b> Histogramme de paramètres physiques des eaux embouteillées « eaux minérales naturelles et eaux de sources ».....	104
<b>Figure III.5:</b> Histogramme des teneurs en $Ca^{2+}$ des eaux embouteillées « eaux minérales naturelles et eaux de sources ».....	106
<b>Figure III.6:</b> Histogramme des teneurs en $Mg^{2+}$ des eaux embouteillées « eaux minérales naturelles et eaux de sources ».....	108
<b>Figure III.7:</b> Histogramme des teneurs en $Na^{+}$ des eaux embouteillées « eaux minérales naturelles et eaux de sources ».....	110
<b>Figure III.8:</b> Histogramme des teneurs en $K^{+}$ des eaux embouteillées « eaux minérales naturelles et eaux de sources ».....	111
<b>Figure III.9:</b> Histogramme des teneurs en $Cl^{-}$ des eaux embouteillées « eaux minérales naturelles et eaux de sources ».....	112
<b>Figure III.10:</b> Histogramme des teneurs en $HCO_3^{-}$ des eaux embouteillées « eaux minérales naturelles et eaux de sources ».....	114
<b>Figure III.11:</b> Histogramme des teneurs en $SO_4^{2-}$ des eaux embouteillées « eaux minérales naturelles et eaux de sources ».....	116

<b>Figure III.12:</b> Histogramme des teneurs en $\text{NO}_3^-$ des eaux embouteillées « eaux minérales naturelles et eaux de sources ».....	117
<b>Figure III.13:</b> Histogramme des teneurs en $\text{F}^-$ des eaux embouteillées (Eaux minérales naturelles).....	118
<b>Figure III.14:</b> Histogramme des teneurs en $\text{F}^-$ des eaux embouteillées (Eaux de sources).....	119
<b>Figure III.15:</b> Histogramme de la répartition des eaux selon la teneur en Fluor.....	121
<b>Figure III.16.a:</b> Diagramme de Piper d'eaux de source embouteillées.....	122
<b>Figure III.16.b:</b> Diagramme de Piper d'eaux minérales naturelles embouteillées...	123
 <i>Chapîtres IV :</i>	
<b>Figure IV.1:</b> Montage expérimental.....	135
<b>Figure IV.2:</b> Spectre ATR-FTIR de la poudre d'hydroxyapatite synthétique.....	140
<b>Figure IV.3:</b> Diagramme de diffraction des rayons X de la CaHAp synthétique.....	142
<b>Figure IV.4:</b> Micrographies (a-c) MEB de la poudre d'hydroxyapatite synthétique $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ .....	143
<b>Figure IV.5:</b> Cinétique de dissolution d'CaHA à pH 5,0 avec : (— $[\text{F}^-]$ 0 ppm; - - - $[\text{F}^-]$ 1 ppm; ..... $[\text{F}^-]$ 10 ppm).....	144
<b>Figure IV.6:</b> Cinétique de dissolution d'CaHA à pH 6,0 avec : (— $[\text{F}^-]$ 0 ppm; - - - $[\text{F}^-]$ 1 ppm; ..... $[\text{F}^-]$ 10 ppm).....	144
<b>Figure IV.7:</b> Cinétique de la dissolution d'hydroxyapatite.....	145
<b>Figure IV.8:</b> (a-c) Ordres réactionnels en fonction du temps de la dissolution de CaHAp dans un pH=5,2.....	146
<b>Figure IV.9:</b> Concentration $[\text{OH}^-]$ mol/L en fonction de la racine carrée du temps de la dissolution de CaHAp dans un pH=5,2.....	147
<b>Figure IV.10:</b> Volume du $\text{HNO}_3$ versé en fonction de la racine carrée du temps de la dissolution de CaHAp dans un pH=5,2.....	147
<b>Figure IV.11.a:</b> Taux d'inhibition et les $[\text{F}^-]$ mg/L.....	149
<b>Figure IV.11.b:</b> Coefficient de dissolution et les $[\text{F}^-]$ mg/L.....	149
<b>Figure IV.12:</b> Spectre ATR-FTIR de la poudre d'hydroxyapatite en présence de 0,5 mg/L $\text{F}^-$ et 20 mg de CaHAp.....	150

<b>Figure IV.13:</b> Localité des échantillons étudiés.....	152
<b>Figure IV.14:</b> Cinétique de dissolution de l' hydroxyapatite Manbaa.....	153
<b>Figure IV.15:</b> Cinétique de dissolution de l' hydroxyapatite El-Goléa.....	153
<b>Figure IV.16:</b> Cinétique de dissolution de l' hydroxyapatite Hayet 'DANONE'.....	154
<b>Figure IV.17:</b> Cinétique de dissolution de l' hydroxyapatite Messerghine.....	154
<b>Figure IV.18:</b> Cinétique de dissolution de l' hydroxyapatite Ain Bouglez.....	155
<b>Figure IV.19:</b> Cinétique de dissolution de l' hydroxyapatite en présence des eaux embouteillées du Nord Algérien.....	156
<b>Figure IV.20:</b> Cinétique de dissolution de l' hydroxyapatite en présence des eaux embouteillées du l'Est Algérien.....	157
<b>Figure IV.21:</b> Cinétique de dissolution de l' hydroxyapatite en présence des eaux embouteillées du Sud Algérien.....	158
<b>Figure IV.22:</b> Cinétique de dissolution de l' hydroxyapatite en présence des eaux embouteillées du l'Ouest Algérien.....	159
<b>Figure IV.23:</b> Cinétique de dissolution de l' hydroxyapatite en présence des eaux embouteillées du Centre Algérien.....	159
<b>Figure IV.24:</b> Cinétique de dissolution de l' hydroxyapatite en présence de l'ensemble des eaux embouteillées.....	160
<b>Figure IV.25: (a-d)</b> Cinétique de dissolution de l' hydroxyapatite en présence de différentes concentrations en $F^-$ et $Al^{3+}$ .....	163
<b>Figure IV.26:</b> Cinétique de dissolution de l' hydroxyapatite en présence de différentes concentrations en $F^-$ et 0,1 mg/L de $Al^{3+}$ .....	164
<b>Figure IV.27.a:</b> Taux d'inhibition en présence des ions fluorures-Aluminium.....	165
<b>Figure IV.27.b:</b> Coefficient de dissolution en présence des ions fluorures-Aluminium.....	165
<b>Figure IV.28:</b> Spectre ATR-FTIR de la poudre d'hydroxyapatite en présence de 0,5 mg/L $F^-$ et 0,1 mg/L $Al^{3+}$ .....	167
<b>Figure IV.29:</b> (a) 1,5 mg/ L $F^-$ + 0,00 mg/L $Al^{3+}$ + 20 mg CaHap x1000, 10 $\mu m$ (b) 1,5 mg/ L $F^-$ + 0,1 mg/L $Al^{3+}$ + 20 mg CaHa x250, 100 $\mu m$ .....	168
<b>Figure IV.30: (a-c)</b> Cinétiques de dissolutions de l' hydroxyapatite en présence de différentes concentrations en $F^-$ et $Cl^-$ .....	169

**Figure IV.31:** Cinétique de dissolution de l'hydroxyapatite en présence de différentes concentrations en F<sup>-</sup> et 250 mg/L de Cl<sup>-</sup>.....170

**Figure IV.32.a:** Taux d'inhibition en présence des ions fluorures-Chlorures.....171

**Figure IV.32.b:** Coefficient de dissolution en présence des ions fluorures-Chlorures.....171

**Figure IV.33:** Spectre ATR-FTIR de la poudre d'hydroxyapatite en présence de 0,5 mg/L F<sup>-</sup> et 50 mg/L Cl<sup>-</sup>.....173

**Figure IV.34: (a-c)** Cinétique de dissolution de l'hydroxyapatite en présence de différentes concentrations en F<sup>-</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.....175

**Figure IV.35:** Cinétique de dissolution de l'hydroxyapatite en présence de différentes concentrations en F<sup>-</sup> et 250 mg/L de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.....175

**Figure IV.36.a:** Taux d'inhibition en présence des ions fluorures-Sulfates.....176

**Figure IV.36.b:** Coefficient de dissolution en présence des ions fluorures-Sulfates.....177

**Figure IV.37:** Spectre ATR-FTIR de la poudre d'hydroxyapatite en présence de 0,5 mg/L F<sup>-</sup> et 100 mg/L SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.....178

**Figure IV.38: (a-c)** Cinétique de dissolution de l'hydroxyapatite en présence de différentes concentrations en F<sup>-</sup> et HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>.....180

**Figure IV.39.a:** Taux d'inhibition en présence des ions fluorures-Bicarbonates.....181

**Figure IV.39.b:** Coefficient de dissolution en présence des ions fluorures-Bicarbonates.....181

**Figure IV.40:** Effet des anions interférents dans la défluoration chimique de n-CaHAp.....183

**Figure IV.41:** Spectre ATR-FTIR de la poudre d'hydroxyapatite en présence de 0,5 mg/L F<sup>-</sup> et 20 mg/L HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>.....184

**Figure IV.42:** Biofilm Bactérien sur une surface dentaire.....188

**Figure IV.43:** Dispositif microfluidique.....189

**Figure IV.44:** Dispositif microfluidique du dépôt d'hydroxyapatite sous microscope optique à lumière blanche.....190

**Figure IV.45:** Cinétique de dissolution du dépôt d'hydroxyapatite à différents pH avec un débit de 0,2 mL/min en fonction de temps.....190

**Figure IV.46:** Photos obtenues sous microscope optique à lumières blanches montrant l'adhésion de la couche bactérienne. ....191

**Figure IV.47:** Mesure de l'intensité moyenne de la lumière de surface obtenue suite au test d'adhésion de la couche bactérienne en fonction du temps.....192

**Figure IV.48:** Des photos représentant une cinétique de 1 à 4 jours, le dépôt de l'apatite en présence de la *Streptococcus Salivarius* et un milieu glucosé.....192

**Figure IV.49: (a-b)** Mesure d'intensité moyenne de la lumière de surface obtenue en fonction de temps.....193

**Figure IV.50:** Des photos représentant une cinétique de 1 à 6 jours, le dépôt de l'apatite en présence de la *Streptococcus Salivarius* et un milieu non glucosé.....194

**Figure IV.51: (a-b)** Mesure d'intensité moyenne de la lumière en fonction du temps.....194

**Figure IV.52:** Dispositif microfluidique du dépôt d'apatite sur une plaque de Germanium.....195

**Figure IV.53:** Mesure de l'absorbance moyenne à différents pH avec un débit de 0,2 mL/min en fonction du temps.....196

**Figure IV.54.a:** Spectre ATR-FTIR du dépôt d'hydroxyapatite sur une plaque de Germanium en présence de bactéries et un milieu nutritif glucosé et débit 0,2.....197

**Figure IV.54.b:** Mesure de l'absorbance moyenne de surface obtenue en fonction du temps dans un milieu nutritif glucosé.....198

**Figure IV.55.a:** Spectre ATR-FTIR du dépôt d'hydroxyapatite sur une plaque de Germanium en présence de bactéries et un milieu nutritif non glucosé et débit 0,2...199

**Figure IV.55.b:** Mesure d'absorbance moyenne de surface obtenue la formation de biofilm en fonction de temps dans un milieu nutritif non glucosé.....200

*Liste des tableaux*

*Chapîtres I :*

<b>Tableau I.1:</b> Classification des biomatériaux.....	7
<b>Tableau I.2 :</b> Quelques utilisations de l'hydroxyapatite dans le domaine de la médecine.....	9
<b>Tableau I.3 :</b> Principales familles d'orthophosphate de calcium.....	10
<b>Tableau I.4:</b> Distances inter-réticulaires et intensités des principales raies de diffraction des RX de la ClAp de structure hexagonale (JCPDS 33-271) et monoclinique (JCPDS 01-70-1454).....	19
<b>Tableau I.5 :</b> Principales substitutions dans la structure apatitique.....	25
<b>Tableau I.6 :</b> Enthalpie de formation de trois compositions d'apatite à 25°C, sous une pression de 1 bar.....	35

*Chapîtres II :*

<b>Tableau II.1:</b> Compositions et paramètres de la maille cristallographique de l'hydroxyapatite stoechiométrique et de l'apatite constituant l'émail, la dentine et l'os.....	56
<b>Tableau II.2:</b> Constituants de l'émail dentaire.....	60
<b>Tableau II.3:</b> Constituants de la dentine.....	61
<b>Tableau II.4:</b> Principaux streptocoques de la cavité buccale humaine.....	69

*Chapîtres III :*

<b>Tableau III.1:</b> Eaux embouteillées Algériennes.....	95
<b>Tableau III.2:</b> Taux de consommation des boissons par la population Algérienne.....	98
<b>Tableau III.3:</b> Comparaison des indicateurs de qualité des eaux minérales naturelles et eaux de sources.....	103
<b>Tableau III.4.a:</b> Classification des eaux minérales en Algérie en fonction de la minéralisation.....	124
<b>Tableau III.4.b:</b> Classification des eaux minérales en Algérie en fonction de la composition ionique.....	125

**Tableau III.5.a:** Matrice de corrélation des paramètres physico-chimiques (Résultats expérimentaux).....126

**Tableau III.5.b:** Matrice de corrélation des paramètres physico-chimiques (résultats expérimentaux et valeurs d'étiquettes).....128

*Chapîtres IV :*

**Tableau IV.1 :** Position et attribution des bandes infrarouges de l'CaHAp synthétique.....141

**Tableau IV.2 :** Position, intensité et attribution des bandes infrarouges de l'CaHAp synthétique en présence de 0,5 mg/L F<sup>-</sup>.....151

**Tableau IV.3 :** Position, intensité et attribution des bandes infrarouges de l'CaHAp synthétique en présence de 0,5 mg/L F<sup>-</sup> et 0,1 mg/L Al<sup>3+</sup>.....168

**Tableau IV.4 :** Position, intensité et attribution des bandes infrarouges de l'CaHAp synthétique en présence de 0,5 mg/L F<sup>-</sup> et 50 mg/L Cl<sup>-</sup>.....174

**Tableau IV.5 :** Position, intensité et attribution des bandes infrarouges de l'CaHAp synthétique en présence de 0,5 mg/L F<sup>-</sup> et 100 mg/L SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.....178

**Tableau IV.6 :** Position, intensité et attribution des bandes infrarouges de l'CaHAp synthétique en présence de 0,5 mg/L F<sup>-</sup> et 20 mg/L HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>.....184

## *Sommaire*

<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	1
<b>Références bibliographiques</b> .....	5

### **PARTIE I SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**

#### **CHAPITRE I**

#### **Structure et propriétés des Biomatériaux « Les apatites »**

I. Introduction.....	6
I.1. Biomatériaux : Généralité.....	6
I.2. Phosphates de calcium.....	8
I.3. Intérêts et domaines d'applications des apatites.....	8
I.4. Apatites phosphocalciques naturelles.....	10
I.4.1. Hydroxyapatite.....	11
I.4.2. Fluorapatite et Fluorhydroxyapatite.....	16
I.4.3. Chlorapatite et Chlorhydroxyapatite.....	18
I.5. Structure cristallographique des apatites.....	21
I.6. Substitutions dans le réseau apatitique.....	25
I.6.1. Echange cationique et anionique.....	25
I.6.1.a. Substitution des ions $Me^{2+}$ .....	25
I.6.1.b. Substitution des ions $XO_4^{3-}$ .....	26
I.6.1.c. Substitution des ions $Y^-$ .....	27
I.7. Apatites biologiques : Constitution du tissu osseux.....	28
I.7.1. Substitutions dans le réseau apatitique biologique.....	28
I.7.1.a. Substitution de $Ca^{2+}$ .....	28
I.7.1.b. Substitution de $PO_4^{3-}$ .....	28
I.7.1.c. Substitution d' $OH^-$ .....	29
I.7.1.d. Substitution d' $OH^-$ et/ou $PO_4^{3-}$ par des ions $CO_3^{2-}$ .....	29
I.8. Propriétés physico-chimiques des apatites.....	31
I.8.1. Solubilité.....	31
I.8.2. Stabilité.....	32
I.8.3. Processus de diffusion.....	35
I.8.4. Surface spécifique.....	35
I.8.5. Pouvoir adsorbant des Hydroxyapatites en phase aqueuse.....	35
I.9. Facteurs influençant le phénomène de dissolution.....	36
I.9.1. Influence de la température sur la vitesse de dissolution d'hydroxyapatite.....	37

I.9.2. Influence du pH sur la vitesse de dissolution.....	38
I.9.3. Influence de l'agitation du milieu sur la vitesse de dissolution de CaHAp.....	39
I.9.4. Influence des éléments présents en solution sur la vitesse de dissolution d'CaHAp (Force ionique).....	40
I.9.4.a. Effet d'aluminium Al <sup>3+</sup> .....	41
I.9.4.b. Effet des chlorures Cl <sup>-</sup> .....	42
I.9.4.c. Effet des Carbonates CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> .....	43
I.9.4.d. Effet des sulfates SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> .....	44
I.10. Conclusion.....	45
Références bibliographiques.....	46

## **CHAPITRE II**

### **Tissus calcifiés et l'environnement buccal**

II. Introduction.....	55
II.1. Tissus calcifiés.....	55
II.1.a. Généralités.....	55
II.1.b. Tissu osseux.....	56
II.1.c. Dent.....	58
II.2. Construction des tissus dentaires.....	58
II.2.a. Émail dentaire.....	59
II.2.b. Dentine (ou Ivoire).....	61
II.2.c. Pulpe dentaire.....	62
II.2.d. Cément.....	62
II.3. Salive.....	63
II.3.1. Composition de la salive.....	63
II.3.1.a. Substances inorganiques.....	63
II.3.1.b. Substances organiques.....	64
II.3.1.c. Autres constituants.....	64
II.3.2. Caractérisation physico-chimique de la salive.....	64
II.3.2.a. Débit salivaire.....	64
II.3.2.b. pH de la salive.....	64
II.3.2.c. Rôle de la salive.....	65
II.3.2.d. Fonction protectrice de la salive.....	66
II.4. Plaque dentaire.....	66
II.4.1. Biofilms.....	66
II.4.2. Structure et étapes de formation de Biofilms.....	67
II.4.3. Principaux streptocoques de la cavité buccale humaine.....	68
II.4.4. Plaque bactérienne.....	69

II.4.5. Rôle de la plaque bactérienne.....	70
II.5. Maladies parodontales.....	70
II.5.1. Carie dentaire.....	70
II.6. Etiologie et physiologie du processus carieux.....	71
II.6.1. Déminéralisation.....	73
II.6.2. Réminéralisation.....	74
II.7. Réaction d'acide avec l'apatite à la surface de la dent.....	75
II.8. Prévention de la carie dentaire.....	76
II.9. Fluor.....	78
II.9.1. Sources d'apport naturel en Fluor.....	78
II.9.1.a. Eau de boisson.....	79
1. Eaux de distribution publique.....	79
2. Eaux embouteillées.....	79
2.1. Eaux minérales naturelles.....	79
2.2. Eaux de sources.....	80
II.9.1.b. Aliments.....	80
II.9.1.c. Air.....	80
II.9.2. Effet du Fluor sur la santé.....	81
II.9.3. Effet du Fluor dans la construction de l'émail dentaire.....	81
II.9.4. Bienfaits des ions Fluorures.....	82
II.9.5. Risques liés à un apport excessif en Fluor.....	83
II.10. Stratégie de la prévention de la carie dentaire : Exemple de l'Algérie « Programme Fluor ».....	84
II.11. Conclusion.....	85
Références bibliographiques.....	86

**PARTIE II**  
**Etude expérimentale**

**CHAPITRE III**

**Eaux embouteillées Algériennes**

III. Introduction.....	93
III.1. Différentes eaux embouteillées Algériennes selon le Ministère des Ressources en Eau.....	93
III.1.a. Eaux minérales naturelles.....	93
III.1.b. Eaux de sources.....	94
III.2. Réglementation.....	96
III.2.1. Durée de conservation.....	96
III.2.2. Étiquetage.....	96
III.2.3. Mentions obligatoires.....	96
III.2.4. Mentions facultatives: propriétés nutritionnelles liées à la santé.....	97
III.2.5. Réglementation Algérienne.....	97
III.3. Protocole expérimental du dosage de paramètres physico-chimiques des eaux embouteillées.....	99
III.3.1. Échantillonnage et localité de la zone d'étude.....	99
III.3.2. Procédure expérimentale.....	99
III.3.2.a. Paramètres physiques.....	100
III.3.2.b. Paramètres chimiques.....	100
III.4. Résultats et discussions.....	103
III.5. Classification hydro-chimique des eaux (Diagramme de Piper).....	121
III.6. Classification des eaux minérales Algériennes.....	124
III.6.1. Classification en fonction de la minéralisation.....	124
III.6.2. Classification en fonction de la composition ionique.....	125
III.6.3. Matrice de corrélation.....	126
III.6.3.a. Résultats expérimentaux.....	126
III.6.3.b. Résultats expérimentaux et valeurs d'étiquettes.....	128
III.7. Discussion générale.....	129
Références bibliographiques.....	131

---

**CHAPITRE IV****IV.I. Incidence des eaux embouteillées sur la dissolution d'hydroxyapatite.**

IV.I. Introduction.....	134
IV.I.1. Procédures expérimentales.....	134
IV.I.1.1. Etude cinétique de la dissolution de l'hydroxyapatite.....	134
IV.I.1.1.a. Dispositif expérimental.....	134
IV.I.1.2.b. Conditions expérimentales.....	135
IV.I.1.3.c. Produits utilisés dans le protocole expérimental.....	135
IV.I.2. Mode opératoire.....	136
IV.I.3. Techniques de caractérisations.....	137
IV.I.3.1. Spectrométrie Infrarouge par Transformée de Fourier en mode Réflexion Totale Atténuée (IRTF-ATR).....	137
IV.I.3.2. Microscope électronique à balayage (MEB).....	137
IV.I.3.3. Microscope optique à lumière blanche.....	137
IV.I.3.4. Diffraction des rayons X (DRX).....	138
IV.I.4. Résultats expérimentaux.....	139
IV.I.4.1. Cinétique de dissolution de l'hydroxyapatite.....	139
IV.I.4.1.a. Phénomène d'adsorption.....	139
IV.I.4.1.b. Phénomène de dissolution.....	139
IV.I.4.1.c. Phénomène d'échange (OH <sup>-</sup> /F <sup>-</sup> ), (OH <sup>-</sup> /Cl <sup>-</sup> ).....	139
IV.I.4.2. Caractérisation d'hydroxyapatite synthétique.....	140
IV.I.4.3. Effet inhibiteur des fluorures sur le processus de dissolution de l'hydroxyapatite.....	143
IV.I.5. Résultats et discussions.....	145
IV.I.5.1. Cinétique de la dissolution d'CaHAp en absence d'eaux embouteillées.....	145
IV.I.5.1.a. Taux d'inhibition et coefficient de dissolution d'CaHAp en présence des ions fluorures.....	149
IV.I.5.1.b. Caractérisation de CaHAp synthétique en présence de F <sup>-</sup> en solution.....	150
IV.I.5.2. Cinétique de la dissolution d'CaHAp en présence d'eaux embouteillées.....	151
IV.I.5.3. Evaluation de l'effet inhibiteur des eaux embouteillées Algériennes... a. Nord Algérien.....	156
b. Est Algérien.....	156
c. Sud Algérien.....	158
d. Ouest Algérien.....	159
e. Centre Algérien.....	159
IV.I.6. Conclusion.....	161

## **IV.II. Etude d'effet d'interférence des ions présents en solution avec les ions fluorures sur le processus de dissolution d'hydroxyapatite « CaHAp » en milieu acide**

IV.II.1. Effet d'interférence des ions Aluminium ( $\text{Al}^{3+}$ ).....	163
IV.II.1.a. Taux d'inhibition et coefficient de dissolution d'CaHAp en présence de $\text{F}^-$ et $\text{Al}^{3+}$ .....	165
IV.II.1.b. Caractérisation de CaHAp synthétique en présence de $\text{F}^-$ et $\text{Al}^{3+}$ ..	166
IV.II.2. Effet d'interférence des ions chlorures ( $\text{Cl}^-$ ).....	169
IV.II.2.a. Taux d'inhibition et coefficient de dissolution d'CaHAp en présence de $\text{F}^-$ et $\text{Cl}^-$ .....	170
IV.II.2.b. Caractérisation de CaHAp synthétique en présence de $\text{F}^-$ et $\text{Cl}^-$ ...	172
IV.II.3. Effet d'interférence des ions sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$ ).....	174
IV.II.3.a. Taux d'inhibition et coefficient de dissolution d'CaHAp en présence de $\text{F}^-$ et $\text{SO}_4^{2-}$ .....	176
IV.II.3.b. Caractérisation de CaHAp synthétique en présence de $\text{F}^-$ et $\text{SO}_4^{2-}$ .....	177
IV.II.4. Effet d'interférence des ions bicarbonates ( $\text{HCO}_3^-$ ).....	179
IV.II.4.a. Taux d'inhibition et coefficient de dissolution d'CaHAp en présence de $\text{F}^-$ et $\text{HCO}_3^-$ .....	181
IV.II.4.b. Caractérisation de CaHAp synthétique en présence de $\text{F}^-$ et $\text{HCO}_3^-$ .....	183
IV.II.5. Discussion générale.....	185

## **IV.III. Simulation du fluide biologique avec possibilité d'application dans la dissolution de l'hydroxyapatite dentaire et formation de biofilm à la surface**

IV.III. Introduction.....	187
IV.III.1. Protocole expérimental.....	188
IV.III.1.a. Dispositif Microfluidique.....	188
IV.III.1.b. Souches bactériennes et conditions de culture.....	189
IV.III.2. Matériaux et procédure expérimentale.....	189
1. Suivi cinétique, in vitro, de la dissolution de Biomatériau par Microscopie optique à lumière blanche (1 <sup>er</sup> volet).....	189
A. Résultats et discussion.....	190
a. A différents pH.....	190
b. Présence de la Bactérie Streptococcus Salivarius.....	191
c. Présence de la Bactérie Streptococcus Salivarius dans un milieu contient du Glucose avec un débit de 0,2 mL/min.....	192
d. Présence de la Bactérie Streptococcus Salivarius dans un milieu ne contient pas de Glucose avec un débit de 0,2 mL/min.....	193

2. Suivi cinétique, in vitro, de la dissolution de Biomatériau par ATR-FTIR sur une surface de Germanium (2 <sup>ème</sup> volet).....	195
B. Résultats et discussion.....	196
a. A différents pH.....	196
b. Présence de la Bactérie Streptococcus Salivarius dans un milieu contient de Glucose.....	197
c. Présence de la Bactérie Streptococcus Salivarius dans un milieu ne contient pas de Glucose.....	198
IV.III.3. Discussion générale.....	201
Références bibliographiques.....	203
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>207</b>
<b>ANNEXE</b>	



*Introduction Générale*

## *INTRODUCTION GENERALE*

Les maladies bucco-dentaires sont qualifiées par l'OMS (Organisation Mondiale de la Santé) comme des problèmes de santé publique majeurs en raison de leur prévalence et de leur incidence élevées dans la plupart des régions du monde [1-3] et plus précisément dans les pays en voie de développement. En effet, celles-ci atteignent principalement les populations défavorisées et socialement marginalisées.

La carie dentaire, 3<sup>ème</sup> fléau de morbidité mondiale, et les maladies parodontales sont les affections bucco-dentaires les plus fréquentes. La carie dentaire représente actuellement la maladie chronique la plus courante chez les enfants, dans les pays du tiers monde elle est cinq fois plus fréquente que l'asthme, et sept fois plus répandue que les allergies saisonnières [4]. Cependant, la carie dentaire demeure une pathologie accessible à la prévention à l'échelle individuelle et collective. L'introduction des fluorures comme mesure de prévention primaire de la carie dentaire a mis en évidence les effets bénéfiques (topiques ou systématiques) du fluor. En effet, le fluor interfère avec le processus de la carie en réduisant la déminéralisation et en améliorant la reminéralisation de l'émail dentaire constituée principalement de l'hydroxyapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  CaHAp [5]. La présence du Fluor dans la cavité buccale à de faibles concentrations (10 à 100 ppm) et de façon constante inhibe la production d'acide par les bactéries et les ions fluorures s'associent aux ions Calcium et Phosphates de l'émail, libérés lors de la déminéralisation, et transforment la structure de l'émail en Fluoroapatite, plus résistante aux attaques acides que l'hydroxyapatite, le fluor présent dans les fluides oraux améliore ainsi le phénomène naturel de reminéralisation.

A l'heure actuelle, le mécanisme de la dissolution et de la reminéralisation de CaHAp reste très discuté et fait l'objet de plusieurs travaux de recherches [6-8]. Des approches microfluidiques et des investigations in vitro et in vivo ont mis l'accent sur les caractéristiques du milieu buccal, à savoir le pH et la formation de biofilms bactériens à la surface de l'émail, les propriétés de surface et les conditions hydrodynamiques pour contrôler le mécanisme d'action des fluorures en faveur du

processus de reminéralisation du CaHAp ou du ralentissement de sa dissolution [9-13].

Par ailleurs, l'eau de boisson, est le vecteur principal de l'apport en fluor. La connaissance de la concentration exacte en Fluor dans l'eau de distribution publique ou dans l'eau embouteillée est indispensable pour l'efficacité et la réussite de toute mesure préventive de santé bucco-dentaire. Aujourd'hui, l'eau embouteillée (minérale ou de source) est de plus en plus consommée dans la vie quotidienne des consommateurs au détriment de l'eau du robinet, la consommation mondiale d'eau embouteillée s'élevait à 288 milliards de litres en 2012 et devrait atteindre 391 milliards de litres d'ici la fin 2017 [14]. Plusieurs raisons pourraient expliquer cette augmentation mais les vertus thérapeutiques et les propriétés organoleptiques des eaux embouteillées sont les causes les plus fréquemment mentionnées par le consommateur.

Parallèlement au marché mondial, le secteur de l'eau embouteillée en Algérie a connu un développement exceptionnel ces dernières années et compte aujourd'hui une grande variété de marque [15,16] avec des propriétés diversifiées qui permettent le choix et la sélection des eaux selon les besoins du consommateur, qu'ils soient thérapeutiques ou autres. Les différences de compositions qualitatives et quantitatives des eaux, en particulier le taux en Fluorures, permettent d'apprécier le rôle topique que peut jouer l'eau embouteillée sur la dissolution du CaHAp et d'évaluer son importance dans la prévention de la carie dentaire.

Dans une démarche de contrôle de qualité et de prévention de la santé bucco-dentaire, ce travail de thèse a traité 2 volets principaux, le premier a consisté à caractériser les eaux embouteillées algériennes, minérales et de sources, par l'analyse expérimentale, graphique et statistique multivariable des paramètres de qualité physico-chimiques et bactériologiques. L'accent a été porté sur la présence des fluorures et la conformité de l'étiquetage par rapport à cet oligo-élément. Le deuxième volet de ce travail avait pour objectif majeur d'étudier l'incidence des différentes marques d'eaux disponibles sur le marché Algérien sur la dissolution de l'hydroxyapatite CaHAp. Le but était de pouvoir classer les eaux selon leur contribution bénéfique à reminéraliser l'émail dentaire par l'apport adéquat en fluor combiné aux autres minéraux, de même cette étude constitue une base de données

pour les consommateurs et tous les professionnels de la santé, spécialement les dentistes.

Ce travail est structuré en deux principales parties :

**1<sup>ère</sup> Partie:** comprend

- ✓ Le premier chapitre, consacré à une mise au point bibliographique initiale sur les biomatériaux, structures et propriétés, l'accent portera sur l'apatite phosphocalcique, principal constituant chimique de l'émail dentaire.
- ✓ Le second chapitre qui traitera les différents tissus calcifiés, l'environnement buccal et le rôle des fluorures dans la prévention de la carie dentaire. L'importance des mesures de prévention et le programme "Fluor" appliqué en milieu scolaire en Algérie seront présentés.

**2<sup>ème</sup> Partie:** composée des chapitres III et IV reflétant le travail expérimental où est présenté l'ensemble des méthodes expérimentales ainsi que le matériel utilisé dans ce travail. Les techniques employées, dans le domaine de l'analyse physico-chimique et bactériologique des différentes marques d'eaux embouteillées, le dispositif, in vitro, adopté pour suivre les cinétiques de dissolution de l'CaHAp, la simulation du milieu buccal et l'approche microfluidique. Les résultats obtenus sont commentés et discutés

**Conclusion générale:** résume le bilan de l'étude et les nouvelles connaissances établies et propose des perspectives de recherche.

## ***Références bibliographiques***

- [1] D. Sagheri, J. McLoughlin et J.J. Clarkson. The prevalence of dental fluorosis in relation to water or salt fluoridation and reported use of fluoride toothpaste in school-age children. *Eur. Arch. Paediatr. Dent.*, **2007**, vol. 8, p. 62–68.
- [2] S. Aida Borges-Yañez, N. Patiño-Marín, A. Islas-Márquez. Prevalence and Severity of Dental Caries in Adolescents Aged 12 and 15 Living in Communities with Various Fluoride Concentrations. *Winter.*, **2007**, vol. 67 (1), p. 8-13.
- [3] W.K. Kalaajieh et A.C. Rima. Comportement liés à la santé bucco-dentaire chez les écoliers au Liban-Nord. *Eastern Mediterranean Health Journal*, **2000**, vol. 6 (5) p. 987-992
- [4] M. Al-Darwish, W. El Ansari , A. Bener. Prevalence of dental caries among 12–14 year old children in Qatar. *The Saudi Dental Journal*, **2014**, vol. 26, p. 115–125)
- [5] F.W. Yang, Y. Liu, G.F. Zuo, Y.C. Zhu, B.J. Zhang et P.N. Hua . Biomimetic fluorapatite films for conservation of historic calcareous stones. *Chin. Sci. Bull.*, **2012**, vol. 57(13), p. 1590–1594
- [6] S.V. Dorozhkin, Dissolution mechanism of calcium apatites in acids: A review of literature, *World Journal Methodologie*, **2012**, vol. 2(1), p. 1-17.
- [7] C. S. Sundaram, N. Viswanathan et S. Meenakshi. Defluoridation chemistry of synthetic hydroxyapatite at nano scale: Equilibrium and kinetic studies. *Journal of Hazardous Materials*, **2008**, vol. 155, p. 206–215, India.
- [8] I. Cacciotti. Cationic and Anionic Substitutions in Hydroxyapatite. I.V. Antoniac (ed.), Handbook of Bioceramics and Biocomposites. *Springer International Publishing Switzerland* **2015**.
- [9] P. Tschoppe, D. L. Zandim , P. Martus , A. M. Kielbassa. Enamel and dentine remineralization by nano-hydroxyapatite toothpastes. *Journal of dentistry*, **2011**, vol. 39, p. 430-437
- [10] M. Oliveiraa , H. S. Mansurb. Synthetic Tooth Enamel: SEM Characterization of a Fluoride Hydroxyapatite Coating for Dentistry Applications. *Materials Research*, **2007**, vol. 10(2), p. 115-118.
- [11] P. Loskill, C. Zeitz, S. Grandthyll, N. Thewes, F. Müller, M. Bischoff, M. Herrmann et K. Jacobs. Reduced Adhesion of Oral Bacteria on Hydroxyapatite by Fluoride Treatment. *Langmuir*, **2013**, vol. 29, p. 5528–5533.

- [12] M. Parvinzadeh Gashti, J. Asselin, J. Barbeau, D. Boudreau, J. Greener. A microfluidic platform with pH imaging for chemical and hydrodynamic stimulation of intact oral biofilms. *Lab. Chip.*, **2016**, DOI: 10.1039/C5LC01540E.
- [13] M. P. Zarabadi, F. Paquet-Mercier, S. J. Charette et J. Greener. Hydrodynamic Effects on Biofilms at the Biointerface Using a Microfluidic Electrochemical Cell: Case Study of *Pseudomonas* sp. *Langmuir*, **2017**, vol. 33(8), p. 2041–2049.
- [14] Bottled water consumption worldwide from **2007** to **2017** (in billion liters), report in <https://www.statista.com/statistics/387255/global-bottled-water-consumption>.
- [15] A. Ferrah. Industrie de l'eau embouteillée en Algérie: Brève revue. **26/10/2013** (DZ-AGRO INNOVATION) Horizon 2020.
- [16] Boisson sans alcool (**2014**). L'eau minérale en Algérie [http://www.boisson-sans-alcool.com/marques\\_eau-algerie.html](http://www.boisson-sans-alcool.com/marques_eau-algerie.html). Consulté le **12/01/2017**

*PARTIE I*

*Synthèse Bibliographique*

*Chapitre I*  
*Structures et propriétés des*  
*Biomatériaux «Apatites »*

---

## ***I. Introduction***

Le secteur des biomatériaux est un marché qui ne cesse de croître en développant encore aujourd'hui de nouvelles applications (outils chirurgicaux, implants).

En 1986 à Chester [1], une définition a été retenue lors du congrès de la Société Européenne de Biomateriaux : « Les biomatériaux sont des matériaux non vivants conçus et utilisés dans un dispositif médical destinés à interagir avec les systèmes biologiques à des fins thérapeutiques ou préventives » [2]. La notion de biomatériau est entièrement contenue dans la nécessaire prise en compte du contact temporaire ou permanent de ces matériaux avec des tissus ou fluides vivants [3,4].

En relation directe avec l'existence d'un contact avec des tissus ou des fluides biologiques, la notion de *biocompatibilité* est essentielle dans le domaine des biomatériaux. Elle est définie par le fait qu'après implantation, le biomatériau ainsi que ses produits de dégradation ne doivent pas induire de fortes réactions inflammatoires, cytotoxiques et/ou allergiques [5,6].

Cependant, une évolution récente du langage a introduit le terme de biocompatibilité « élargie » qui implique l'utilisation d'une nouvelle notion, celle de « bioactivité », par laquelle l'on souhaite que le biomatériau ne soit pas nécessairement inerte, mais au contraire qu'il soit capable de réagir avec le tissu vivant [7].

### ***I.1. Biomateriaux (Généralité)***

Les biomatériaux actuellement employés sont de composition et de structure très diverses (Tab.I.1). Dans un premier temps, les matériaux biologiques naturels provenant soit du patient lui-même (autogreffe) [8,9], soit d'un donneur (allogreffe), soit d'un animal (xenogreffe) ont été utilisés. Ces matériaux ont généralement une grande affinité avec le site récepteur, néanmoins leurs utilisations restent limitées à cause de l'insuffisance de tissu disponible (autogreffe), parfois de sa mauvaise qualité (exemple: le cas d'ostéoporose), de la carence de certains tissus endogènes et des difficultés techniques à les utiliser (exemple: greffes de cartilage) ainsi que du risque de contamination qu'ils comportent. Il faut également considérer que les traitements obligatoires (congélation, stérilisation aux rayons  $\gamma$ , lyophilisation, traitements thermiques...) que subissent ces matériaux peuvent altérer leurs propriétés biologiques

et mécaniques. Ces matériaux naturels tendent à être de moins en moins utilisés, au profit des produits synthétiques capables de se conformer à des normes strictes et présentant une qualité constante, facilement stockables et disponibles immédiatement.

**Tableau I.1:** Classification des biomatériaux [10]

<b>Biomatériaux d'origine non vivante</b>	
<i>Biomatériaux métallique</i>	
<b>Métaux purs</b>	Précieux (Au, Ar, Pt) Non précieux (Ti, Ta, W, Nb)
<b>Alliages métalliques</b>	Aciers inoxydables De titane Chrome-cobalt
<b>Composés inter-métalliques</b>	Amalgame dentaires Ag-Sn-Ag A mémoire de forme (Nitinol,...)
<i>Biomatériaux céramiques</i>	
<b>Céramiques bio-inertes</b>	A base d'oxydes ( $Al_2O_3$ , $ZrO_2$ ,....) A base de carbures et de nitrures (Si, Ti) Carbones (vitreux, pyrolytique, quasi-diamant...)
<b>Céramiques bioactives</b>	A base de phosphates de calcium (CaHAp, TCP, OCP, ...) A base d'autres sels de calcium (carbonates, sulfates, aluminates)
<i>Biomatériaux à base de polymères de synthèse</i>	
<b>Non résorbables</b>	
<b>Elastomères</b>	Silicones, polyuréthanes,
<b>Plastiques</b>	Thermodurcissables (résines époxy, triazines, ...) Thermoplastiques (PMMA, PHEMA, PVA, PE, PTFE, ...)
<b>Biorésorbables</b>	PGA, PLA, polydioxanone, ...
<i>Biomatériaux composites de synthèse</i>	
(Organique-organique, minéral-minéral, organo-minéral)	
<b>Biomatériaux d'origine biologique</b>	
<b>Végétale</b>	Bois et dérivés (cellulose, ...) Squelette d'algues rouges
<b>Humaine et Animale</b>	Dérivés tissulaire allogéniques ou xénogéniques ( <i>dent</i> , os, cartilage, collagène, fibrogène, chitine, corail, ...)
<b>Biomatériaux composites mixtes</b>	
Biomatériaux d'origine biologique associés à des biomatériaux d'origine non vivante	

Le choix du biomatériau utilisé se fait en fonction de ses propriétés chimiques, biologiques, mécaniques ainsi que du site où sera placé l'implant.

## *1.2. Phosphates de calcium*

La famille des phosphates de calcium est importante par le grand nombre de composés qu'elle comporte et par leur influence dans la nature et dans le milieu vivant. Ils forment une famille de composés chimiques de structures et de compositions variables. Ils peuvent apparaître sous différentes formes : hydrates, hydroxydes ou anhydres.

Les apatites naturelles les plus connues sont les phosphates de calcium :  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})_2$ . Tous les phosphates de calcium évoluent spontanément en milieu naturel vers leur forme la plus stable, la structure apatitique. L'apatite est donc le minéral phosphaté le plus abondant sur terre [11,12]. Sa formule chimique générale est  $\text{Me}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{Y}_2$ , où  $\text{Me}^{2+}$  est un cation divalent ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  ...),  $\text{XO}_4^{3-}$  un oxyanion ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{VO}_4^{3-}$ ,  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{MnO}_4^{3-}$  ...) et  $\text{Y}^-$  un anion monovalent ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{OH}^-$  ...).

En 1771, quand Scheele nota que le phosphate de calcium était présent dans l'os, la plupart des chimistes ont pensé connaître la structure minérale des os et des dents [12,13]. Cependant, au XIX<sup>ème</sup> siècle, des études de diffraction des rayons X ont montré que le constituant majoritaire des tissus osseux minéralisés était sous forme d'apatite phosphocalcique hydroxylée ou hydroxyapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (CaHAp) [12,14,15], utilisée par ailleurs comme matériau de comblement et de revêtement. Cette découverte a permis de mettre au point de nouvelles possibilités pour le revêtement des implants.

## *1.3. Intérêts et domaines d'applications des apatites*

En raison de ses propriétés de bioactivité et de biocompatibilité l'hydroxyapatite est largement utilisée dans le domaine médical et dentaire [16,17] comme le montre le (Tab. I.2):

**Tableau I.2** : Quelques utilisations de l'hydroxyapatite dans le domaine de la Médecine [16,17]

<i>Bio-céramique</i>	<i>Fonction</i>
<i>CaHAp</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Revêtements pour liaisons chimiques</li> <li>• Implants dentaires</li> <li>• Augmentation de la crête alvéolaire</li> <li>• Application O.R.L. : osselets</li> <li>• Reconstruction maxillo-faciale</li> <li>• Implant d'accès percutané</li> </ul>

L'hydroxyapatite synthétique est également utilisée comme phase stationnaire dans les colonnes chromatographiques pour la séparation de diverses molécules telles que la vitamine D<sub>3</sub> et ses dérivés ainsi que les protéines [18,19].

Dans le domaine de la catalyse hétérogène, l'hydroxyapatite joue aussi un rôle important comme support catalytique en synthèse organique [20,21] ou en catalyse asymétrique pour l'obtention de composés énantiomères purs. Elle est également utilisée comme catalyseur dans l'industrie des polymères pour la déshydrogénation et la déshydratation des alcools primaires, ainsi que dans l'industrie des sucres.

Depuis quelques années, de nouvelles applications dans le domaine de l'environnement sont apparues, elles sont utilisées autant qu'électrolytes pour les piles à combustibles à oxyde solide [22], comme matrice de conditionnement pour stabiliser les déchets radioactifs [23] et comme dépolluant des eaux et des sols contaminés par les métaux lourds [24,25].

A. Doat et al. [26] ont synthétisé en milieu eau-éthanol à 37°C des nanoparticules de phosphate de calcium dont des ions Ca<sup>2+</sup> sont partiellement substitués par des ions Eu<sup>3+</sup> (2-3%) qui confèrent à la bioapatite ainsi préparée un caractère luminescent et par conséquent, permettent une large application biologique.

En fonction du rapport molaire Ca/P [27], nous pouvons définir plusieurs familles de phosphates de calcium, représentées dans le (Tab. I.3). Ces composés correspondent soit à des phases cristallines particulières identifiées par diffraction des rayons X et par spectroscopie infrarouge, soit à des structures amorphes.

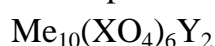
Tableau I.3 : Principales familles d'orthophosphate de calcium [28]

Ca/P	Formule	Nom (abréviation)
0,5	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	Phosphate monocalcique anhydre MCPA
	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$	Phosphate monocalcique monohydraté MPCM
1	$\text{CaHPO}_4$	Phosphate dicalcique anhydre (monéтите) DCPA
	$\text{CaHPO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$	Phosphate dicalcique dihydraté (brushite) DCPD
	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Pyrophosphate de calcium $\alpha$ , $\beta$ ou $\gamma$
1,33	$\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_4(\text{HPO}_4)_2, 5\text{H}_2\text{O}$	Phosphate octocalcique triclinique OCPt
	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2, 5(\text{PO}_4)_3, 5(\text{OH})_{0,5}$	Phosphate octocalcique apatitique OCPa
	$\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_4(\text{HPO}_4)_2, n\text{H}_2\text{O}$	Phosphate octocalcique amorphe OCPam
1,5	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Phosphate tricalcique $\alpha$ ou $\beta$ TCP( $\alpha, \beta$ )
	$\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_5(\text{HPO}_4)(\text{OH})$	Phosphate tricalcique apatitique TCPa
	$\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6, n\text{H}_2\text{O}$	Phosphate tricalcique amorphe TCP <sub>am</sub>
1,67	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Hydroxyapatite phosphocalcique (CaHAp)
1,67	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	Fluorapatite (FAp)
1,67	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	Chlorapatite (ClAp)
2	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	Phosphate tétracalcique TTCP

Il est intéressant de noter que la composition de l'hydroxyapatite phosphocalcique peut varier dans un domaine dont le rapport Ca/P varie entre 1,33 et 1,67. Ces composés sont appelés apatites déficientes. En fait, seules l'CaHAp, FAp et ClAp de rapport 1,67 est stoechiométrique [29].

#### I.4. Apatites phosphocalciques naturelles

Les apatites constituent une famille de composés isomorphes de formule chimique :



dans laquelle « Me » représente un cation divalent ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ),  $\text{XO}_4$  un anion trivalent ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{VO}_4^{3-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ) et Y un anion monovalent ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ). Leur structure se caractérise par l'existence de tunnels où se localisent les ions  $\text{Y}^-$ . La présence de ces tunnels offre une mobilité remarquable aux ions qu'ils renferment et autorise des substitutions aisées au sein du réseau [27, 30].

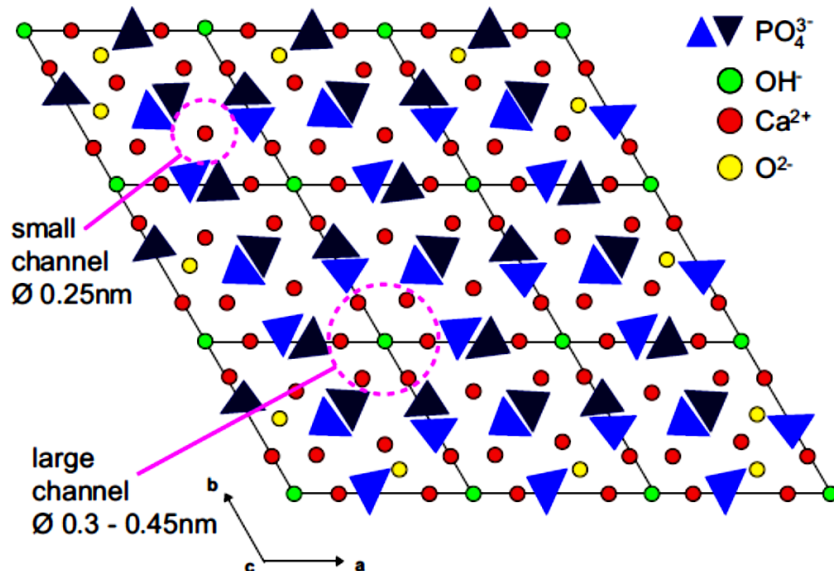
Plusieurs recherches ont permis de développer considérablement les connaissances sur les apatites phosphocalciques élaborées en milieu aqueux et un grand nombre de paramètres agissant sur leur structure et leur composition chimique ont été maîtrisés. Une précipitation lente, à des températures élevées (100 °C) et des pH appropriés (12-13), aboutit à des hydroxyapatites proches de la stoechiométrie [31].

La substitution des sites trivalents  $XO_4$  par des ions bivalents  $HPO_4^{2-}$  et  $CO_3^{2-}$  est également possible. Le rééquilibrage des charges s'effectue notamment grâce à la création de lacunes cationiques ou anioniques. Il peut conduire à des apatites déficientes, mal cristallisées, analogues au minéral osseux.

Les applications biomédicales des apatites phosphocalciques restent très vastes. Grâce à leurs excellentes propriétés de biocompatibilité et de bioactivité [32], l'hydroxyapatite est largement utilisée en tant que substitut osseux sous forme de bloc céramique, de ciment ou de poudre. Il a été démontré que les dépôts à base d'hydroxyapatite favorisent le développement du tissu osseux sur le dispositif prothétique et contribuent à l'adhésion et à la prolifération des cellules osseuses. Par ailleurs, d'autres apatites phosphocalciques telles que la fluorapatite et la chlorapatite possèdent de très bonnes propriétés physico-chimiques et thermodynamiques et ces composés pourraient conduire à des revêtements de meilleure qualité.

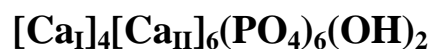
#### ***1.4.1. Hydroxyapatite***

L'hydroxyapatite phosphocalcique (CaHAp) est l'ultime phosphate de calcium dans le système  $CaO-H_3PO_4-H_2O$ . La maille cristalline contient un motif  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  et sa structure cristallographique résulte d'un empilement hexagonal des groupements  $PO_4$  qui forment deux types de tunnels parallèles à l'axe c dans lesquels se localisent les ions  $Ca^{2+}$  (Fig. I.1).



**Figure I.1:** Projection sur le plan de base [001] de la structure cristallographique de l' $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  [33]

Dans le premier tunnel, 4 ions calcium ( $\text{Ca}_I$ ) se positionnent à  $z=0$  et  $\frac{1}{2}$ . Ces cations  $\text{Ca}_I$  sont entourés de 9 atomes d'oxygène qui forment un tunnel de diamètre de 2,5 Å environ. Le second type de tunnel, d'un diamètre de 3 à 4,5 Å contient les 6 autres cations ( $\text{Ca}_{II}$ ) qui se localisent à  $z = \frac{1}{4}$  et  $\frac{3}{4}$  en formant 2 triangles équilatéraux alternés autour de l'axe sénaire hélicoïdal. Les ions  $\text{OH}^-$  se logent le long de cet axe. La coordination des ions  $\text{Ca}_{II}$  est égale à 7. En tenant compte des sites cristallographiques du calcium, on peut donc représenter l'CaHAp par la formule suivante :

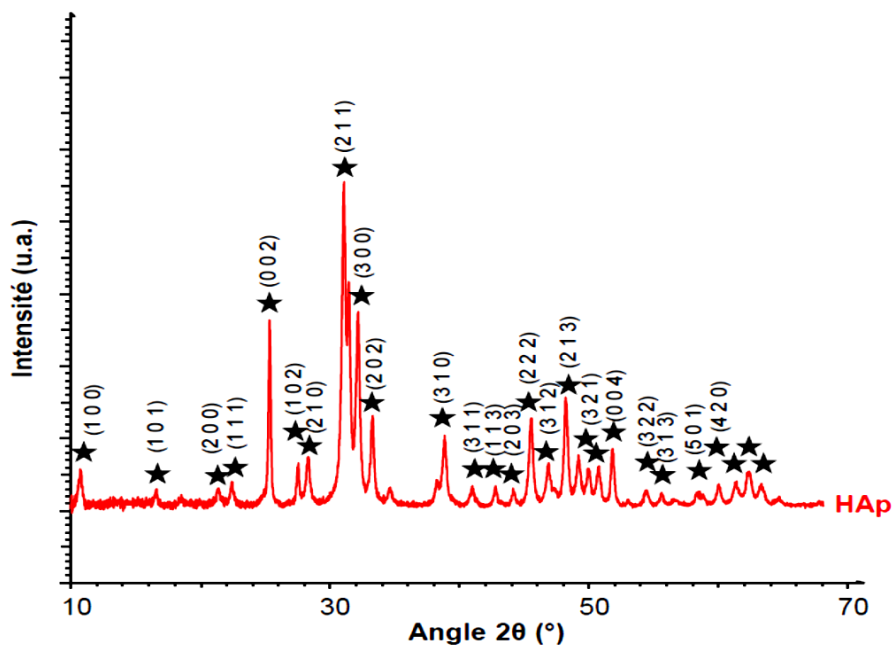


La présence de ces tunnels confère aux apatites des propriétés d'échangeurs d'ions. Au cours de ces échanges ioniques, la structure cristallographique reste inchangée mais les paramètres de maille ( $a$  et  $c$ ) sont modifiés. Les substitutions de valence différente nécessitent une compensation de charges qui peut être réalisée soit par une substitution couplée soit par la création de lacunes. Ces dernières peuvent se localiser en sites cationiques  $\text{Ca}^{2+}$  ou anioniques  $\text{OH}^-$ . De ce fait, certaines synthèses d'hydroxyapatites peuvent conduire à des composés non stœchiométriques en raison de l'introduction d'ions hydrogénophosphates  $\text{HPO}_4^{2-}$  ou carbonates  $\text{CO}_3^{2-}$  dans le réseau cristallin.

Il existe trois grandes voies de synthèse des apatites : la synthèse par précipitation, par voie sèche et par voie liquide-solide.

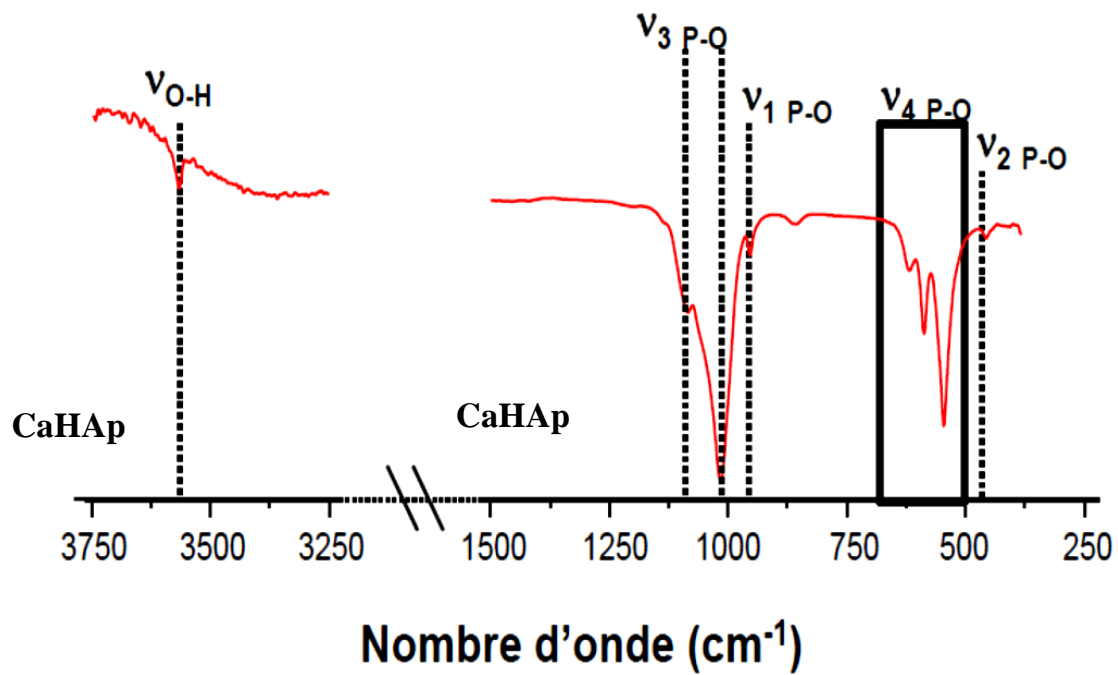
La synthèse par précipitation est une voie qui regroupe les méthodes de synthèse par double décomposition et par neutralisation. Ces procédés sont les plus utilisés pour la production industrielle de l'hydroxyapatite et permettent d'obtenir une hydroxyapatite stoechiométrique.

Ces méthodes consistent en une précipitation lente à températures élevées et à pH basique contrôlé. On peut citer la neutralisation à la chaux [34] et la synthèse par double décomposition d'un sel de calcium et d'un sel de phosphore selon la méthode de Trombe [35]. L'CaHAp est facilement identifiable par diffraction des rayons X (JCPDS 09-432) (Fig. I.2). Les raies de diffraction intenses, fines et bien résolues témoignent de sa bonne cristallinité.

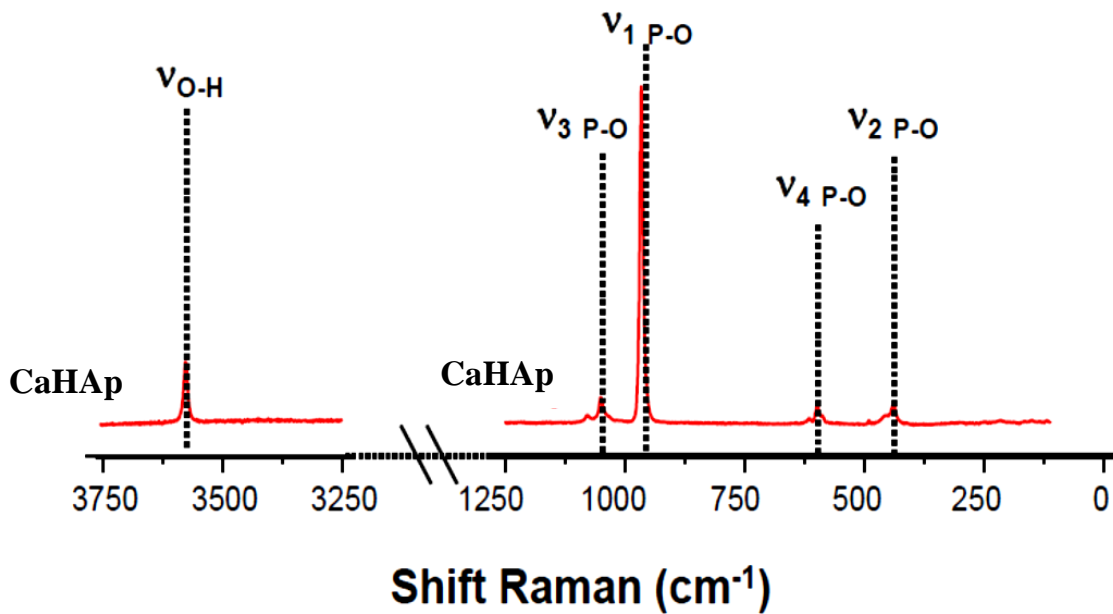


**Figure I.2:** Diagramme de DRX d'une hydroxyapatite stoechiométrique [36].

La composition chimique de l'CaHAp est déterminée par le rapport atomique Ca/P : celui-ci est de 10/6 (1,67) pour une hydroxyapatite stoechiométrique. Le rapport Ca/P peut être déterminé par des dosages chimiques du calcium et du phosphore dans l'apatite. Ce rapport peut varier et atteindre les valeurs limites de 8/6 (1,33) pour une hydroxyapatite contenant un maximum d'ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  (2 par maille) et de 8/4 (2) pour une CaHAp contenant un maximum d'ions  $\text{CO}_3^{2-}$  (hydroxyapatite carbonatée). La composition qualitative (présence d'ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  et/ou  $\text{CO}_3^{2-}$ ) de l'hydroxyapatite peut être déterminée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) [36,37] (Fig. I.3) et/ou micro-spectroscopie Raman (Fig. I.4).

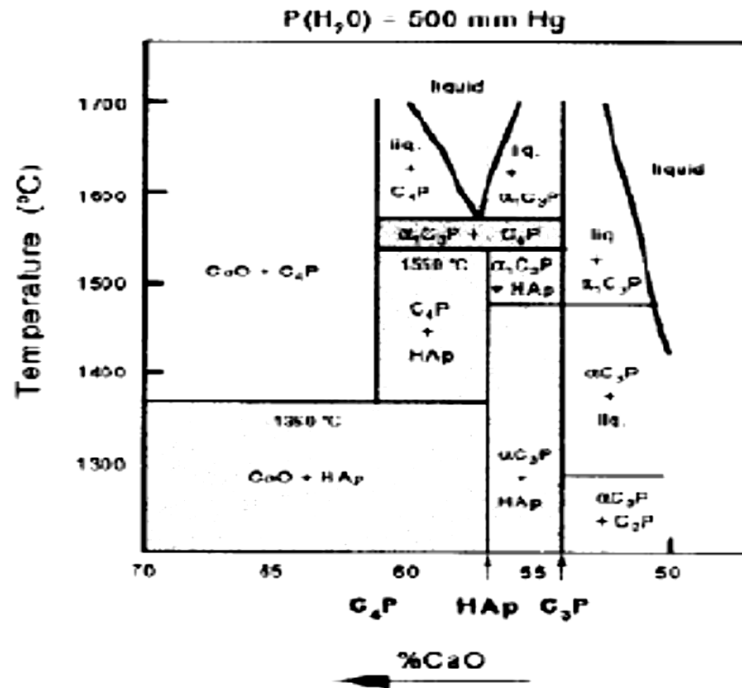


**Figure I.3:** Spectre FTIR d'une hydroxyapatite stœchiométrique [36,37]



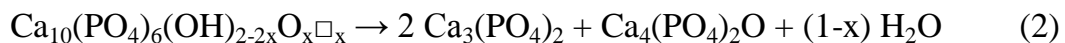
**Figure I.4:** Spectre Raman d'une hydroxyapatite stœchiométrique [36,37]

L'CaHAp présente une structure très stable. Sa décomposition thermique n'intervient qu'à des températures élevées soit à 1300°C (Fig. I.5).



**Figure I.5:** Diagramme de phase du système CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (C=CaO, P= P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)  
à P = 500 mm Hg [38]

A des températures avoisinant les 1000°C, l'hydroxyapatite commence à perdre ses ions hydroxyles. Ce phénomène engendre une deshydroxylation partielle de l'CaHAp conduisant à la formation de l'oxy-hydroxyapatite (ou l'oxyapatite dans le cas d'une deshydroxylation complète). A 1300°C, l'oxyapatite se décompose en phosphate tricalcique et phosphate tétracalcique avant de se transformer en oxyde de calcium et en une phase liquide à 1640°C.



Des entreprises du secteur des biomatériaux adoptent des méthodes de synthèse permettant d'obtenir des poudres d'hydroxyapatite phosphocalcique stoechiométrique dont le rapport atomique Ca/P est égal à 1,67 et répondant aux normes internationales pour implants chirurgicaux [39]. L'utilisation de poudres d'apatites plus résistantes à la décomposition que l'CaHAp peut être envisagée en vue de limiter la formation des produits de décomposition et d'améliorer la cristallinité des dépôts. Des apatites telles que la fluorhydroxyapatite (FCaHAp) et la chlorhydroxyapatite (ClCaHAp) qui

n'auraient pas ces inconvénients pourraient être utilisées. D'autres apatites intéressantes n'ont pas encore été testées, comme la chlorapatite qui fond sans se décomposer.

#### ***1.4.2. Fluorapatite et Fluorhydroxyapatite***

Le rôle du fluor en tant qu'agent résistant à l'attaque acide est bien connu. Il a été utilisé depuis plusieurs années dans le domaine biomédical pour traiter des maladies impactant la densité osseuse telles que l'ostéoporose ou pour accroître la résistance à l'attaque de l'émail dentaire [40,41].

Les apatites fluorées ont été largement étudiées durant les dix dernières années en raison de leurs grandes stabilités chimique (Fig. I.6) et thermique (Fig. I.7). De manière générale, la substitution des ions hydroxyde par des ions fluorure améliore la résistance à la dissolution acide avec la formation de la fluorapatite [42]. Ainsi la substitution partielle d'ion fluorure dans le réseau apatitique forme la fluorhydroxyapatite qui a présenté beaucoup d'intérêt avec amélioration de propriétés mécaniques des implants orthopédiques [43].

J. R. Farley *et al.* [44] ont montré que les ions fluorures favorisent la minéralisation et la formation de l'os en stimulant la prolifération et la différenciation des cellules osseuses. Toutefois, l'excès de fluor peut produire des troubles de croissance associés à divers désordres du squelette (exemple: fluorose). Plusieurs techniques ont été utilisées pour caractériser la fluorapatite, en particulier la diffraction des rayons X ainsi que la spectroscopie d'absorption infrarouge.

Les raies de diffraction d'une fluorapatite pure sont reportées sur la (Fig. I.8) (JCPDS 15-876). La substitution des ions hydroxyle par les ions fluorures engendre une diminution du paramètre « a » et une légère augmentation du paramètre « c » de la maille.

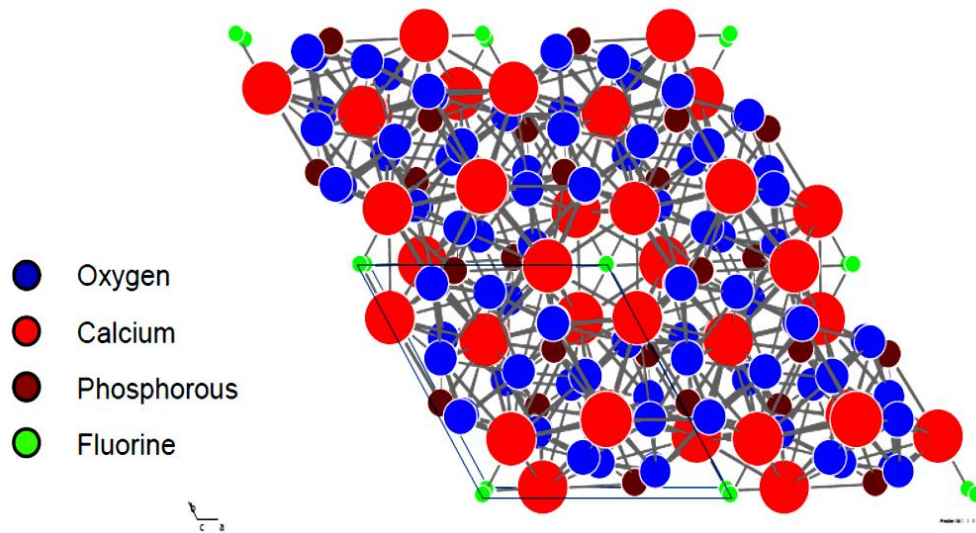
Fluorapatite –  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ 

Figure I.6: Structure générale illustrant la cellule d'unité du fluorapatite [45].

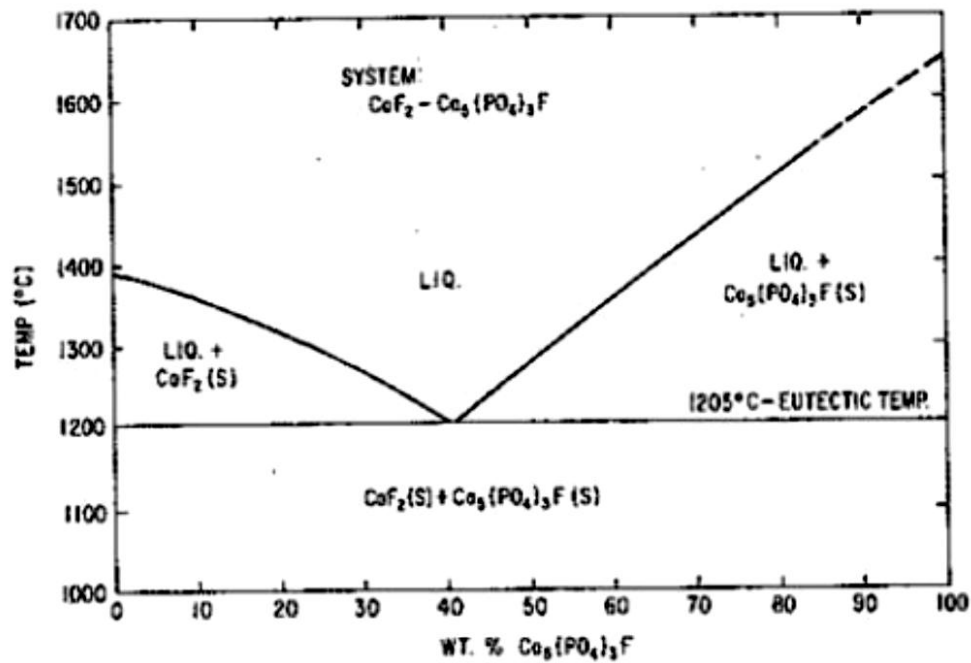
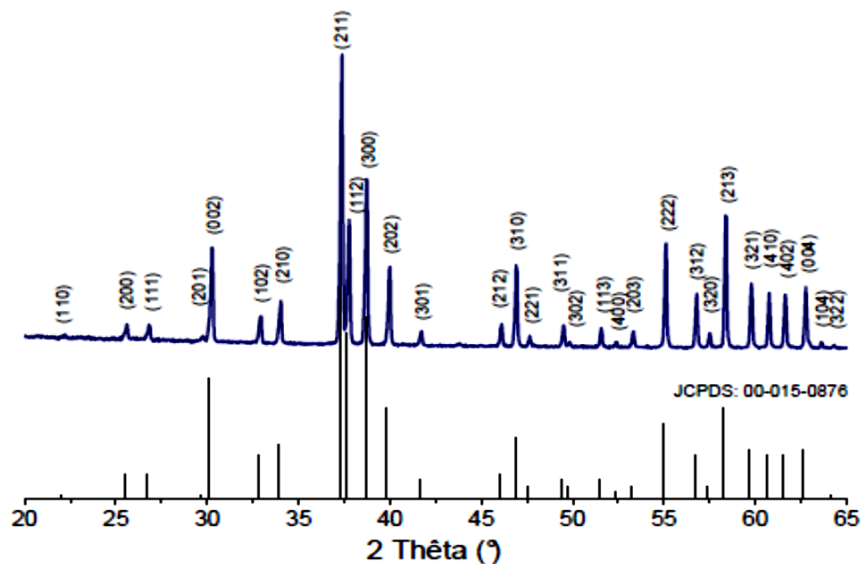


Figure I.7: Diagramme de phase du système  $\text{CaF}_2\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  [46]



**Figure I.8:** Diagramme de DRX d'une fluorapatite stoechiométrique [27]

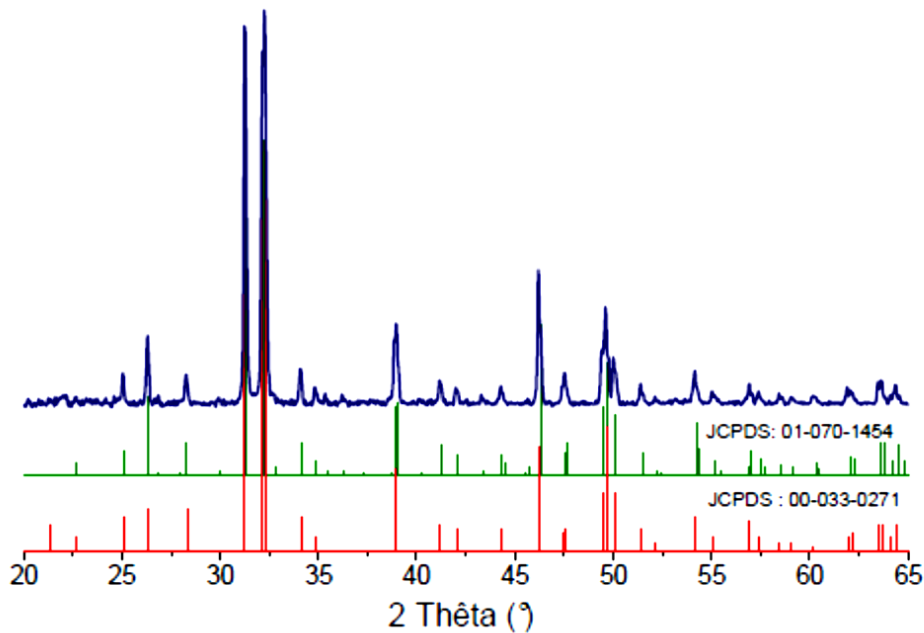
#### *1.4.3. Chlorapatite et Chlorhydroxyapatite*

Les produits chlorés ont un ressenti relativement négatif et on les considère souvent comme nocifs. Pourtant des molécules chlorées sont présentes et produites dans l'organisme. Par ailleurs, les ions chlorures sont présents en grande quantité dans le plasma sanguin. Dans le cas de l'os, l'importance des chlorures réside dans leur capacité à développer un environnement acide à la surface de l'os, ce qui active l'action des ostéoclastes et amorce donc le processus de résorption osseuse [27, 47]. La présence des ions chlorures s'avèrent donc vitale pour le développement de pH acides capables de solubiliser les sels alcalins du minéral osseux et pour synthétiser les matrices organiques sous l'action des hydrolases acides secrétées par les ostéoclastes [48].

La chlorapatite (ClAp) synthétique est l'une des apatites les plus anciennement étudiée. Elle a été étudiée dès les années soixante dix [49].

Il est important de noter qu'il existe deux structures cristallographiques de la chlorapatite. A température ambiante, la chlorapatite a une structure monoclinique (JCPDS 01-70-1454). Celle-ci subit une transition vers la structure hexagonale (JCPDS 33-271) entre 185 et 210 °C [27]. Le diagramme de diffraction des rayons X d'une chlorapatite pure est présenté sur la (Fig. I.9). Les distances inter-réticulaires et les intensités relatives des principales raies caractéristiques de la chlorapatite

cristallisant dans l'un des deux systèmes cristallins (monoclinique ou hexagonal) sont indiquées dans le (Tab. I.4).

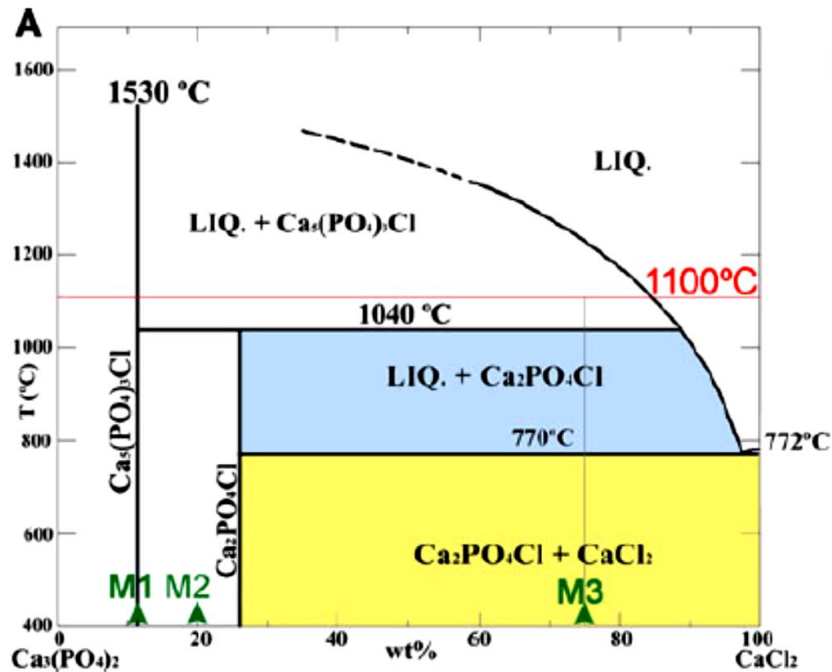


**Figure I.9:** Diagramme de RX d'une chlorapatite stoechiométrique monoclinique comparé aux diagrammes de référence d'une chlorapatite de structure monoclinique (JCPDS 01-070-1454) et hexagonale (JCPDS 00-33-0271) [27]

**Tableau I.4:** Distances inter-réticulaires et intensités des principales raies de diffraction des RX de la ClAp de structure hexagonale (JCPDS 33-271) et monoclinique (JCPDS 01-70-1454) [27]

Chlorapatite hexagonale			Chlorapatite monoclinique		
$d$ [Å]	$I/I_0$	$Hkl$	$d$ [Å]	$I/I_0$	$Hkl$
3,39	10	002	3,38	20	002
3,15	10	210	3,15	8	220
2,86	90	211	2,86	100	221
2,78	90	300	2,78	82	300
2,77	100	112	2,77	94	-222
2,32	18	310	2,31	17	160
2,31	20	212	2,30	18	142
1,96	25	222	1,96	37	-442
1,84	14	321	1,84	17	-541
1,83	30	213	1,83	28	-263
1,82	14	410	1,82	15	-580

Le diagramme de phase du système  $\text{CaCl}_2\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  présenté sur la (Fig. I.10) montre que la température de fusion de la chlorapatite intervient autour de 1550 °C. De plus, aucune décomposition de la chlorapatite n'a été observée [50].

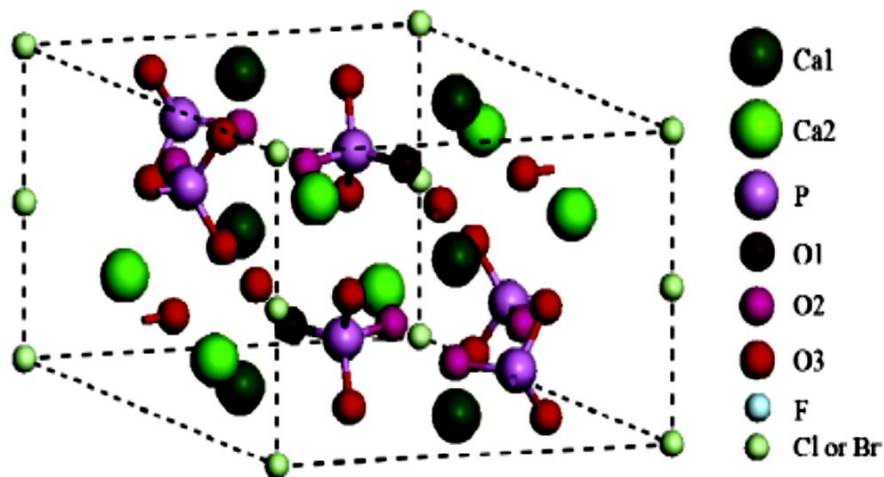


**Figure I.10:** Diagramme de phase du système  $\text{CaCl}_2\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  [50]

Young et Elliott [51] ont précisé la position du chlore dans la structure de l'apatite. Ils ont montré qu'en raison de son rayon atomique élevé (1,84 Å), cet atome :

- Ne pourrait occuper le centre d'un triangle calcium [ $\text{Ca}_{II}$ ], comme c'est le cas du fluor dont le rayon atomique est plus faible (1,40 Å),
- Ni être à mi-distance de deux triangles consécutifs.

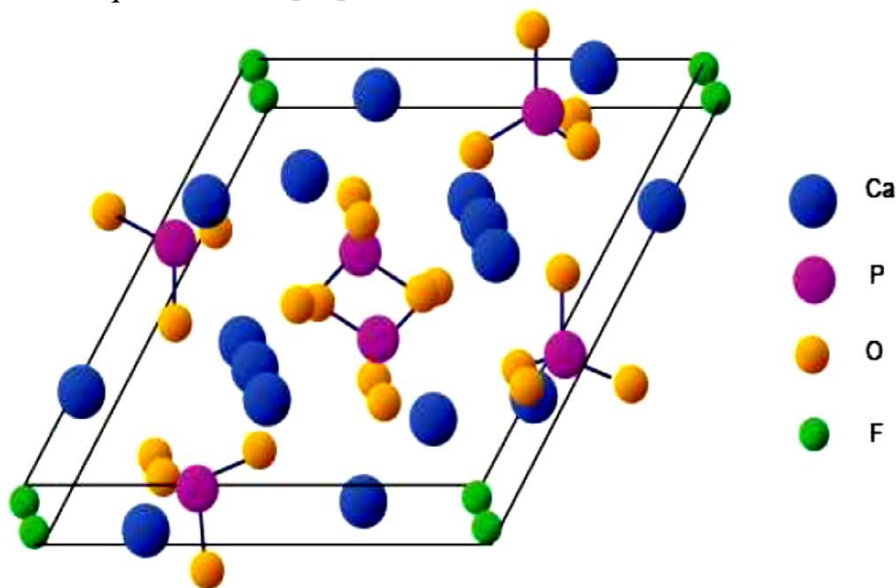
D'après ces auteurs, l'ion chlorure devrait se placer entre les deux plans de calcium, mais légèrement décalé au dessous ou au dessus du plan des atomes d'oxygène situés à  $z = 1/2$ .



**Figure I.11 :** Structure cristallographique de la Chlorapatite [52]

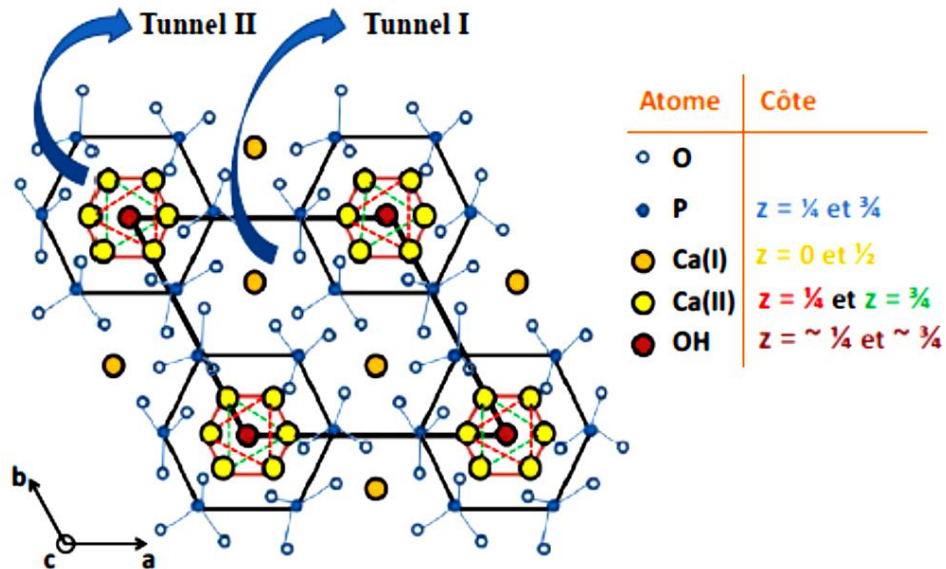
### I.5. Structure cristallographique des apatites

Les apatites cristallisent dans le système hexagonal, dont la maille élémentaire est un prisme droit à base hexagone avec un groupe spatial de symétrie  $P6_3/m$  (P correspond à une maille primitive,  $6_3$  correspond à une rotation de  $2\pi/3$  autour de l'axe c suivi d'une translation  $\frac{1}{2}$  parallèlement à c, m pour miroir perpendiculaire à c à  $z = \frac{1}{2}$ ) (Fig. I.12) [53,54]. Les valeurs des paramètres a, b et c dépendent de la nature des ions  $Ca^{2+}$ ,  $PO_4^{3-}$  et  $OH^-$  (tels que a et b soient égaux à 9,418Å, mais différents de c égal à 6,881Å dans l'CaHAp). Les angles a et b sont égaux à  $90^\circ$  et g (angle entre a et b) est égal à  $120^\circ$  [55,56]. L'CaHAp se caractérise par un rapport molaire Ca/P égal à 1,67 et une densité théorique de 3,156 [57].



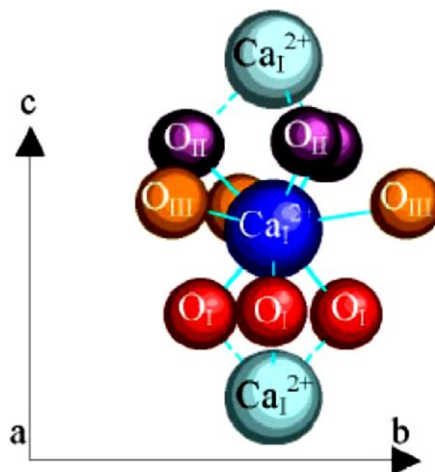
**Figure I.12 :** Projection sur le plan de base de la maille hexagonale de l'apatite  $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$  [58]

Les tétraèdres  $XO_4^{3-}$  définissent le squelette de la structure apatitique. À l'inverse des sites  $Me^{2+}$  et  $Y^-$ , aucune lacune n'a jamais été observée sur ces sites [12]. Cet arrangement rigide définit au sein de la maille cristalline deux types de tunnels parallèles à l'axe c notés I et II (Fig. I.13).



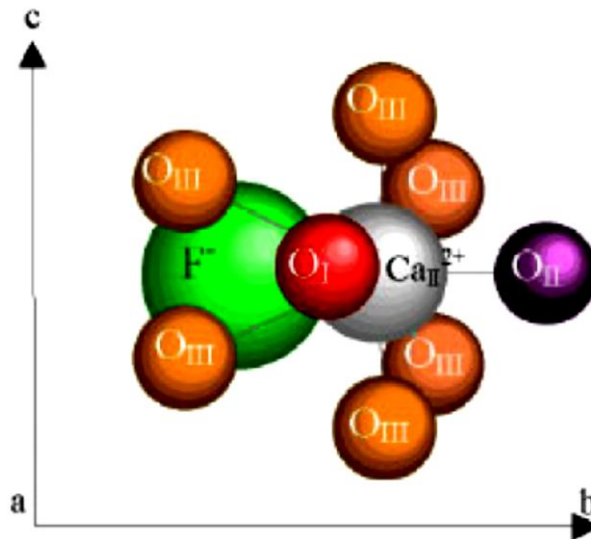
**Figure I.13:** Projection structurale de la maille hexagonale de l'apatite (groupe d'espace  $P6_3/m$ ) de formule brute  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)$  selon le plan (001), laissant apparaître la présence de deux types de tunnels colinéaires avec l'axe cristallographique c du réseau (les tunnels I et II) [59].

Le premier, dit de type I, de petit diamètre (environ de 2,5 Å dans le cas de l'hydroxyapatite et la fluoroapatite), est occupé par des cations  $Me^{2+}$ . Ces cations, au nombre de 4 par maille sont situés sur un axe ternaire de la structure, notés  $Me_I$  (Site I ou 4f) en position  $z=0$  et  $z= \frac{1}{2}$  présentent une symétrie Chimique. Ils sont en coordination 9 avec les atomes des tétraèdres  $XO_4^{3-}$  et sont entourés de 9 atomes d'oxygène (trois O(I), trois O(II), trois O(III)) placés sur les axes ternaires (Fig. I.14) [12].



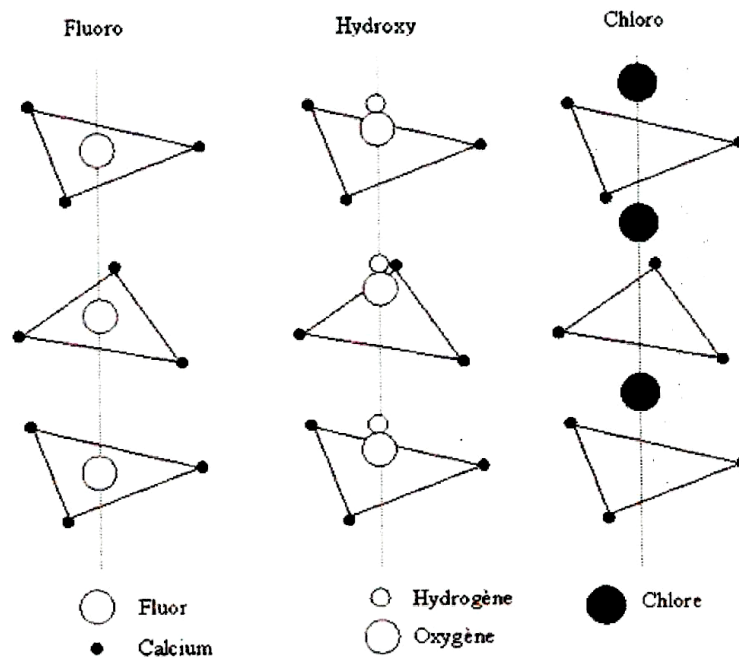
**Figure I.14 :** Environnement du calcium des sites I (cas de la Fluoroapatite  $Y = F$ ) [60]

Le second tunnel, de diamètre plus grand que le précédent (3 à 4,5 Å dans le cas de l'hydroxyapatite et la fluoroapatite), contient les six autres cations  $Me^{2+}$ . Ces derniers sont situés à la périphérie des tunnels. Ils sont notés MeII (site II ou 6h) ont une symétrie Cs. Ces cations sont regroupés trois par trois aux niveaux  $\frac{1}{4}$  et  $\frac{3}{4}$  de la maille suivant l'axe c et forment des triangles équilatéraux alternés de  $60^\circ$  autour de l'axe sénaire hélicoïdal. Leur coordinence est égale à 7 : ils sont entourés par six atomes d'oxygène (un O(I), O(II), quatre O(III)) appartenant aux tétraèdres, et  $Y^-$  en position de 2a (**Figure I.15**) [11,61].



**Figure I.15** : Environnement du calcium des sites II (cas de la Fluoroapatite  $Y = F$ ) [60]

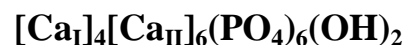
Les anions  $Y^-$  sont aux nœuds de la maille et sont distribués le long de l'axe sénaire hélicoïdal [62]. Ils sont situés au centre de tunnels de type II, et sont relativement peu liés au reste du réseau qui constitue l'édifice stable. La dimension du tunnel leur confère une certaine mobilité et autorise par conséquent leur circulation le long des tunnels dans la direction de l'axe c [63] (Fig. I.16).



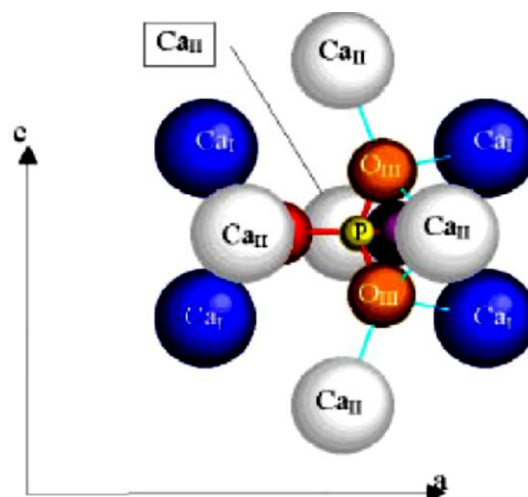
**Figure I.16 :** Position des ions F, Cl<sup>-</sup> et OH<sup>-</sup> par rapport au triangle Ca<sub>II</sub> le long de l'axe sénaire hélicoïdal [62].

Ces deux tunnels dans la structure apatitique donnent à ces matériaux des propriétés physico-chimiques importantes.

En tenant compte de ces deux sites cristallographiques, on peut donc représenter l'hydroxyapatite par la formule suivante :



Dans le réseau complexe de ces apatites, il y a plusieurs types de liaisons entre les ions Ca<sup>2+</sup> et PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (Fig. I.17), qui sont considérées comme purement ioniques.



**Figure I.17 :** Liaisons entre les groupements PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> et les ions Ca<sup>2+</sup> [60]

Par contre, les liaisons P-O ont un caractère nettement covalent, et celles de Ca-F sont partiellement covalentes. L'ensemble est particulièrement stable comme en témoigne leur point de fusion très élevé ( $\geq 1600$  °C) [60].

Cette famille admet de nombreuses substitutions. La partie suivante fait apparaître les ions ou groupements ioniques susceptibles d'être acceptés sur les sites  $Me^{2+}$ ,  $XO_4^{3-}$  et Y.

### 1.6. Substitutions dans le réseau apatitique

Les apatites naturelles sont connues par leurs propriétés à former des solutions solides et à accepter un grand nombre de substitutions anioniques et cationiques dans leur réseau. Ces substitutions induisent une légère variation du diamètre moyen des tunnels et modifient ainsi les propriétés des apatites [64].

Les différentes apatites dérivent de l'hydroxyapatite par la substitution totale ou partielle des cations et des anions par d'autres cations ou anions ou des lacunes [65]. Toutefois d'après la formule générale des apatites, les anions  $XO_4^{3-}$  ne peuvent pas être remplacés par des lacunes.

Dans le **Tableau I.5** nous rassemblons les principaux cas de substitutions connus dans la littérature.

**Tableau I.5** : Principales substitutions dans la structure apatitique [12,62].

Substitution $Ca^{2+} \rightarrow Me^{x+}$		Substitution $PO_4^{3-} \rightarrow XO_4^{x-}$		substitution $OH^- \rightarrow X^{x-}$		
$Sr^{2+}$	$Na^+$	$AsO_4^{3-}$	$SO_4^{2-}$	$F^-$	$CO_3^{2-}$	
$Pb^{2+}$	$K^+$	$VO_4^{3-}$	$HPO_4^{2-}$	$Cl^-$	$S^{2-}$	$O_2$
$Cd^{2+}$	$Al^{3+}$	$SiO_4^{3-}$	$CO_3^{2-}$	$Br^-$	$O^{2-}$	$H_2O$
$Mn^{2+}$	$Mg^{2+}$	$CrO_4^{3-}$	$MnO_4^{3-}$	$I^-$	Lacune	
$Ba^{2+}$	Lacune					
$Cu^{2+}$	$Zn^{2+}$					

#### 1.6.1. Echange cationique et anionique

##### 1.6.1.a. Substitution des ions $Me^{2+}$

La présence de deux tunnels offre à l'apatite d'autres possibilités de substitution tout en gardant sa structure. L'ion  $Me^{2+}$  peut être facilement échangé par d'autres cations dont la taille et la charge peuvent être différentes de celles de  $Me^{2+}$ . L'ion  $Ca^{2+}$  de rayon ionique 0,99 Å peut être remplacé totalement par les ions ( $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,

$\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  ...) ou partiellement par des ions comme ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) [63]. Aussi par des cations monovalents ( $\text{K}^+$ ,  $\text{N}$ ,  $\text{Li}^+$ ), des ions trivalents comme ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  ...) ou des lacunes [66].

L'introduction des ions monovalents en substitution d'ion calcium nécessite une compensation de charges. Celle ci peut être réalisée de diverses façons :

On peut remplacer un cation  $\text{Ca}^{2+}$  par des cations monovalents comme  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ , avec possibilité de compensation de charge en diminuant les charges négatives des groupements  $\text{XO}_4^{3-}$ . Par exemple, on substitue les ions  $\text{PO}_4^{3-}$  par des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  pour obtenir  $\text{Ca}_{10-x}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SO}_4)_x\text{F}_2$ .

Une autre compensation de charge est possible en augmentant les charges négatives des groupements  $\text{XO}_4^{3-}$  constituant le squelette du réseau apatitique. Par exemple, on remplace les ions  $\text{PO}_4^{3-}$  par des ions  $\text{SiO}_4^{4-}$ .

On peut substituer deux cations  $\text{Ca}^{2+}$  par un couple d'ions l'un trivalent et l'autre monovalent ; c'est le cas extrême de  $\text{Na}_5\text{La}_5(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ .

Enfin, une autre possibilité consiste à introduire des anions bivalents dans les tunnels de l'axe sénaire où l'on peut substituer les ions  $\text{F}^-$ ,  $\text{OH}^-$  par les ions  $\text{O}^{2-}$  et  $\text{S}^{2-}$  [60].

Lorsque les ions  $\text{Y}^-$  et les ions  $\text{Me}^{2+}$  sont substitués respectivement par des anions bivalents et des cations monovalents, un site anionique sur deux reste vacant, ce qui provoque la création de lacunes dans les tunnels. Dans ce sens, nous citons par exemple, l'apatite calcique carbonatée de type A :  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{CO}_3\Box$  et l'apatite phosphoplombeuse au sodium  $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6\Box_2$  qui peut admettre deux lacunes [60].

### ***1.6.1.b. Substitution des ions $\text{XO}_4^{3-}$***

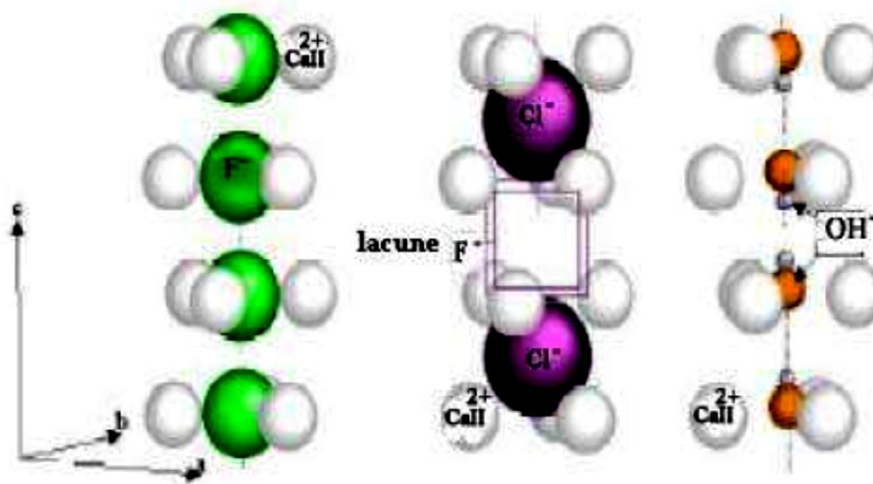
Le phosphore  $\text{P}^{5+}$  de rayon ionique 0,31 Å peut être aussi remplacé par des cations de rayon compris entre 0,26 Å et 0,53 Å. Il est évident que les ions  $\text{PO}_4^{3-}$  constituent le squelette de base du réseau ce qui exige que le nombre de sites cristallographiques soit limité, et l'absence des lacunes dans les sites de ces groupements  $\text{PO}_4^{3-}$ , contrairement aux autres sites de la structure apatitique.

Les sites  $\text{PO}_4^{3-}$  sont toujours saturés au nombre de six par maille quelques soient les écarts à la stoechiométrie engendrés par les multiples substitutions.

Les ions  $\text{PO}_4^{3-}$  peuvent également être substitués partiellement ou totalement par des groupements bivalents ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ ...), par des ions trivalents ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{VO}_4^{3-}$ ,...) ou par des ions tétravalents comme ( $\text{SiO}_4^{4-}$  et  $\text{GeO}_4^{4-}$ ...) [66].

### I.6.1.c. Substitution des ions Y

Enfin, le  $\text{OH}^-$  peut être remplacé par d'autres ions halogénures ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{F}^-$ ...), par des groupements bivalents ( $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ...) ou par des lacunes. Lorsque le substituant du groupement hydroxyle  $\text{OH}^-$  possède un rayon plus important comme  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , il n'occupe plus forcément la même position (Fig. I.18) [60].



**Figure I.18:** Tunnels et Environnement de l'axe sénaire hélicoïdal du réseau des apatites de  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , et  $\text{F}^-$  [60]

Plusieurs séries d'apatites ont été préparées en particulier les composés de  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$ ,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{S}$ ,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ ,  $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6\Box$ .

Les apatites lacunaires sont bien connues, particulièrement celles où les lacunes concernent essentiellement la position du fluor. La formation de ces lacunes peut être plus au moins importante surtout dans les propriétés électriques, catalytiques et d'adsorption.

A l'échelle atomique, que ce soit par la création des lacunes et/ou pour des raisons d'encombrement stérique, les substitutions ioniques modifient les paramètres de maille de la structure. A plus grande échelle, les substitutions engendrent, de manière générale, une baisse de cristallinité, une diminution de la stabilité thermique, ainsi qu'une augmentation de la solubilité [67]. La substitution des ions  $\text{OH}^-$  par les

ions  $F^-$  (fluorapatite) ou encore des ions  $Ca^{2+}$  par les ions  $Pb^{2+}$  (hydroxypyromorphite) déroge cependant à cette règle. En effet, ces substitutions tendent à réduire la solubilité de l'apatite.

### ***I.7. Apatites biologiques : Constitution du tissu osseux***

Le tissu osseux naturel est assimilable à un matériau « composite » constitué de fibres organiques (le collagène) inscrites dans une matrice minérale qui a été identifiée comme étant un phosphate de calcium apatitique poly-substitué [67]. La répartition massique des deux phases dans le tissu est variable suivant la partie du corps considérée et a ainsi amené à distinguer deux types de tissus osseux : *l'os et la dent*. Une autre particularité des tissus osseux réside dans leur aptitude à constamment évoluer au cours de leur existence afin de s'adapter le mieux possible aux contraintes auxquelles ils sont soumis (mécaniques ou autres).

#### ***I.7.1. Substitutions dans le réseau apatitique biologique***

##### ***I.7.1.a. Substitution de $Ca^{2+}$***

$Mg^{2+}$  et  $Na^+$  sont des ions très abondants dans les tissus biologiques. L'incorporation de  $Mg^{2+}$  dans la structure apatitique est limitée mais elle peut diminuer le paramètre  $a$  dans la maille ainsi que le taux de cristallinité. En raison des similitudes de taille atomique entre  $Ca^{2+}$  et  $Na^+$ , l'incorporation de ce dernier ne change pas les paramètres cristallins. Par contre, la substitution par des carbonates diminue le paramètre  $a$  et augmente légèrement le paramètre  $c$  de l'apatite [32,68].

##### ***I.7.1.b. Substitution de $PO_4^{3-}$***

L'ion  $CO_3^{2-}$  conduit à un minéral défini comme apatite de type B qui est la plus importante dans les apatites biologiques. Elle se produit lors de la préparation des apatites soit par précipitation directe, soit par hydrolyse des autres phosphates de calcium en présence de carbonate. Le taux d'incorporation de carbonate dépend directement de la présence des autres cations [32,69].

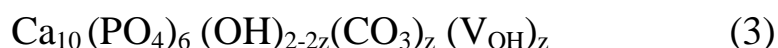
Par exemple, la présence de  $\text{Na}^+$  augmente le taux de substitution, tandis que  $\text{Sr}^{2+}$  le diminue. Cette substitution diminue la taille et la cristallinité du cristal et augmente donc sa solubilité [67].

### ***1.7.1.c. Substitution d'OH***

Généralement les anions qui se substituent aux ions  $\text{OH}^-$  se disposent dans les tunnels de l'apatite.  $\text{CO}_3^{2-}$  peut entrer dans les tunnels des apatites synthétiques préparées à haute température ( $1000^\circ\text{C}$ ) ou dans certaines apatites biologiques [69]. Il y a alors augmentation du paramètre  $a$  et diminution du paramètre  $c$ . La substitution des  $\text{OH}^-$  par  $\text{F}^-$  augmente la stabilité structurale et la cristallinité et diminue donc la solubilité des cristaux d'apatite. Elle peut également diminuer le paramètre  $a$  sans changer le paramètre  $c$ . Lorsqu'un  $\text{Cl}^-$  entre dans les tunnels, le paramètre  $a$  augmente et  $c$  diminue fortement [67].

### ***1.7.1.d. Substitution d'OH et/ou $\text{PO}_4^{3-}$ par des ions $\text{CO}_3^{2-}$***

Les ions  $\text{OH}^-$  ou  $\text{PO}_4^{3-}$  de l'hydroxyapatite peuvent être substitués par des ions  $\text{CO}_3^{2-}$  conduit à des apatites carbonatées phosphocalciques respectivement de type A ou B [32,45]. Ils peuvent soit remplacer les ions hydroxydes  $\text{OH}^-$  (substitution de type A :  $\text{C}_A\text{-CaHAp}$ ), soit les ions phosphates  $\text{PO}_4^{3-}$  (substitution de type B :  $\text{C}_B\text{-CaHAp}$ ). Les apatites carbonatées phosphocalciques de type A sont associées à la formule suivante [70]:

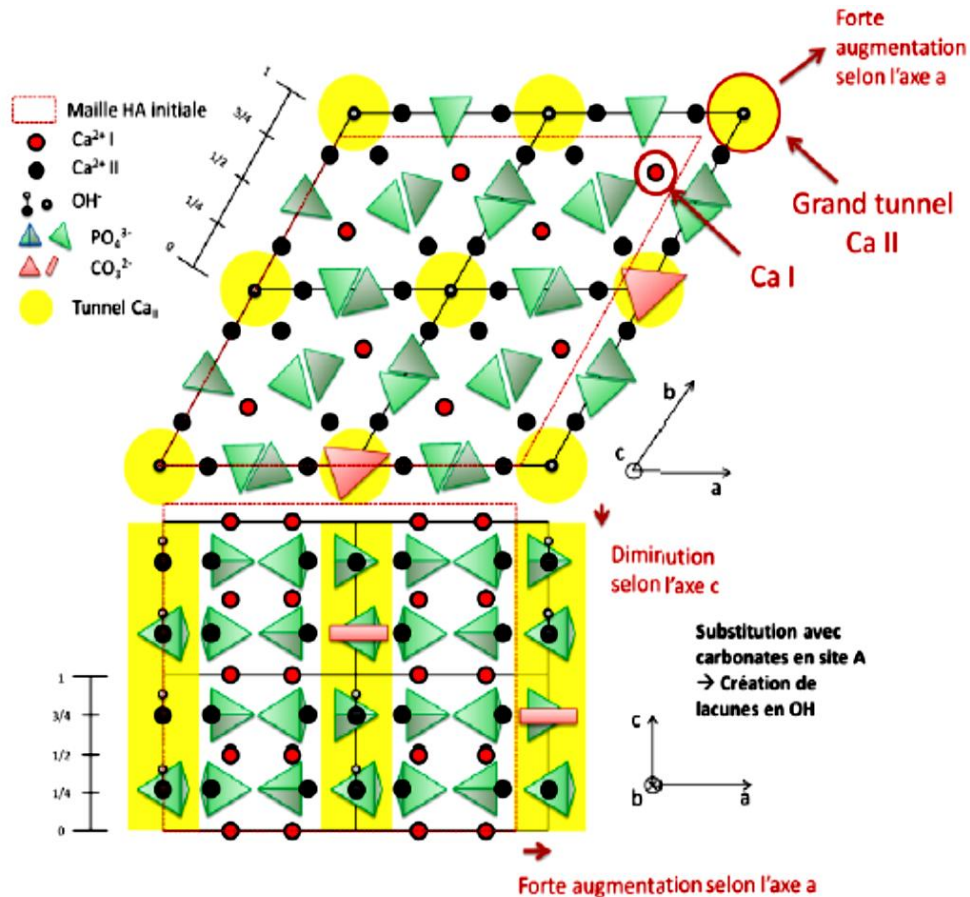


$$\text{avec } 0 \leq z \leq 1$$

Dans laquelle  $z$  représente la quantité d'ions carbonates incorporés en lieu et place des ions hydroxydes.  $\text{V}_{\text{OH}}^+$  correspond aux lacunes d'ions  $\text{OH}^-$  présentes dans la maille afin de respecter l'électroneutralité de la structure. Suite à cette substitution, différents auteurs font part de changement dans la taille de la maille apatitique. Une contraction selon l'axe  $c$  et une élongation selon l'axe  $a$  (en référence à l' $\text{CaHAp}$  stoechiométrique) sont observées avec l'augmentation du taux d'ions carbonates introduits en site A (Fig. I.19). A noter que la  $\text{C}_A\text{-CaHAp}$  change de structure

cristalline lorsque  $z$  est supérieur à 0,9, la structure apatitique ayant alors une symétrie pseudo-hexagonale avec un groupe d'espace monoclinique.

Les apatites carbonatées de type B sont non stoechiométriques (rapport atomique (Me/X) différent de  $10/6 = 1,667$ ) et lacunaires [63].



**Figure I.19 :** Projection de la structure de  $C_A$ -CaHAp sur les plans (001) et (010) [70]

Une substitution de type A implique le remplacement de l'ion  $OH^-$  par un ion  $CO_3^{2-}$ . Cet échange donne lieu à une augmentation de l'axe  $a$ . Ceci est largement dû au fait que la plus petit  $OH^-$  est remplacé par un plus grand et plus plat  $CO_3^{2-}$  ionique. En revanche, ce qui a été observé pour la substitution de type B est une diminution de l'axe  $a$ , qui est attribuée à l'échange d'un grand groupe phosphate tétraédrique,  $PO_4^{3-}$ , un volume relativement faible d'ions  $CO_3^{2-}$  [32].

Ces substitutions cationiques et anioniques permettent de comprendre pourquoi les minerais apatitiques naturels peuvent renfermer de nombreuses impuretés en quantités très variables, en fonction de leurs conditions de formation et d'évolution.

Cette aptitude aux substitutions est largement mise à profit pour la synthèse d'innombrables apatites artificielles aux propriétés physico-chimiques intéressantes et très variables dépendant beaucoup de leur composition chimique. En effet, la solubilité peut varier fortement en fonction de la composition de la solution environnante.

Enfin, les phénomènes de surface, qui sont très mal connus, ont une influence importante sur les mécanismes de dissolution surtout en présence des ions métalliques et dans les conditions environnementales [71]. Ainsi, les apatites carbonatées ou organiquement modifiées sont un peu plus réactives car plus solubles en milieu acide et de stabilité thermique moindre. La présence de carbonates ou des modificateurs de surface est aussi une source de réactivité.

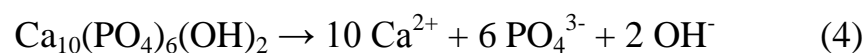
### ***1.8. Propriétés physico-chimiques des apatites***

Ces caractéristiques sont aux propriétés remarquables que développe l'hydroxyapatite au contact d'une solution aqueuse.

#### ***1.8.1. Solubilité***

Les apatites sont très peu solubles en milieu neutre et basique, et cette solubilité diminue avec la température. Les apatites fluorées sont moins solubles en milieu acide que les apatites hydroxylées ou chlorurées [53].

La solubilité de l'hydroxyapatite se généralise sous la forme :



Cet équilibre est régi par une constante de dissolution-précipitation, appelée produit de solubilité, défini comme suit [27]:

$$K_s = (\text{Ca}^{2+})^{10} (\text{PO}_4^{3-})^6 (\text{OH}^-)^2 = 6,62.10^{-126}.$$

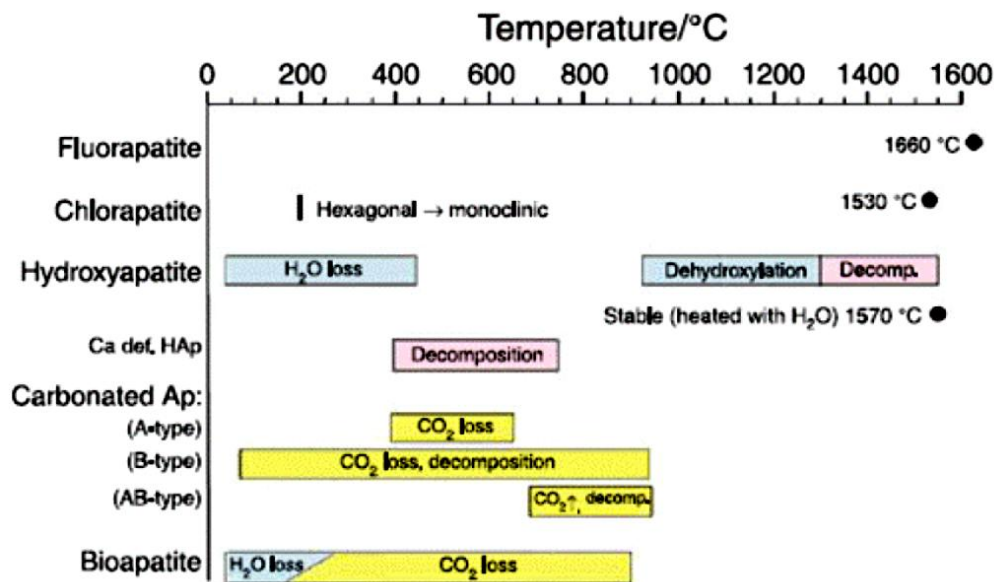
La solubilité est contrôlée par l'équilibre thermodynamique de dissolution précipitation mais également par les équilibres acido/basiques des ions  $\text{PO}_4^{3-}$  et  $\text{Ca}^{2+}$  et par le processus interfacial d'adsorption-désorption. En effet, l'hydroxyapatite placée au contact d'une solution aqueuse est capable de libérer ou de fixer des quantités non négligeables d'ions calcium et phosphates avant d'atteindre l'équilibre de dissolution précipitation. Il a été montré que ces ions contrôlent en partie l'équilibre de

dissolution, et sont à l'origine des dissolutions incongruentes observées par certaines recherches. La solubilité de l'CaHAp dépend de la composition chimique initiale et de l'environnement des ions constitutifs (pH, température, ions en solutions, cristallinité ...etc). Notons par exemple que la présence de carbonates dans l'CaHAp augmente sa solubilité tandis que la présence de fluorures la diminue [60].

La solubilité et les groupes fonctionnels de surface de l'hydroxyapatite sont notamment les principaux facteurs de la rétention des ions métalliques.

### 1.8.2. Stabilité

Parmi les facteurs qui influent sur la stabilité des apatites, nous citons en particulier la température, la pression la composition chimique et la nature du milieu (Fig. I.20). Il est possible de réaliser une réaction solide-gaz, dans des conditions favorables, en agissant sur la température et la pression de traitement. Nous citons à titre d'exemple le processus de l'extraction des ions fluorures à partir des phosphates naturels ou des fluorapatites synthétiques [60].

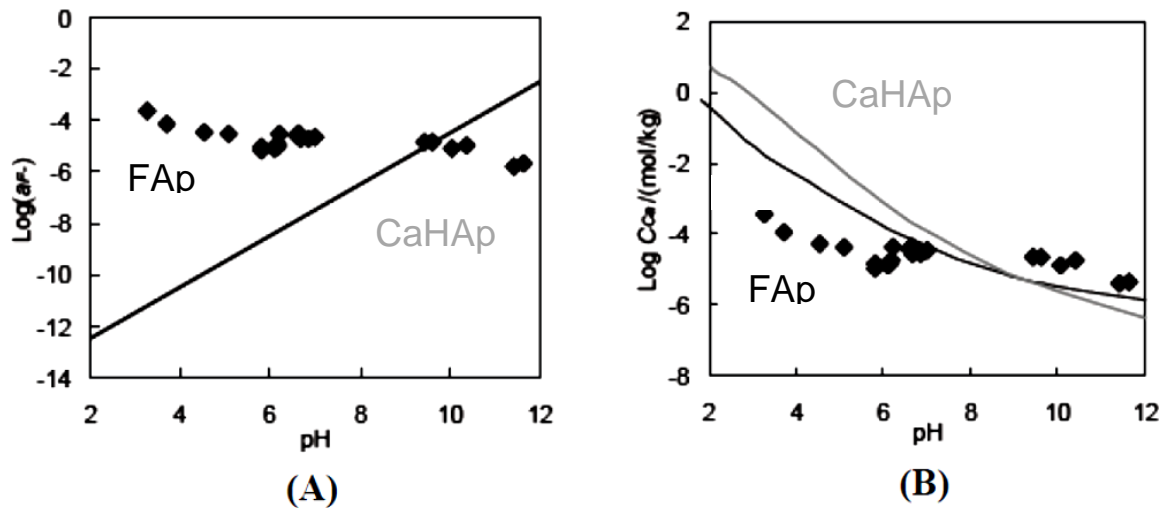


**Figure I.20** : stabilité thermique de phosphates de calcium de structure apatitique de compositions chimiques différentes [36]

Par ailleurs, pour montrer l'effet de la composition, certains auteurs ont mesuré la chaleur de dissociation des apatites synthétiques de formule  $M_{10}(PO_4)_6Y_2$  ( $Y = F, OH^-$ ) [72]. Ils ont constaté que la dimension du cation joue un rôle important sur la

formation et la dissociation de ces apatites. Les résultats obtenus par calorimétrie montrent donc que les fluorapatites sont en général stables.

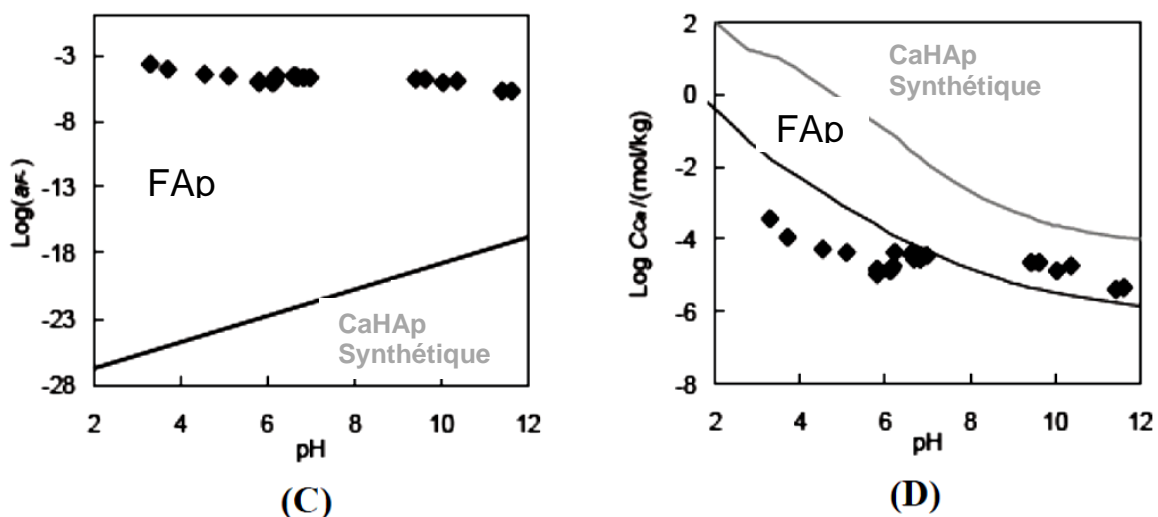
Les Figures ci-dessous présentent la stabilité relative de la Fluorapatite par rapport de l'hydroxyapatite naturelle et synthétique en fonction du pH :



**Figure I.21:** Stabilité relative de la fluorapatite (FAp) et de l'hydroxyapatite (CaHAp) [12].

**A-** Domaines de stabilité de la FAp et de l'CaHAp selon l'activité aqueuse en fluor en fonction du pH.

**B-** Etat de saturation des solutions d'altération de la fluorapatite. Les traits pleins indiquent la concentration en calcium à l'équilibre vis-à-vis de la FAp (—) et de l'CaHAp naturelle (---) et les symboles représentent les concentrations mesurées à l'état stationnaire des expériences cinétiques.



**Figure I.22 :** Stabilité relative de la fluorapatite (FAp) et de l'hydroxyapatite (CaHAp) synthétique [12].

C- Domaines de stabilité de la FAp et de l'CaHAp synthétique en fonction de l'activité aqueuse en fluorure et du pH.

D- Etat de saturation des solutions d'altération de la fluorapatite. Les traits pleins indiquent la concentration en calcium à l'équilibre vis-à-vis de la FAp (—) et de l'CaHAp synthétique (—) et les symboles représentent les concentrations mesurées à l'état stationnaire [12].

A haute température, les phosphates de calcium apatitiques se comportent différemment selon leur composition chimique de départ.

Ainsi, lors de la calcination à 900°C pendant 12h d'un solide de rapport atomique Ca/P :

- supérieur à 1,67, on obtient la formation d'une hydroxyapatite de rapport Ca/P égal à 1,67 et la formation de chaux (CaO)
- égal à 1,67, on obtient la formation d'une hydroxyapatite de rapport Ca/P = 1,67. Cela revient à dire que l'hydroxyapatite stoechiométrique n'est pas modifiée lors de la calcination. Simplement, on observe une perte en ion hydroxyle, réversible d'ailleurs
- compris entre 1,50 et 1,67, l'apatite non stoechiométrique se décompose en phosphate tricalcique  $\beta$  de rapport Ca/P = 1,50 et en hydroxyapatite stoechiométrique de rapport Ca/P = 1,67
- inférieur à 1,50, le solide se décompose en pyrophosphate de calcium de rapport Ca/P = 1 et phosphate tricalcique  $\beta$  de rapport Ca/P égal à 1,5 [73].

La diffraction des rayons X et la spectrométrie infrarouge sont les deux méthodes analytiques qui ont permis de déterminer le rapport atomique Ca/P du composé après un traitement à haute température [56] et ont mis en évidence la stabilité des apatites particulièrement les fluorées [74].

Le Tableau suivant montre les valeurs d'enthalpie de formation pour les trois principales apatites [74,75]:

**Tableau I.6 :** Enthalpie de formation de trois compositions d'apatite à 25°C, sous une pression de 1 bar [74,75].

Formule	$\Delta H^{\circ}f(KJ.mol^{-1})$
$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	$-6,817.10^3$
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	$-6,688.10^3$
$Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2$	$-6,591.10^3$

### ***1.8.3. Processus de diffusion***

Le processus de diffusion dépend généralement de plusieurs paramètres, en particulier de l'existence de tunnels et de l'encombrement stérique dans la structure.

En effet, l'existence de deux tunnels dans la structure de l'apatite donne à cette dernière une mobilité importante des ions. Des travaux relatifs aux échanges ioniques, montrent que les ions occupant les tunnels apatitiques sont mobiles mais sans donner les mécanismes de leur migration. En suite, d'autres études se sont intéressées à la mobilité ionique dans les hydroxyapatites. Le mécanisme de diffusion établi lors de ces études indique que les ions  $H^+$  et  $O^{2-}$  sont les espèces responsables de ce phénomène de diffusion [72].

### ***1.8.4. Surface spécifique***

Selon la littérature les surfaces spécifiques ( $S_{sp}$ ) des apatites sont très variées. En général, l'CaHAp est utilisée sous forme cristalline, les poudres synthétisées sont par conséquent calcinées à différentes températures pour augmenter leur cristallinité et éliminer les impuretés. Cette calcination engendre une diminution de la surface spécifique. Différents travaux ont effectués cette réduction de  $S_{sp}$  lors du frittage des poudres de CaHAp en fonction de la température de la pression partielle de  $H_2O$  [76].

### ***1.8.5. Pouvoir adsorbant des hydroxyapatites en phase aqueuse***

L'hydroxyapatite phosphocalcique est particulièrement utilisée en tant que biomatériau pour le revêtement de prothèses osseuses et dentaires, en outre ces propriétés lui offre la possibilité d'échanger les ions  $Ca^{2+}$ ,  $PO_4^{3-}$  et  $OH^-$  avec d'autres ions en solution. De nombreuses études ont été menées sur la fixation des ions sur l'CaHAp tels que  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $F^-$ , ... etc présents en solution

aqueuses ou dans des sols contaminés [77]. L'un des avantages d'utiliser l'hydroxyapatite, synthétique ou naturelle, pour l'élimination des ions est qu'elle permet d'atteindre de grandes capacités de sorption.

La capacité de fixation de l'apatite ainsi le mécanisme de rétention dépend de la manière dont sont effectuées les sorptions. On trouve:

1. **Substitutions isomorphes** Échanges sur les sites cationiques du type  $\text{Ca}^{2+}$  ou sur les sites anioniques de type  $\text{PO}_4^{3-}$  et  $\text{OH}^-$  avec la possibilité d'une diffusion de l'élément sorbé dans la matrice.
2. **Sorptions par dissolution-précipitation** Apparition de nouvelles phases cristallines. Les anions libérés lors de dissolution de l'apatite contribuent à l'immobilisation de nombreux éléments exple : Plomb, uranium, thorium ou zinc, cadmium, ...etc sous la forme de composés peu solubles.
3. **Sorptions en extrême surface** qui s'apparenteraient à des complexations (liaison chimique ou électrostatique) favorisée généralement par des tailles de cations ou d'anions trop élevées pour pouvoir pénétrer dans le réseau apatitique.

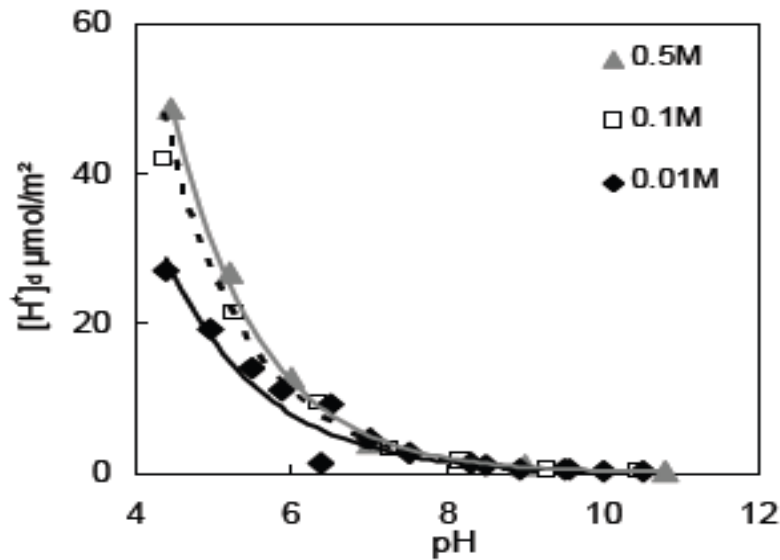
La structure d'hydroxyapatite permet le remplacement de ces ions par d'autres cations et anions en solution tels que  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  ...etc. Ainsi, la réaction de l'hydroxyapatite avec les ions  $\text{Pb}^{2+}$  en présence de  $\text{Cl}^-$  ou  $\text{F}^-$  peut conduire à la formation de la chlorapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ , la chloropyromorphite  $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$  et la fluorapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ .

### ***I.9. Facteurs influençant le phénomène de dissolution***

Plusieurs paramètres influencent le mécanisme de dissolution du biomatériau, ces paramètres sont liés à la fois aux conditions environnementales et à la structure de l'apatite elle-même.

### 1.9.1. Influence de la température sur la vitesse de dissolution d'hydroxyapatite

Le facteur température joue un rôle très important sur le phénomène de diffusion [78]. Il influe sur le phénomène de dissolution, donc il intervient directement sur la solubilité d'hydroxyapatite [56].



**Figure I.23 :** Quantité de protons consommés par dissolution de la fluorapatite et hydrolyse des espèces aqueuses au cours des titrages acido-basiques en fonction du pH aux différentes forces ioniques ( $I=0,5\text{M}$ ,  $I=0,1\text{M}$  et  $I=0,01\text{M}$ ) [12].

La consommation en protons par dissolution et hydrolyse des phosphates est importante en milieu acide puis diminue considérablement lorsque le pH augmente. Ceci est cohérent d'une part avec la dissolution importante mesurée par Guidry et Mackenzie, [79] en milieu acide, et d'autre part avec la prédominance de l'espèce  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (qui consomme deux moles protons par mole de P libéré) jusqu'à  $\text{pH}\approx 7$ . On observe par ailleurs, une augmentation de la consommation en protons lorsque la force ionique augmente.

La quantité des protons consommés par échange ionique est donc vraisemblablement surestimée en particulier à forte force ionique.

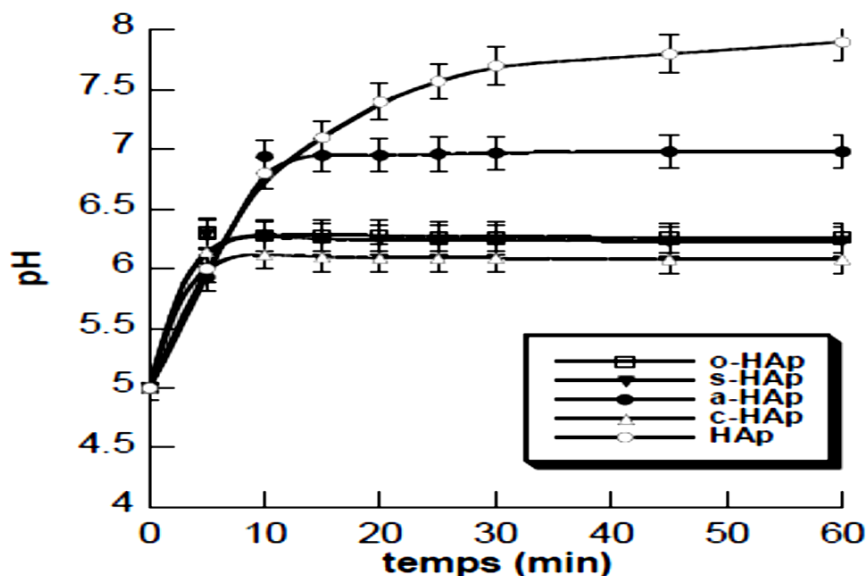
### I.9.2. Influence du pH sur la vitesse de dissolution

L'acidité du milieu environnant constitue un autre paramètre d'importance et correspond à l'un des plus étudiés [80]. Les études ont souvent été menées en milieux acides puis basiques [81].

La plupart des matériaux sont caractérisés par une augmentation de leur vitesse de dissolution avec la concentration en protons. En effet, la présence de protons permet de créer des liaisons fortement polarisées, à proximité de l'ion central, favorisant ainsi le relâchement de groupes anioniques et cationiques en solution [82]. D'après la littérature, la vitesse de dissolution apparaît proportionnelle à l'activité des protons à la puissance de l'ordre partiel par rapport aux ions  $H_3O^+$  [83].

Une étude a été consacrée à la détermination de l'évolution du pH de suspension d'apatites et d'apatites modifiées dans une solution aqueuse de pH initial égal à 5.

Quelques résultats sont mentionnés dans la figure suivante:



**Figure I.24** : Evolution au cours du temps d'une suspension d'apatite et d'apatites modifiées dans l'eau acidifiée (pH 5). Les traits continus sont ajoutés pour une meilleure lecture des points expérimentaux [84]

L'analyse des courbes cinétiques montrent que la poudre d'apatite pure conduit à une augmentation du pH jusqu'à une valeur de plateau proche de 8, atteinte au bout d'une heure de contact [85]. Cette augmentation de pH peut indiquer à la fois la

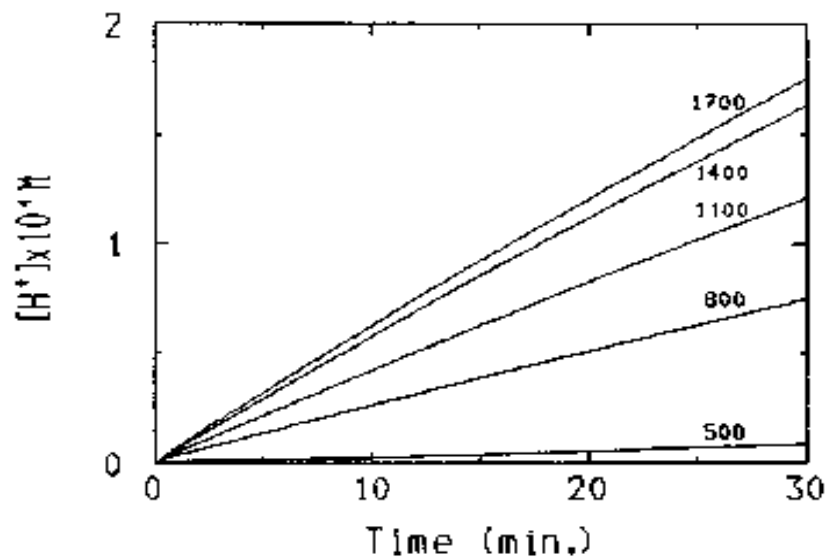
protonation de la surface de l'apatite et sa dissolution partielle, conduisant à la libération d'ions calcium et hydroxydes [86].

### ***I.9.3. Influence de l'agitation du milieu sur la vitesse de dissolution de CaHAp***

L'agitation est l'un des facteurs principaux du processus de dissolution. L'influence de l'agitation a été décrite par une étude sur le phénomène de dissolution d'hydroxyapatite de l'émail dentaire humaine plongée dans un milieu acide [87].

L'agitation permet d'homogénéiser la température et la composition du liquide environnant. La composition de la solution est maintenue uniforme grâce à une agitation régulière. Elle est constamment agitée de la même façon.

Les ions  $H^+$  de l'acide ajouté sont proportionnels à la vitesse d'agitation.



**Figure I.25 :** Courbes d'absorptions des protons  $H^+$  pour différentes vitesses d'agitation à pH 4,5 avec 10 mg d'CaHAp [87]

Il apparaît que selon les conditions expérimentales choisies, l'agitation est l'un des facteurs principaux du processus de dissolution.

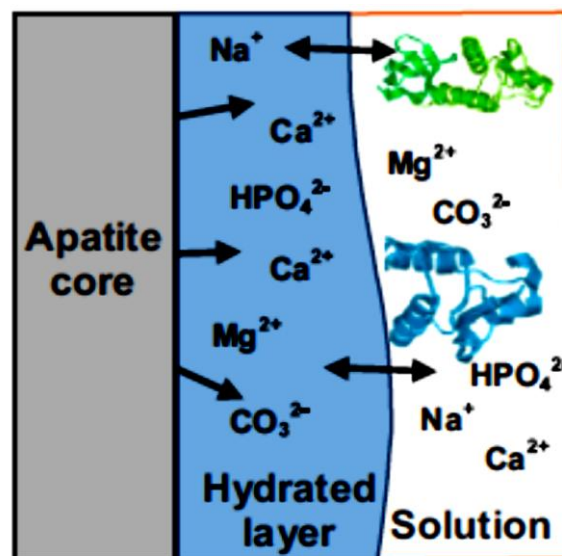
La vitesse d'agitation plus élevée est nécessaire afin de maintenir l'CaHAp en suspension.

L'apatite est le minéral phosphaté le plus abondant sur la terre et il se forme dans une large variété d'environnements. C'est ainsi qu'en milieu naturel, tous les

phosphates de calcium évoluent vers la forme la plus stable : l'apatite. Ces apatites naturelles contiennent généralement une grande quantité d'éléments à l'état de traces car elles possèdent une structure cristallographique stable capable d'incorporer de nombreux atomes étrangers représentant environ un tiers de la classification périodique des éléments.

#### *1.9.4. Influence des éléments présents en solution sur la vitesse de dissolution d'CaHAp (Force ionique)*

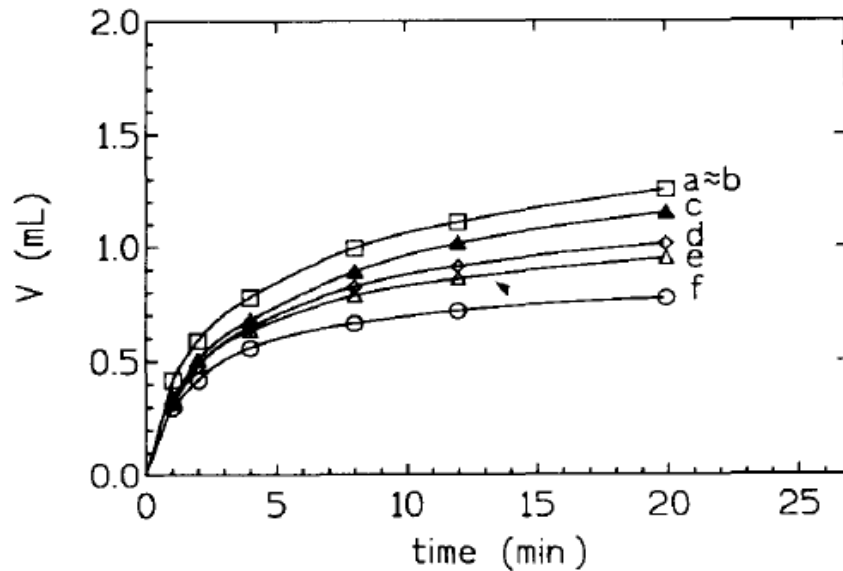
Les phosphates naturels appartiennent à la famille des apatites. Ces matériaux qui constituent en pratique, la principale source disponible de phosphore sont connus pour leur faible solubilité dans l'eau limitant ainsi leur utilisation directe dans les sols comme source de phosphore. Les résultats de différentes études ont montré que la dissolution des phosphates par les solutions des acides minéraux est très élevée en milieu fortement acide et nulle en milieu très basique. Par contre, les solutions des acides organiques dissolvent le minerai dans les deux milieux (acide et basique). La **figure I.26** schématise l'échange des espèces qui peut avoir lieu au contact apatite-solution [66]. Dans le domaine médical, cet échange favorise certaines réactions chimiques au niveau de l'interface « os-implant » [88].



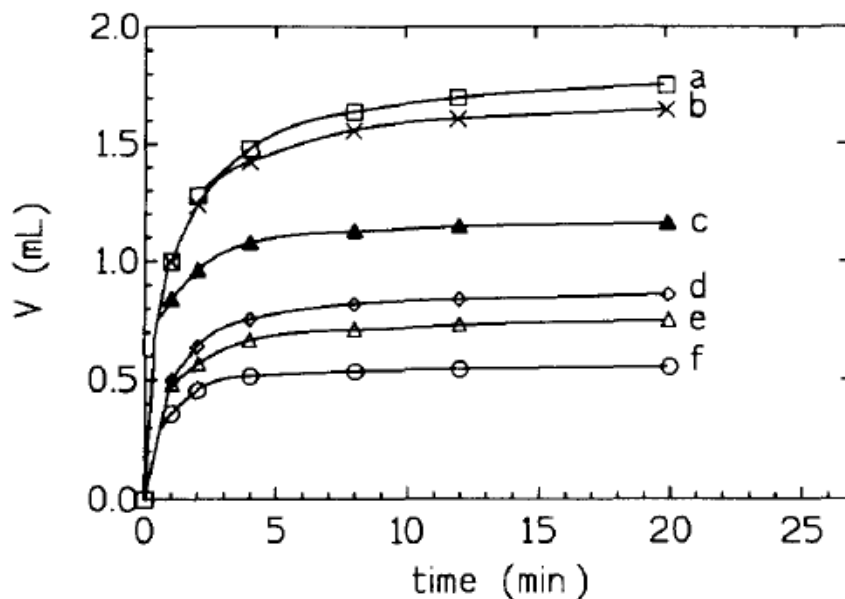
**Figure I.26** : Schéma représentatif de l'échange des ions lors du contact apatite-solution [89].

**I.9.4.a. Effet d'aluminium  $Al^{3+}$** 

McCann [90] a montré que les ions  $Al^{3+}$  peuvent également jouer un rôle important dans la réduction de la déminéralisation d'émail avec les ions fluorures et inhibent fortement la dissolution de l'hydroxyapatite [91,92].



**Figure I.27 :** à pH 5,0 avec 20 mg d'CaHA + 0,1 M  $HNO_3$  les solutions sont composées de : (a) sans inhibiteur ; (b) 0,02 mM Al ; (c) 0,1 mM Al ; (d) 0,1 mM F ; (e) 0,02 mM Al + 0,1 mM F ; (f) 0,09 mM Al + 0,1 mM F [93].



**Figure I.28 :** à pH 5,0 avec 17 mg d'CaHA + 0,1 M  $HNO_3$  les solutions sont composées de : (a) sans inhibiteur ; (b) 0,02 mM Al ; (c) 0,1 mM Al ; (d) 0,1 mM F ; (e) 0,02 mM Al + 0,1 mM F ; (f) 0,09 mM Al + 0,1 mM F [93]

En conséquence,  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{F}^-$  exercent un effet inhibiteur sur la dissolution de l'Hydroxyapatite [93].

D'une autre manière Elnaz Ghadimi et al. [94], ont montré que l'aluminium est l'un des éléments trouvés dans le corps qui peuvent être absorbés par l'air, la nourriture et de l'eau. Sa concentration dans le corps augmente avec l'âge et à des quantités plus élevées peut provoquer des troubles de cerveaux et squelette. En outre, la décoloration de l'émail des dents peut être vue en présence d' $\text{Al}^{3+}$ .

Dans cette étude, il a été constaté que la concentration d' $\text{Al}^{3+}$  était négativement corrélée avec la longueur de fissure dans l'émail des dents. Dents avec le niveau inférieur d' $\text{Al}^{3+}$  étaient plus susceptibles d'avoir de plus longues fissures et vice versa.

De même les anions monovalents (par exemple,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ) sont en mesure de remplacer les groupes  $\text{OH}^-$  dans le canal d'anions sans déséquilibrer la charge, les anions bivalents (par exemple,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,...etc) peuvent remplacer le groupe phosphate trivalent, l'équilibrage de la charge s'effectue par la formation de deux postes d'hydroxyde et de calcium. Dans le cas d'anions tétravalent (par exemple,  $\text{SiO}_4^{4-}$ ), l'incorporation au sein du réseau, la charge négative est compensée par les cases vacantes hydroxyde.

#### ***1.9.4.b. Effet des chlorures Cl***

##### ***1. Rôle biologique des chlorures***

L'ion chlorure ( $\text{Cl}^-$ ) ne se substitue pas facilement et rapidement à la place d' $\text{OH}^-$  dans l'os et de l'apatite dentaire, en raison de sa taille ionique plus grande (0,167 nm), même si cet anion est présent dans le plasma sanguin en une quantité de quelques dixièmes % en poids. Cependant, l'anion chlorure est très important dans le processus de résorption osseuse et la matrice organique de digestion, l'activation des ostéoclastes et, par conséquent, la promotion de la sécrétion ostéoclastique d'hydrolases acides, en raison de sa capacité à développer un environnement acide sur la surface osseuse [95].

## ***2. Influence de la substitution de Cl sur les propriétés chimiques, physiques et microstructurales de l'hydroxyapatite***

En outre, la présence de chlorures permet d'augmenter considérablement la stabilité thermique d'hydroxyapatite, avec une décomposition thermique se produisant au-dessus de 1200°C et les propriétés mécaniques [96].

Cho et al. [97] ont effectué des tests de solubilité dans l'eau déminéralisée, en soulignant que le taux de dissolution des éléments de CaHAp augmente avec la teneur en ions Cl<sup>-</sup>, influençant directement sur la bioactivité. Enfin, il a été démontré par la méthode ab-initio que l'énergie totale du système augmente avec la quantité de chlorure présente en solution, ce qui suggère que ClAp est énergétiquement moins stable par rapport à l'hydroxyapatite pure.

## ***3. Influence de la substitution de Cl sur les Propriétés biologiques de l'hydroxyapatite***

Tenant compte du fait que la teneur en chlore dans l'os naturel est jusqu'à 0,13% en poids, chlorapatite pur (teneur en chlore de 6,8% en poids) ne peut pas être envisagée pour des applications biomédicales, étant donné que la substitution totale des ions chlorure pour les groupes hydroxyle provoque une amélioration de l'acidité de l'environnement local, ce qui conduit à une solubilisation rapide de sels alcalins. Pour ces raisons, la synthèse partielle de CaHAp de chlorure-substitué est généralement effectuée et leurs performances biologiques sont étudiées [95].

### ***1.9.4.c. Effet des Carbonates CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>***

Comme cela a déjà mis en évidence, des ions carbonate (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) sont les principaux substituants dans les apatites biologiques et sont présents en une teneur de 4 à 8% en poids.

Il est important de souligner que même les carbonates doivent appartenir à des domaines désordonnés des cristaux d'apatite, leurs emplacements ne sont pas déterminés avec précision. Cependant, maintenant il est généralement admis que les carbonates remplacent principalement les phosphates dans l'apatite biologique. En

effet, le groupe  $\text{CO}_3^{2-}$  peut se substituer à deux sites dans le réseau apatitique, à savoir la position d'ions hydroxyle et la position en ions phosphate, conduisant à un type A et de type B apatites carbonatées, respectivement, et une morphologie plaquettaire interfacé de manière très efficace avec des fibrilles de collagène. La substitution de type B est la substitution de carbonate préférentiel identifié dans l'os de la majorité des espèces dont le rapport A/B typiquement dans l'intervalle de 0,7 à 0,9, même si le rapport A/B dans l'os est influencé par sa maturation.

Enfin, de nombreux auteurs ont montré un taux de cristallinité décrétementée et une solubilité accrue dans le cas du type B hydroxyapatite carbonatée dans des essais à la fois in vitro et in vivo [95].

#### ***1.9.4.d. Effet des sulfates $\text{SO}_4^{2-}$***

##### ***1. Rôle biologique de sulfure et sulfate***

Le soufre et sulfates sont considérés comme des ciments biologiques, étant impliqué dans la construction et la reconstruction des cellules de la peau, les cheveux, les ongles, et le cartilage et à protéger le cartilage d'arthrose. Ils ont été également utilisés pour le traitement thérapeutique de l'hypercalcémie [98].

##### ***2. Influence de la substitution de $\text{SO}_4^{2-}$ sur les propriétés chimiques, physiques et microstructurales de l'hydroxyapatite***

Il a été démontré que les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  substitut des ions  $\text{PO}_4^{3-}$  au sein du réseau de l'apatite. L'incorporation de  $\text{SO}_4^{2-}$  dans la structure apatitique entraîne une augmentation de trouble de la structure et, par conséquent, provoque une diminution de la cristallinité, comme été confirmé par diffraction des rayons X et par spectroscopie FT-IR réalisés dans des travaux antécédents [99].

***I.10. Conclusion***

En conclusion les apatites, souvent utilisées en tant que biomatériau, ont également un nombre d'applications croissantes en biologie et en chimie. Afin de mieux cerner le fonctionnement de ces matériaux qui présentent souvent une réactivité basique atypique mais très intéressante en terme de conversion et de sélectivité, il faut s'intéresser aux différents paramètres (structure, substitution, stoechiométrie...etc) qui font de ce matériau un système singulier tant pour des applications médicale et dentaire que dans divers autres domaines, comme nous l'avons rappelé dans ce chapitre, à leur valorisation.

---

## Références bibliographiques

- [1] Conférence de Chester de la Société Européenne des Biomateriaux en 1986 : [averousl.free.fr/fichiers/Bio-materiaux.pdf](http://averousl.free.fr/fichiers/Bio-materiaux.pdf). Consulté le 13/01/2017
- [2] C. Rey, "Du minéral osseux aux biomatériaux, un biominéral particulier: l'apatite = From bony mineral to biomaterials, a particular biomineral: apatite." *L'Actualité chimique*, 1995, vol. 7, p. 41-45.
- [3] B.D. Ratner, A.S. Hoffman, F.J. Schoen et J.E. Lemons. Biomaterials Science – An Introduction to Materials in Medicine, Eds. Elsevier Academic Press, 2<sup>nd</sup> edition, 2004.
- [4] D.S.D. Uduwage, thèse de Doctorat (2015). Binder Jet Additive Manufacturing of Stainless Steel-Hydroxyapatite Bio-composite. Minnesota State University, Mankato Mankato.
- [5] J.-L. Pariente, L. Bordenave, et P. Conort, « Biomateriaux, biomatériels et biocompatibilité », in *Progrès en urologie*, 2005, vol. 15, p. 887-890.
- [6] C. Dupas, A. Gaudin, D. Perrin et D. Marion, 2008. Étanchéité des obturations coronaires. *Encycl., Med., Chir., Odontol.*, 23-063-F-10, p. 1-10.
- [7] L. Sedel, D. Hannouche, A. Meunier, D. L. Avramoglou, et H. Petite. Ingénierie tissulaire en chirurgie orthopédique et traumatologique, *Pathologie Biologie*, 2005, vol. 53(3), p. 129-130.
- [8] N.M. Graham et I. Stockley. The use of structural proximal femoral allografts in Complex revision hip arthroplasty, *J Bone Joint Surg Br.*, 2004, vol. 86, p. 337-343.
- [9] D.A. Dennis et L.R. Little. The structural allograft composite in revision total knee arthroplasty, *Orthopedics*, 2005, vol. 28(9), p. 1005-1007.
- [10] D. Joguet, thèse de Doctorat, (2013). Maitrise structurale de matériaux par fabrication additive en vue d'applications bio-médicales. Université de Franche-Comté, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard
- [11] W. Gao, thèse de Doctorat, (2008). Synthèse et caractérisation de revêtements de silicates de lanthane de structure apatite élaborés par projection plasma déliés aux piles à combustibles IT-SOFCs. Université de technologie de Belfort-Montbéliard.

- [12] C. Chaïrat, thèse de Doctorat, (2005). Etude expérimentale de la cinétique et des mécanismes d'altération de minéraux apatitiques. Application au comportement d'une céramique de confinement d'actinides mineurs. université Toulouse III- Paul Sabatier.
- [13] R. Z. LeGeros. Calcium Phosphate-Based Osteoinductive Materials. *Chem. Rev.*, **2008**, vol. 108(11), p. 4742-4753.
- [14] M. Duc, thèse de Doctorat, (2002). Contribution à l'étude des mécanismes de sorption aux interfaces solide-liquide: application aux cas des apatites et des oxyhydroxydes. Ecole Centrale Paris.
- [15] M. Banu, thèse de Doctorat, (2005). Mise en forme d'apatites nanocristallines : ceramiques et ciments. Institut National Polytechnique de Toulouse.
- [16] H. Zhou et J. Lee,. Nanoscale hydroxyapatite particles for bone tissue engineering. *Acta Biomaterialia*, **2011**, vol. 7, p. 2769-2781. Review
- [17] G F. Sun et J. Lee. Various preparation methods of highly porous hydroxyapatite/polymer nanoscale biocomposites for bone regeneration. *Acta Biomaterialia*, **2011**, vol. 7, p. 3813-3828. Review
- [18] E. Schröder, T. Jönsson et L. Poole. Hydroxyapatite chromatography: altering the phosphate-dependent elution profile of protein as a function of pH. *Analytical Biochemistry*, **2003**, vol. 313, p. 176-178.
- [19] B. Schlatterer, R. Baeker et K. Schlatterer. Improved purification of  $\beta$ -lactoglobulin from acid whey by means of ceramic hydroxyapatite chromatography with sodium fluoride as a displacer. *Journal of chromatography B.*, **2004**, vol. 807, p. 223-228.
- [20] R. Tahir, K. Banert, A. Solhy et S. Sebti. Zinc bromide supported on hydroxyapatite as a new and efficient solid catalyst for Michael addition of indoles to electron-deficient olefins. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2006**, vol. 246, p. 39-42.
- [21] A. Smahi, A. Solhy, H. El Badaoui, A. Amoukal, A. Tikad, M. Maizi et S. Sebti. Efficient Hydration of Nitriles to Amides Catalyzed by Sodium Nitrate Modified Fluoroapatite. *Applied Catalysis A: General*, **2003**, vol. 250, p. 151-159.
- [22] P. J. Panteix, I. Julien, D. Bernache-Assollant et P. Abélard. Synthesis and characterization of oxide ions conductors with the apatite structure for intermediate temperature SOFC. *Materials Chemistry and Physics.*, **2006**, vol. 95, p. 313-320.

- [23] O. Delattre, thèse de Doctorat, (2003). Cristallisation de fontes verrières d'intérêt nucléaire en présence d'un gradient thermique : application aux auto-creusets produits en creuset froid. École doctorale énergie, matériaux, sciences de la terre et de l'univers. Université d'Orléans.
- [24] X.Y. Tang, Y.G. Zhu, S.B. Chen, L.L. Tang et X.P. Chen. Assessment of the effectiveness of different phosphorus fertilizers to remediate Pb-contaminated soil using in vitro test. *Environ. Int.*, **2004**, vol. 30, p. 531-537.
- [25] P.K. Chaturvedi, C. Shekhar Seth et V. Misra. Sorption kinetics and leachability of heavy metal from the contaminated soil amended with immobilizing agent (humus soil and hydroxyapatite). *Chemosphere*, **2006**, vol. 64, p. 1109-1114.
- [26] A. Doat, F. Pellé, N. Gardant et A. Lebugle. Synthesis of luminescent bioapatite nanoparticles for utilization as a biological probe. *Journal of solid state Chemistry*, **2004**, vol. 177, p. 1179-1187.
- [27] J.C. Elliott. Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates. *Studies in inorganic chemistry*, **18** éd., (1994), Amsterdam- London- New York-Tokyo, Elsevier.
- [28] A. Mechay, thèse de Doctorat, (2014). Elaboration des biomatériaux apatitiques nanostructurés en milieux polyols : Caractérisations physico-chimiques et études mécaniques après compaction par spark plasma sintering, l'Université Paris XIII Sorbonne Paris cité.
- [29] S. V. Dorozhkin. Calcium orthophosphates in nature, biology and medicine, *Materials*, **2009**, vol. 2, p.399-498.
- [30] B. R. de Vasconcelos, thèse de Doctorat, (2016). Phosphates-based catalysts for synthetic gas (syngas) production using CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>. Université de Toulouse.
- [31] W. Amer, thèse de Doctorat, (2013). Phosphate nanostructuré à mésoporosité contrôlée préparé à l'aide d'agents structurants bas-coût et phosphates hybrides organiques-inorganiques obtenus *via* la gélification de biopolymère : Elaboration, caractérisation et application en catalyse. Agadal Rabat.
- [32] Bimal K. Sarma, Pintu Barman, Bikash Sarma, Apurba Das, Arup R. Pal. Biomimetic deposition of carbonate apatite and role of carbonate on mechanical properties at nanoscale. *Materials Letter*, **2016**, vol. 185, p. 387-388

- [33] J.C. Elliott. Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates. *Studies in Inorganic Chemistry*, **2013**, Vol. 18. Amsterdam, London, NY, Tokyo: Elsevier
- [34] K. Zakaria, thèse de Doctorat, (2012). Caractérisation d'un nouveau matériau et valorisation dans les barrières perméables réactives. Ecole centrale de Lille.
- [35] J.C. Trombe, thèse de Doctorat, (1972). Contribution à l'étude de la décomposition et de la réactivité de certaines apatites hydroxylées, carbonatées ou fluorées alcalino-terreuses, Sc. phys. Toulouse III.
- [36] A. Coulon, thèse de Doctorat, (2014). Incorporation d'iode dans des phosphates de calcium de structure apatitique, l'université de Limoges.
- [37] J.C. Trombe et G. Montel. Sur le spectre d'absorption infrarouge des apatites dont les tunnels contiennent des ions bivalents et des lacunes. *CR Acad. Sci. Paris Ser. C.*, **1973**, vol. 276, p. 1271-1274.
- [38] R. B. Heimann et H. D. Lehmann. *Bioceramic Coatings for Medical Implants: Trends and Techniques*, First Edition **2015**.
- [39] **ISO 13779-3: 2008** Implants chirurgicaux — Hydroxyapatite —Partie 3: Analyse chimique et caractérisation de la cristallinité et de la pureté de phase.
- [40] O. Nakade, H. Koyama, J. Arai, H. Ariji, J. Takada et T. Kaku. Stimulation by low concentrations of fluoride of the proliferation and alkaline phosphatase activity of human dental pulp cells in vitro. *Archives of oral biology*, **1999**, vol. 44(1), p. 89-92.
- [41] H.W. Kim, S. Y. Lee, C. J. Bae, Y. J. Noh, H. E. Kim, H. M. Kim et J. S. Ko. Porous ZrO<sub>2</sub> bone scaffold coated with hydroxyapatite with fluorapatite intermediate layer. *Biomaterials*, **2003**, vol. 24(19), p. 3277-3284.
- [42] M. R. Christoffersen, J. Christoffersen et J. Arends. Kinetics of dissolution of calcium hydroxyapatite: VII. The effect of fluoride ions. *Journal of crystal growth*, **1984**, vol. 67(1), p. 107-114.
- [43] V. Sanyal et C. Ramachandra Raja. Synthesis, characterization and in-vitro studies of strontium-zinc co-substituted fluorohydroxyapatite for biomedical applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2016**, vol. 445–446, p. 81–87
- [44] J.R. Farley, J. E. Wergedal et D. J. Baylink. Fluoride directly stimulates proliferation and alkaline phosphatase activity of bone-forming cells. *Science*, **1983**, vol. 222 (4621), p. 330.

- [45] C. J. Tredwin, thèse de Doctorat, (2009). Sol-Gel Derived Hydroxyapatite, Fluorhydroxyapatite and Fluorapatite Coatings for Titanium Implants. University College London.
- [46] I. Demnati, thèse de Doctorat, (2011). Développement et caractérisation de revêtements bioactifs d'apatite obtenus par projection plasma à basse énergie: application aux implants biomédicaux. Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)
- [47] X. Chen, R. Hill et N. Karpukhina. Chlorapatite Glass-Ceramics. *International Journal of Applied Glass Science*, **2014**, p. 1–10
- [48] P. H. Schlesinger, H. C. Blair, S. L. Teitelbaum et J. C. Edwards. Characterization of the osteoclast ruffled border chloride channel and its role in bone resorption. *Journal of Biological Chemistry*, **1997**, vol. 272(30), p. 18636-18643.
- [49] P.E. Mackie, J.C. Elliot et R.A. Young. Monoclinic structure of synthetic  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ , chlorapatite. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, **1972**, vol. 28(6), p. 1840-1848.
- [50] E. García-Tuñó, R. Couceiro, J. Franco, E. Saiz et F. Guitián. Synthesis and characterisation of large chlorapatite single-crystals with controlled morphology and surface roughness, *J Mater Sci: Mater Med.*, **2012**, vol. 23, p. 2471–2482
- [51] R. Young et J. Elliott. Atomic-scale bases for several properties of apatites. *Archives of oral biology*, **1966**, vol. 11(7), p. 699-707.
- [52] C.X. Li, Y.H. Duan, W.C. Hu. Electronic structure, elastic anisotropy, thermal conductivity and optical properties of calcium apatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$  (X = F, Cl or Br). *Journal of Alloys and Compounds*, **2015**, vol. 619, p. 66–77.
- [53] Z. Boukha, thèse de Doctorat, (2006). préparation, caractérisation et étude comparative des propriétés catalytiques de  $\text{M}(\text{Pd};\text{Ni})/\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  et  $\text{M}(\text{Pd};\text{Ni})/\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  dans la combustion et le reformage du méthane. Université Mohammed V–Agdal Rabat.
- [54] U. Kockan et Z. Evis. Prediction of hexagonal lattice parameters of various apatites by artificial neural networks. *Journal of Applied Crystallography*, **2010**, vol. 43, p. 769-779
- [55] M. Markovic, B. Fowler et M. Tung. Preparation and comprehensive characterization of a calcium hydroxyapatite reference material. *Journal of research of the National Institute of Standards and Technology*, **2004**, vol. 109, p.553-568.

- [56] F. Cabanes, thèse de Doctorat, (2006). Déphosphatation des effluents : précipitation et valorisation du phosphore. Institut National Polytechnique de Toulouse.
- [57] J. Combes, thèse de Doctorat, (2009). Étude de l'adhésion d'ostéoblastes sur substituts apatitiques par microscopie à force atomique. École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne.
- [58] M. Bertholus et M. Defranceschi. *Les apatites : des phosphates naturels.*, Techniques de l'Ingénieur AF 6610., (2004).
- [59] J. Beuvelot, thèse de Doctorat, (2010). « Biomimétisme, Cytocompatibilité et Cytodynamique », Université d'Angers.
- [60] L. El Hammari, thèse de Doctorat, (2007). Synthèse et études physico-chimiques des phosphates de calcium poreux greffés par des molécules organiques : structure et processus d'adsorption. Université Mohammed V- Agdal.
- [61] J.C. Elliott, R.M. Wilson et S.E.P. Dowker. *Apatite Structures. Dental Biophysics, Medical Science Bldg. Queen Mary, University of London Mile End Road, London E1 4NS, UK., 2002, vol. 45.*
- [62] D. Marchat, thèse de Doctorat, (2005). Fixation du cadmium par une hydroxyapatite phosphocalcique – étude cinétique et thermodynamique. Université de Limogne.
- [63] F. Salhamen, thèse de Doctorat, (2012). « Immobilisation de l'uranium et des terres rares par l'hydroxyapatite et les sulfates de calcium : conditions, quantifications et mécanismes ». Agdal Rabat.
- [64] J. Perrone, thèse de Doctorat, (1999). Etude des propriétés de rétention vis à vis de Ni (II), Am (III) et Th (IV). Université Paris XI Orsay.
- [65] A. Dauzat, thèse en chirurgie dentaire, (2008). Indications et techniques de comblements alvéolaires post-extractionnels. Université de Nantes unité de formation et de recherche d'odontologie.
- [66] S.V. Dorozhkin. A review on the dissolution models of calcium apatites. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, (2002), p. 45-61.
- [67] O. Britel, thèse de Doctorat, (2007). Modélisation et optimisation par la méthodologie des plans d'expériences de la synthèse. Université Mohammed V – Agdal Rabat.

- [68] A. Gronenwald, C. Keyser, A.M. Sautereau, E. Crubezy, B. Ludes et C. Drouet. Revisiting carbonate quantification in apatite (bio) minerals: a validated FTIR methodology. *J. Archaeol. Sci.*, **2014**, vol. 49, p. 134-141.
- [69] M.E. Fleet et X. Liu. Coupled substitution of type A and B carbonate in sodium-bearing apatite. *Biomaterials*, **2007**, vol. 28, p. 916-926.
- [70] A. Boyer, thèse de Doctorat, (2014). Synthèse, caractérisation et évaluation biologique d'apatites phosphocalciques carbo-silicatées. École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne. Paris.
- [71] D. Chappard, P. Bizot, G. Mabilleanu et L. Hubert. Aluminum and bone: Review of new clinical circumstances associated with  $Al^{3+}$  deposition in the calcified matrix of bone. *Morphologie*, **2015**. General review. Article in presse
- [72] M. Jemal, A. Ben Chrifa, I. Khattech et I. Ntahomvukiye. Standard enthalpies of formation and mixing of hydroxy- and fluorapatites. *Thermochimica Acta.*, **1995**, vol. 259, p. 13-21.
- [73] T. Kawasaki, W. Kobayashi et K. Ikeda. High-performance liquid chromatography using spherical aggregates of hydroxyapatite micro-crystals as adsorbent. *Journal of Biochemistry*, **1986**, vol. 157, p. 291-295.
- [74] C. Zhu et D.A. Sverjensky. Partitioning of F-Cl-OH between minerals and hydrothermal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta.*, **1991**, vol. 55, p. 1837-1858.
- [75] A. Ben Cherifa. Dissolution de l'hydroxyapatite et du phosphate tricalcique  $\beta$  dans les solutions d'acide nitrique. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2001**, vol. 63, p. 689-697.
- [76] S. Bailliez et A. Nzihou. The kinetics of surface area reduction during isothermal sintering of hydroxyapatite adsorbent. *Chem. Eng. J.*, **2004**, Vol. 98, p. 141-152
- [77] A. El Rhilassi, M. Mourabet, H. El Boujaady, M. Bennani Ziatni, R. El Hamri et A. Taitai. Adsorption des acides aminés essentiels et leur mélange sur l'hydroxyapatite mal cristallisée (Adsorption of some essential amino acids and their mixture onto poorly crystalline hydroxyapatite). *J. Mater. Environ. Sci.*, **2014**, vol. 5(5), p. 1442-1453
- [78] Y. Zhu, X. Zhang, Y. Chen, Q. Xie, J. Lan, M. Qian et N. He. A comparative study on the dissolution and solubility of hydroxyapatite and fluorapatite at 25°C and 45°C. *Chemical Geology*, **2009**, vol. 268, p.89-96.

- [79] M.W. Guidry et F.T. Mackenzie. Experimental Study of Igneous and Sedimentary Apatite Dissolution: Control of pH, Distance from Equilibrium, and Temperature on Dissolution Rates. *Geochimica et Cosmochimica Acta.*, **2003**, vol. 67(16), p. 2949-2963.
- [80] E. Skwarek, W. Janusz et D. Sternik. Adsorption of citrate ions on hydroxyapatite synthesized by various methods. *J Radioanal Nucl Chem.*, **2014**, vol. 299, p. 2027–2036. Poland
- [81] C.S. Sundaram, N. Viswanathan et S. Meenakshi. Uptake of fluoride by nano-hydroxyapatite/chitosan, a bioinorganic composite. *Bioresource Technologie*, **2008**, vol. 99, p. 8226-8230
- [82] X. Yu, S. Tong, M. Ge et J. Zuo. Removal of fluoride from drinking water by cellulose & hydroxyapatite. *Carbohydrate Polymers*, **2013**, vol. 92, p. 269-275.
- [83] M. Manoj, R. Subbiah, D. Mangalaraj, N. Ponpandian, C. Viswanathan et K. Park. Influence of Growth Parameters on the Formation of Hydroxyapatite (HAp) Nanostructures and Their Cell Viability Studies. *Nanobiomedicine*, Accepted 22 December **2014** Original Research Article.
- [84] K. ACHELHI, thèse de Doctorat, (2012). Organo-apatites et nanocomposites zircone-hydroxyapatite pour le piégeage des métaux. Université Mohammed V Faculté des Sciences de Rabat.
- [85] D. Liaoa, W. Zheng, X. Li, Q. Yang, X. Yue, L. Guo et G. Zeng. Removal of lead (II) from aqueous solutions using carbonate hydroxyapatite extracted from eggshell waste. *Journal of Hazardous Materials*, **2010**, vol. 177, p. 126–130
- [86] S.V. Dorozhkin, Dissolution mechanism of calcium apatites in acids: A review of literature, *World Journal Methodologie*, **2012**, vol. 2(1), p. 1-17.
- [87] PH. Gramain, J.M Thomann, M Gumpfer et J.C Voegel. Dissolution kinetics of human enamel powder: I. Stirring effects and surface calcium accumulation. *Journal of Colloid and Interface Science*, **1989**, vol. 128, p. 370-381
- [88] S. Saoiabi. Thèse de Doctorat, (2011). Matériaux fonctionnels à base de phosphate de calcium à applications environnementales. Agdal Rabat.
- [89] C. Rey, C. Combes, C. Drouet, H. Sfihi et A. Barroug. Physico-chemical properties of nanocrystalline apatites: implication for biominerals and biomaterials. *Mater. Sci. Eng.*, **2007**, vol. C 27, p. 198–205.

- [90] H.G. McCann. The effect of fluoride complex formation on fluoride uptake and retention in enamel. *Arch. Oral Biol.*, **1969**, vol. 14, p. 521-531.
- [91] M.R. Christoffersen et J. Christoffersen,. The effect of aluminum on the rate of dissolution of calcium hydroxyapatite-A contribution to the understanding of aluminum-induced bone diseases. *Calcif. Tissue Int.*, **1985**, vol. 37, p. 673-676.
- [92] MR. Christoffersen, H.C. Thyregod et J. Christo,. Effects of aluminum (III), chromium (III), and iron (III) on the rate of dissolution of calcium hydroxyapatite crystals in the absence and presence of the chelating agent desferrioxamine. *Calcified Tissue International*, **1987**, vol. 41, p. 27-30.
- [93] J. Christoffersen, M. R. Christoffersen, J. Arends et M. Höök. Effects of aluminium (III) and fluoride on the demineralization of bovine enamel powder and hydroxyapatite; in vitro kinetic studies showing synergistic inhibition. *Journal of Crystal Growth*, **1994**, vol. 137, p. 545-552
- [94] E. Ghadimi, H. Eimar, B. Marelli, S.N. Nazhat, M. Asgharian, H.Vali et F. Tamimi. Trace elements can influence the physical properties of tooth enamel. *Springer Plus*, **2013**, vol. 2, p. 499-511
- [95] I. Cacciotti. Cationic and Anionic Substitutions in Hydroxyapatite. I.V. Antoniac (ed.), Handbook of Bioceramics and Biocomposites. *Springer International Publishing Switzerland* **2015**.
- [96] S. Kannan, A. Rebelo, A.F. Lemos, A. Barba et J.M.F. Ferreira. Synthesis and mechanical behavior of chlorapatite and chlorapatite / TCP composites. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2007**, vol. 27, p. 2287–2294
- [97] J.S. Cho, D.S. Yoo, Y.C. Chung et S.H. Rhee. Enhanced bioactivity and osteoconductivity of hydroxyapatite through chloride substitution. *J. Biomed. Mater. Res. A.*, **2014**, vol. 102(2), p. 455–469
- [98] R.A. Evans, P.J. Lawrence, G. Thanakrishnan, E. Hills, S.Y. Wong et C.R. Dunstan. Immobilization hypercalcaemia due to low bone formation and responding to intravenous sodium sulphate. *Postgrad. Med. J.*, **1986**, vol. 62(727), p. 395–398
- [99] A.Z. Alshemary, Y.F. Goh, M. Akram, I.R. Razali, M.R.A. Kadir et R. Hussain. Microwave assisted synthesis of nano sized sulfate doped hydroxyapatite. *Mater. Res. Bull.*, **2013**, vol. 48 (6), p. 2106–2110

*Chapitre II*  
*Tissus calcifiés et*  
*l'environnement buccal*

---

## ***II. Introduction***

L'Hydroxyapatite est un phosphate de calcium à base de biocéramique il est utilisé dans le domaine médical, comme il est le principal constituant des tissus durs des corps vivants tels que les os, les dents,...etc. C'est dans ce contexte que se situe l'objectif de notre étude. La cavité buccale est le lieu de rencontre de nombreux éléments qui sont en continuelles interactions. On y retrouve la muqueuse buccale, les dents, la salive, les nutriments, les matériaux de restauration et les microorganismes.

La cavité buccale représente à la fois une porte d'entrée et un réservoir pour la colonisation et l'infection par des microorganismes pathogènes des organes systémiques.

### ***II.1. Tissus calcifiés***

#### ***II.1.a. Généralités***

L'étude des tissus biologiques calcifiés a une place importante dans le développement des matériaux et des procédures chirurgicales et/ou thérapeutiques permettant la réparation de ces tissus. Selon Wagner et Weiner [1], les tissus calcifiés des vertébrés constituent une famille de matériaux qui résultent tous de la minéralisation des fibres de collagène. On distingue deux types de tissus calcifiés plus ou moins minéralisés présents dans le corps humain et celui de nombreux vertébrés : la dent et le tissu osseux.

Le **Tableau II.1** permet de comparer les compositions et les propriétés des tissus durs chez l'homme (émail, dentine, os) avec celles de l'hydroxyapatite stoechiométrique (CaHAp), le phosphate de calcium synthétique de structure et de composition proches de celles du minéral apatitique rencontré dans ces tissus calcifiés.

**Tableau II.1** : Compositions et paramètres de la maille cristallographique de l'hydroxyapatite stoechiométrique et de l'apatite constituant l'émail, la dentine et l'os [2,3]

	<b>Email</b>	<b>Dentine</b>	<b>Os</b>	<b>CaHAp</b>
<b>Composition (% massique)</b>				
Phase inorganique (minérale)	97,0	70,0	65,0	100,0
Phase organique	1,0	20,0	25,0	
Eau	1,5	10,0	10,0	
<b>Composition phase minérale (% massique)</b>				
Calcium	36,5	35,1	34,8	39,6
Phosphore	17,7	16,9	15,2	18,5
→Rapport massique Ca/P	<b>1,62</b>	<b>1,61</b>	<b>1,71</b>	<b>1,67</b>
Sodium	0,5	0,6	0,9	Trace
Potassium	0,08	0,05	0,03	Trace
Magnésium	0,44	1,23	0,72	Trace
Carbonates	3,5	5,6	7,4	-
Fluor	0,01	0,06	0,03	-
Chlore	0,30	0,01	0,13	-
Phosphates	0,022	0,10	0,07	-
Eléments traces Sr <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> ,...	Trace	Trace	Trace	-
<b>Paramètres de la maille hexagonale (Å)</b>				
	a= 9,44	a= 9,421	a= 9,41	a= 9,418
	c= 6,88	c= 6,882	c= 6,89	c= 6,884

Selon le tableau ci-dessus, on distingue que l'émail est le tissu le plus riche en sels minéraux.

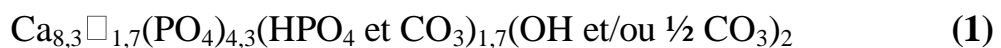
### **II.1.b. Tissu osseux**

Le tissu osseux est le support mécanique essentiel du squelette; il permet la locomotion, transmet les forces issues de la contraction musculaire d'une partie du corps à une autre pendant le mouvement et assure la protection des organes internes. Outre son importance capitale sur le plan biomécanique, il constitue un réservoir métabolique de sels minéraux, en particulier de calcium et contribue ainsi à la régulation de la composition du fluide extracellulaire.

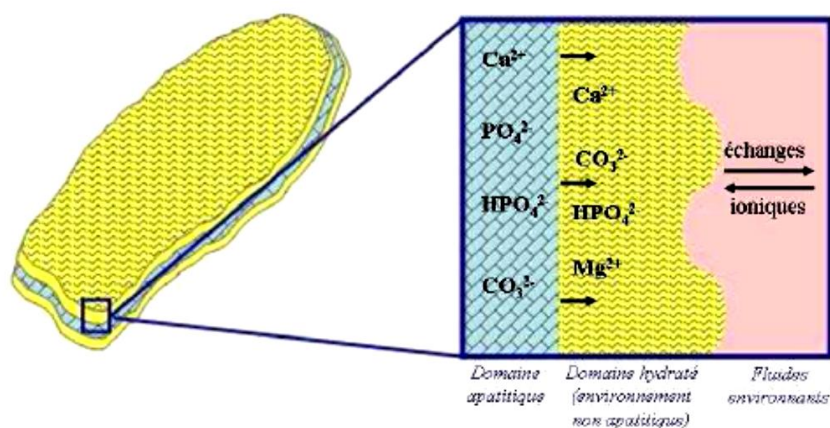
Le tissu osseux est un tissu conjonctif spécialisé assimilable à un matériau composite. Il est constitué de fibres organiques, le collagène, intimement associées à une phase minérale à base d'apatite phosphocalcique [4]. L'os est constitué d'une matrice extracellulaire et de cellules osseuses : les ostéoblastes, les ostéocytes et les ostéoclastes.

C'est une structure dynamique en perpétuel remaniement (remodelage osseux) : il est continuellement produit par les ostéoblastes, modifiés par les ostéocytes et détruit par les ostéoclastes et possède la capacité de se régénérer lorsqu'il est endommagé. Au cours de la minéralisation, les sels emmagasinés dans l'os prennent progressivement la place de l'eau naturellement associée aux fibres de collagène. Les ions calcium et phosphate se combinent pour former la phase apatitique.

La dureté et la rigidité du tissu osseux sont dues à la présence de nanocristaux d'apatite au sein de la matrice collagénique. Les nanocristaux d'apatites précipitées ont une composition chimique moyenne qui peut être représentée par la formule suivante d'une apatite carbonatée déficiente en calcium [5] :



Il a été démontré que les apatites biologiques ainsi que leurs analogues de synthèse ont une très grande réactivité de surface et présentent de fortes capacités d'échanges ioniques et d'adsorption de protéines, engendrant des interactions avec les fluides biologiques environnants (Fig. II.1). Ces propriétés pourraient être liées à l'existence d'environnements ioniques non apatitiques présents dans une couche hydratée structurée à la surface de ces nanocristaux d'apatite [6].



**Figure II.1** : Schéma représentant le modèle de la couche hydratée à la surface d'un nanocristal d'apatite biologique sous forme de plaquette [7]

Afin de comprendre comment et pourquoi les tissus minéralisés constitutifs des dents s'érodent lorsqu'ils sont exposés à un milieu acide, il faut en connaître la structure et la composition.

### ***II.1.c. Dents***

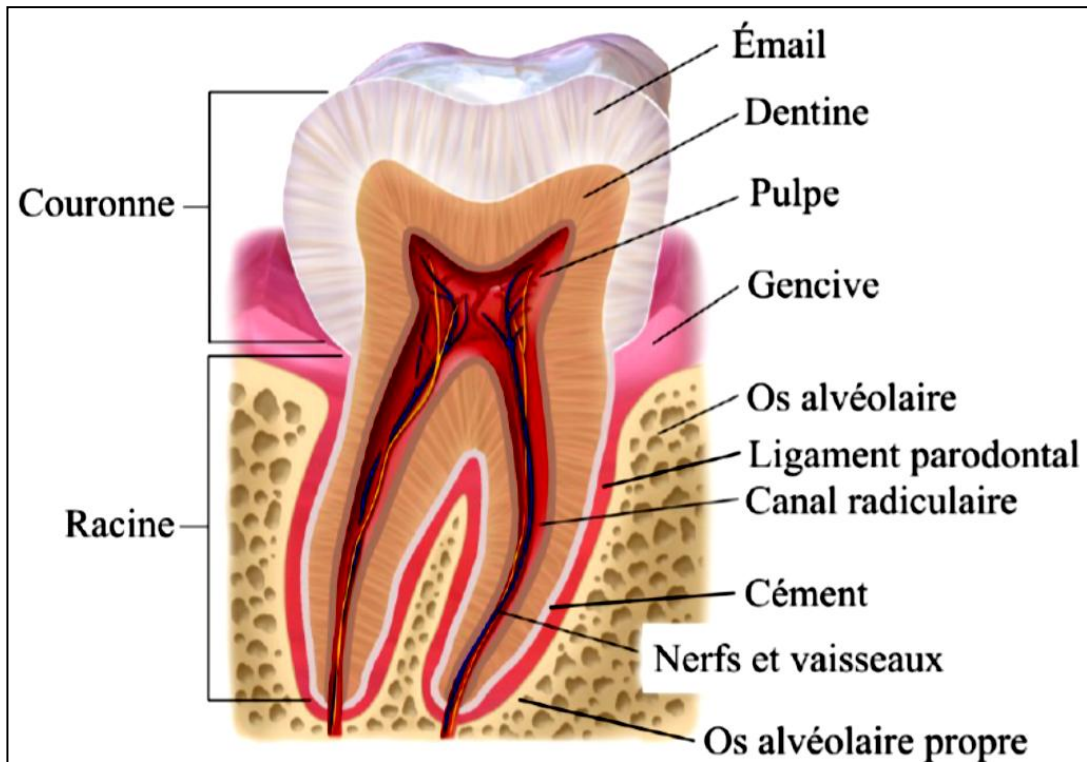
Les dents sont les deuxièmes tissus calcifiés vivantes et minéralisées, normaux rencontrés chez les vertébrés. Constituées d'une couronne et d'une racine dont le collet forme la séparation anatomique [8].

- La **couronne** est la partie visible de la dent, qui dépasse de la gencive
- Le **collet** représente la limite entre la couronne et la racine
- La **racine**, non visible, est cachée par la gencive. Elle ancre la dent dans l'os alvéolaire [9].

### ***II.2. Construction des tissus dentaires***

Les dents sont des organes présents dans l'organisme humain composées de quatre tissus minéralisés [10] schématisés dans la Fig. II.2:

1. Émail dentaire
2. Dentine
3. Pulpe dentaire
4. Cément



**Figure II.2 :** Coupe transversale d'une dent montrant ses différentes composantes [11]

### *II.2.a. Émail dentaire*

L'émail est une structure minéralisée d'origine épithéliale qui forme un recouvrement protecteur au niveau de la couronne dentaire (2 mm à 2,5 mm au sommet des cuspides ou au bord incisif) et qui protège la partie extérieure de la dentine [12].

Il s'agit du tissu le plus dur de l'organe car le plus minéralisé. Sa dureté est nécessaire pour résister aux importantes pressions exercées sur la surface dentaire lors du masticage [13-15].

Il est composé de trois phases présentées dans le Tableau suivant :

**Tableau II.2:** Constituants de l'émail dentaire [14].

<i>L'émail dentaire</i>	<i>Le pourcentage %</i>	<i>Les constituants</i>	<i>La quantité</i>	<i>Nomenclature</i>
Phase Minérale 97 à 98%	85% à 87%  (1/1000)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ $\text{CO}_3$ Na, Mg, K, Cl, S, Zn, etc....	Essentielle / Minimes	L'Hydroxyapatite Des ions Carbonates Des ions sodium, magnésium,...etc. Fluoroapatite
Matrice organique 3%	Environ 60% et 40%	/		Protéines : Tuftéline, Améloblastine, Énaméline. Des lipides : Phospholipides, Phosphoprotéolipides
Phase aqueuse 12%	12%	$\text{H}_2\text{O}$		L'eau

Les ions fluorures peuvent s'insérer au cristal d'hydroxyapatite en se liant ou en se substituant aux ions hydroxyles formant ainsi des cristaux de *Fluorapatite* [16].

L'émail est transparent, sa surface lisse et brillante quand il est parfaitement minéralisé. L'apparence d'opacité blanchâtre c'est-à-dire l'absence ou la perte de la brillance, sont les signes d'un émail faiblement minéralisé ou en voie de déminéralisation. Car ne contenant ni cellule ni vaisseau, il n'est pas considéré comme un tissu vivant. C'est pour cette raison qu'une atteinte de l'émail (comme dans le cas de la formation d'une cavité dentaire) ne peut se guérir sans intervention [15].

**II.2.b. Dentine (ou Ivoire)**

La dentine (ou ivoire) est le tissu calcifié qui occupe, quantitativement, le volume le plus important de la dent, Ses deux surfaces sont en contact avec l'émail au niveau de la couronne, le cément au niveau de la racine et celle de la surface interne est en contact avec les odontoblastes de la pulpe dentaire respectivement. Par transparence de l'émail, elle donne sa couleur à la dent [17].

Les odontoblastes sont des cellules présentes dans la dent qui servent à fabriquer la dentine. C'est un tissu dur et très calcifié, elle se minéralise de plus en plus au cours de la vie [13].

Les constituants de la dentine sont présentés dans le tableau suivant :

**Tableau II.3: Constituants de la dentine [9,19].**

<i>La dentine (ou ivoire)</i>	<i>Le pourcentage %</i>	<i>Les constituants</i>	<i>La quantité</i>	<i>Nomenclature</i>
Phase Minérale 70%	50%	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ $\text{CO}_3, \text{SO}_4^{2-}$ F, Na, Mg, Cl, etc....	Essentielle /  Des traces	L'Hydroxyapatite Phosphate de calcium amorphe Des ions Carbonates, Sulfates Des ions sodium, magnésium,...etc.
Matrice organique 20%	86 à 90%  10 à 14%			Protéines Collagène non-collagénique Glycoprotéines Phosphoprotéines ... Lipides Phospholipides Cholestérol...
Phase aqueuse 10%	20%	$\text{H}_2\text{O}$		L'eau

### *II.2.c. Pulpe dentaire*

La pulpe dentaire est un tissu mou constituant la partie interne de la dent et contenant des nerfs et des vaisseaux sanguins [9,13].

### *II.2.d. Cément*

*Le cément*, une substance osseuse qui recouvre l'ivoire de la racine des dents, est le quatrième tissu dur de la dent [20].

Sécrété périodiquement par des cellules spécialisées (les cémentoblastes) dans le desmodonte. Le cément permet l'accrochage du ligament parodontal, de l'os alvéolaire à la racine de la dent. Les fibres desmodontales sont fixées au cément et à l'os alvéolaire. Le cément assure donc l'attache et la fixation de la dent. Si le desmodonte est endommagé, le *cément* peut être résorbé dans celle-ci [14,16].

Ces constituants sont [21]:

✓ La phase minérale:

1. La phase aqueuse: L'eau

2. La phase calcifiée : en grande partie du calcium (tissu calcifié analogue à l'os) ;  
50% de  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

✓ La matrice organique : Environ 90 % est du collagène de type I et pour seulement 5 % du collagène de type III.

Le **desmodonte**, ou ligament alvéolo-dentaire ou parodontal, est un tissu conjonctif dense entourant la racine des dents et situé entre le cément et la corticale alvéolaire interne de l'os alvéolaire [20,22].

En conclusion, la composition chimique de la dent est à la base de minerais d'hydroxyapatite.

### ***II.3. Salive***

La salive est considérée comme le facteur biologique le plus important dans la protection des tissus dentaires minéralisés contre les agressions acides ‘*bactéries cariogènes*’ [23]. Elle a la capacité d’agir directement sur l’agent érosif en le diluant et en le neutralisant grâce à son pouvoir tampon. Elle participe également à la formation d’une membrane de protection sur les surfaces dentaires, appelée pellicule exogène acquise, qui réduit le taux de déminéralisation lors d’une attaque acide puis renforce directement la reminéralisation en fournissant aux tissus dentaires les ions calcium, phosphate, et fluorure nécessaires.

L’utilité de la salive a été démontrée grâce à des études comparatives réalisées in vitro où des chercheurs ont exposé des échantillons d’émail à des substances érosives, avec et sans protection salivaire. Les échantillons sans cette protection ont subi une érosion dix fois plus importante que les autres [24].

Trois types de glandes salivaires sont principalement responsables de la sécrétion de la salive dans la cavité buccale (glandes parotide, submandibulaire et sublinguale) [25].

L’homme produit une sécrétion journalière de 1 à 2 litres et toute diminution de ce débit, doit alerter le praticien sur une possible pathologie.

Elle est constituée de 99,5% d’eau et 0,5% de protéines (amylase, mucus et lysozyme) et d’électrolytes ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) [26]

#### ***II.3.1. Composition de la salive***

La salive est un liquide composé de plus de 99% d’eau. Le reste 1% est constitué d’une partie organique et d’une partie de nature minérale [12].

##### ***II.3.1.a. Substances inorganiques***

Ce sont les ions sodium, potassium, calcium, hydrogène (responsables du pH salivaire et tamponnés par les bicarbonates), chlorures, phosphates, bicarbonates, thiocyanates ; on retrouve également de l’iode, du fluor ainsi que des métaux (cuivre, fer) à l’état de traces [25].

### ***II.3.1.b. Substances organiques***

Ils sont essentiellement représentés par des protéines synthétisées par la glande salivaire [27].

### ***II.3.1.c. Autres constituants [25,27]***

1. Hormones : stéroïdes,...etc
2. Molécules azotées : Urée, acide urique, ...
3. Substances excrétées : iode, graisses, certains médicaments, ...

Selon les individus et les périodes, la composition salivaire ne sera pas la même.

## ***II.3.2. Caractérisation physicochimique de la salive***

### ***II.3.2.a. Débit salivaire***

L'ensemble des glandes salivaires sécrète chaque jour en moyenne de 750 mL de salive. Ce volume varie selon la stimulation, l'état de vigilance du sujet, et son rythme circadien [25].

Quelques exemples de sécrétions [23,27] :

1. période de repos : 0,5mL / min
2. Stimulation : 1 à 2 mL / min
3. Sommeil profond : 0,05 mL / min

### ***II.3.2.b. pH de la salive***

Le pH salivaire varie à l'état physiologique et en l'absence de toute stimulation entre 6,5 et 7,4. Il peut aller jusqu'à 8,5 lors de stimulation salivaire [27].

Ces valeurs sont susceptibles de fluctuer selon les paramètres suivants:

1. L'âge : pH diminue avec l'âge
2. Le sexe : pH plus acide chez la femme
3. Le lieu de prélèvement buccal
4. L'alimentation : pH acide avec les sucres
5. La flore bactérienne
6. La stimulation

De plus, un pH acide favorise la déminéralisation de l'émail, et ainsi la carie ; alors qu'un pH basique favorisera la formation du tartre.

### ***II.3.2.c. Rôle de la salive***

La salive représente le constituant essentiel dans le maintien de l'équilibre physiologique ou homéostasie de la cavité buccale [28].

Elle joue un rôle majeur dans la défense de l'organisme grâce aux lysozymes, enzymes et aux immunoglobulines. Elle participe à l'hygiène buccodentaire par un auto nettoyage et contribue à la prévention des caries dentaires en régulant les baisses de pH jusqu'aux valeurs critiques ( $\text{pH} \approx 5,5$ ) [29], grâce à son pouvoir tampon. Si le pH est inférieur à cette valeur, ces systèmes tampons deviennent inopérants et, à partir de pH 4, des macromolécules salivaires (système tampon protéinate) prennent le relais pour assurer le pouvoir tampon [30].

Donc la salive assure la protection aussi bien des tissus durs que des tissus mous grâce à son «bouclier» dont les 4 composantes sont représentées par le flux salivaire, le pouvoir tampon, la balance entre les phénomènes de déminéralisation/reminéralisation, les propriétés antibactériennes et un réservoir d'ions sodium. [31].

La salive, par son flux, élimine les micro-organismes de la cavité buccale, ainsi que les débris alimentaires et les substances potentiellement toxiques. En général, plus le flux est élevé, plus la clairance est rapide et plus la capacité tampon est importante. C'est pourquoi la carie dentaire est la conséquence la plus fréquente d'un état d'hyposalivation. Le pouvoir tampon de la salive est assuré par la présence de carbonates, de phosphates et de protéines telles que l'urée. Il lutte contre les baisses de pH occasionnées par les substances acides apportées par l'alimentation ou produites lors du métabolisme bactérien [32].

Enfin, la salive joue un rôle clé dans le maintien de l'équilibre de l'écosystème en empêchant la prolifération bactérienne par la présence de protéines antimicrobiennes (lysozyme, lactoferrine, systèmes peroxydases, histamines) et d'immunoglobulines comme les IgAs [31]. Suite à une attaque acide, la salive constitue la principale source de protection naturelle et de réparation. La réduction du flux salivaire en dessous de 0,7 mL/min. peut augmenter le risque carieux.

### ***II.3.2.d. Fonction protectrice de la salive***

La salive régule le pH buccal, par son **pouvoir tampon**, notamment lorsque celui-ci est acide du fait de la production acide des bactéries suite au métabolisme des sucres. Le pouvoir tampon régule aussi le pH de la plaque : s'il est trop acide il va favoriser le processus carieux, alors qu'un pH trop basique conditionnera la formation de tartre. Ce pouvoir tampon dépend de la présence dans la salive d'ions bicarbonates, d'ions phosphates, d'urée et de peptides riches en histidine. Il varie en fonction du débit salivaire et de la fréquence des phases acides.

Grâce aux ions minéraux qu'elle contient (calcium, phosphate, fluorure), la salive influence également les phénomènes de **minéralisation de l'émail**. Elle limite sa déminéralisation (par le pouvoir tampon notamment), et participe à sa reminéralisation par précipitation des ions qu'elle contient à la surface de l'émail [27].

## ***II.4. Plaque dentaire***

### ***II.4.1. Biofilms***

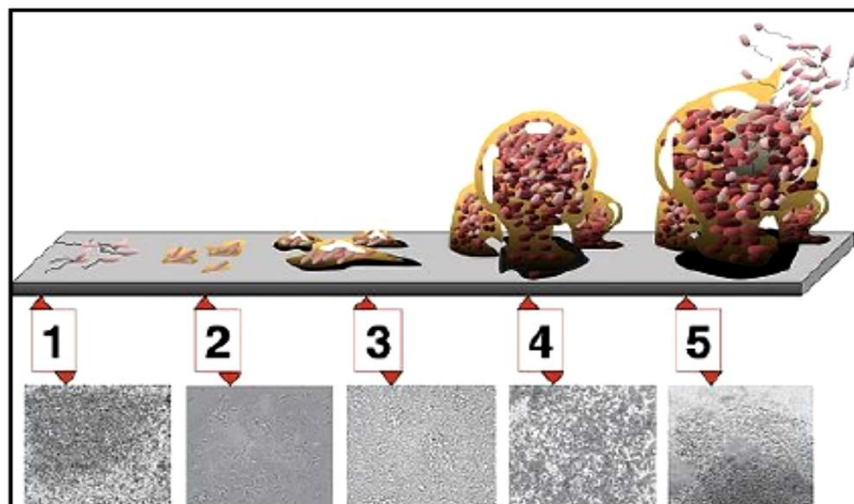
Depuis plusieurs années, de nombreux chercheurs se sont intéressés à l'étude des biofilms. Ces derniers constituent le mode prédominant de croissance de l'ensemble des microorganismes (plus que 90 %) capables de s'attacher à certaines surfaces et former des communautés microbiennes (un mode de vie privilégié) plus ou moins complexes et symbiotiques (des infections des tissus, organes ou des dispositifs médicaux) [33]. Ces microorganismes, qui adhèrent entre eux et à une surface, sont marqués par la sécrétion d'une matrice adhésive, protectrice, extracellulaire et composée de polymères [34]. Ces biofilms résistants aux facteurs antimicrobiens et aux cellules immunitaires [35], forment une structure tridimensionnelle.

De nos jours, plusieurs chercheurs ont convenu du fait que les biofilms ne correspondent pas à un simple empilement de cellules mais qu'ils correspondent à des communautés microbiennes structurées, avec un arrangement spatial optimal pour faciliter l'apport de nutriments et l'élimination des déchets. Leur formation nécessite le passage obligé par différentes phases, l'adhésion, puis la colonisation, la prolifération, ensuite la maturation et enfin la dissémination pour la conquête d'autres sites [33].

### **II.4.2. Structure et étapes de formation de biofilms**

Dans la nature, chaque cavité de biofilm est colonisée par un microbiote complexe adapté aux conditions de son microhabitat local (pH, température, oxygène et nutriments). Il s'agit en effet, d'un système ouvert et dynamique, au niveau duquel des échanges et des migrations de populations affectent continuellement son organisation. D'autres acteurs extérieurs peuvent également venir ponctuellement sculpter cette architecture.

Généralement, les microorganismes forment des biofilms de la même manière, quelle que soit la nature de l'écosystème où ils vivent. Le cycle de développement d'un biofilm comporte cinq étapes qui peuvent se répéter indéfiniment. Ces étapes sont résumées dans la Fig. II.3.



**Figure II.3** : Cinq étapes du développement d'un biofilm sur une surface dure [36].

**Étape 1** : attachement initial;

**Étape 2** : attachement irréversible;

**Étape 3** : apparition et maturation I du biofilm;

**Étape 4** : maturation II du biofilm;

**Étape 5** : dispersion.

Les photomicrographies, présentées toutes à la même échelle, sont celles d'un biofilm de *Pseudomonas aeruginosa* en développement [37].

La formation des biofilms est un perpétuel recommencement depuis l'adhésion des bactéries pionnières à une surface, la construction du biofilm, l'édification de sa structure tridimensionnelle (ou maturation) jusqu'à la dispersion et la libération de cellules spécialisées de la dissolution du biofilm. Les observations microscopiques effectuées sur des biofilms matures en utilisant la microscopie électronique à balayage montrent que ces derniers possèdent une structure hétérogène de cellules microbiennes organisées en monocouches à la surface.

Habituellement, on trouve les biofilms sur des substrats solides immergés ou exposés à une solution aqueuse. Ils se composent de nombreuses espèces de bactéries et d'archées vivants dans une matrice de polymères complexes. La matrice du biofilm contient des éléments synthétisés par des organismes qu'elle abrite (protéines, lipides, ADN, ARN, ...), elle est également constituée de polysaccharides et d'une importante proportion d'eau, elle assure la protection des cellules et facilite la communication entre elles par des signaux physicochimiques [36].

#### ***II.4.3. Principaux streptocoques de la cavité buccale humaine***

Les streptocoques sont des cocci à Gram positif, catalase-négatif, asporogènes le plus souvent non encapsulés, immobiles, catalase négative. De par toutes ces caractéristiques et leur métabolisme fermentaire, ils sont classés dans le groupe des bactéries lactiques. Ces bactéries sont typiquement organisées en chaînettes. La classification actuelle les regroupe en 6 groupes phylogéniques (*anginosus*, *bovis*, *mitis*, *mutans*, *pyogenic* et *salivarius*) selon la séquence de leur ADNr 16S [38].

Les streptocoques oraux regroupent des espèces appartenant à 4 groupes phylogénétiques distincts :

**Tableau II.4:** Principaux streptocoques de la cavité buccale humaine [38]

<i>Groupe anginosus</i>	<i>Groupe mitis</i>	<i>Groupe mutans</i>	<i>Groupe salivarius</i>
S. anginosus	S. australis	S. criceti	<i>S. salivarius</i>
S. constellatus	S. cristatus	S. devriesei	Subsp. salivarius
Subsp. Constellatus	S. gordonii	S. downei	Subsp. Thermophilus
Subsp. Pharyngis	S. infantis	S. mutans	S. vestibularis
S. intermedius	S. mitis	S. ratti	
	S. oligofermentans	S. sobrinus	
	S. oralis		
	S. parasanguinis		
	S. peroris		
	S. sanguinis		

Les streptocoques oraux sont les bactéries les plus nombreuses, représentant plus de 20%, de la flore commensale de la cavité buccale [38,39]. Il a été clairement démontré que certains streptocoques oraux jouaient un rôle important dans l'initiation de la carie dentaire [40]. Outre leur propriété d'acido-résistance, leur pathogénicité est fortement associée à leurs propriétés d'adhésion [41]. En effet, si les streptocoques mutans sont impliqués dans le développement de la maladie carieuse, c'est que leur pouvoir cariogène est dû aux facteurs de virulence déjà évoqués (acidogénèse, acidurie et adhérence).

#### ***II.4.4. Plaque bactérienne***

Comme toute surface corporelle, la cavité buccale est colonisée par des micro-organismes qui constituent sa flore résidente commensale. En effet, le contact avec l'air extérieur, les aliments, ... etc, donne accès à une grande variété de micro-organismes tels que bactéries, champignons, virus, protozoaires. Différents types de surfaces, dures ou molles (dents, gencives, langue, gorge, muqueuse buccale) offrent autant d'habitats différents, hébergeant chacun des communautés bactériennes caractéristiques [42].

#### ***II.4.5. Rôle de la plaque bactérienne***

La flore bactérienne buccale est constituée de plus de 200 taxons en associations intragénériques ou intérogénériques. Organisée sous la forme d'un biofilm multigénique communément appelée « *la plaque dentaire* » [43], elle est associée au développement des pathologies carieuses et parodontales. D'après les données histologiques, la plaque contient 30% en volume de matrice extrabactérienne. Cette matrice est un gel organique aqueux qui contient des lipides et des protéines, provenant majoritairement, de la salive et des polysaccharides produits par les bactéries de la plaque [14].

#### ***II.5. Maladies parodontales***

Les maladies qui peuvent survenir au niveau de la cavité buccale sont nombreuses [44]. Elles peuvent être distinguées en 3 grands groupes [45,46]:

1. Les caries,
2. Les maladies parodontales,
3. Les pathologies de la muqueuse orale.

##### ***II.5.1. Carie dentaire***

La maladie carieuse est un problème majeur de santé publique. Elle est le 3<sup>ème</sup> fléau de morbidité mondiale et est classée parmi les 10 maladies les plus chroniques de l'homme [47]. D'après l'OMS, en avril 2012, 60 à 90% des enfants scolarisés dans le monde en étaient atteints, et près de 100 % des adultes [48].

Elle est caractérisée par une déminéralisation des tissus durs de la dent (émail, dentine et cément). Cette déminéralisation due à l'action des bactéries accumulées sur la surface dentaire, entraîne la formation de cavités carieuses riches en bactéries. C'est une maladie microbienne irréversible. Les bactéries, responsables de la déminéralisation de l'émail s'organisent d'abord en communautés bien organisées qu'on appelle plaque dentaire.

En absence de traitement à un stade précoce, les bactéries des lésions carieuses de l'émail peuvent proliférer vers la dentine voir même s'infiltrer dans la cavité pulpaire pour entraîner des pathologies plus sévères du complexe pulpaire.

Ces atteintes pulpaire non traitées permettent aux bactéries et leurs produits métaboliques de s'infiltrer depuis la cavité pulpaire vers la zone du parodonte qui entoure la racine à travers l'apex pour donner une infection au niveau de la zone péri-apicale. Dans des cas extrêmes on peut être amené à extraire les dents, d'où la nécessité d'une prise en charge précoce (traitement) des caries voir mieux la prévention de l'apparition de ces dernières par différentes mesures dont principalement un brossage correct des dents et une supplémentation par le fluor [49].

### ***II.6. Etiologie et physiologie du processus carieux***

La carie dentaire est une maladie infectieuse transmissible et post-éruptive des tissus durs de la dent [50]. Elle est caractérisée par des périodes de déminéralisation alternant avec des périodes de reminéralisation [51].

L'étiologie de la carie dentaire est multifactorielle. Elle se produit sous l'action simultanée de plusieurs facteurs :

**L'hôte** : l'émail dentaire (structure, épaisseur, degré de minéralisation), la salive (composition, débit)

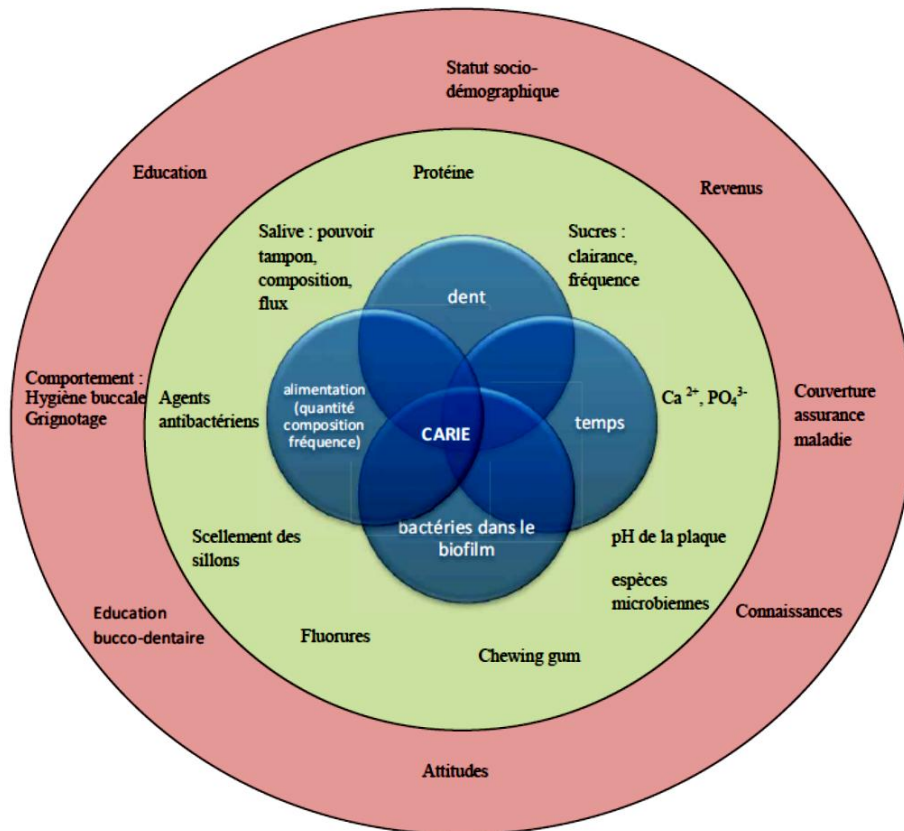
**La flore microbienne du biofilm dentaire** : composition, présence de microorganismes cariogènes métabolismes bactérien.

**Le régime alimentaire** : ingestion importante et fréquente de glucides fermentescibles.

**Le temps** : la fréquence et la durée pendant lesquelles les trois facteurs cités précédemment vont être présents simultanément.

La carie est donc un processus dynamique complexe qui dépend de l'équilibre entre différents facteurs cités ci-dessus. L'évolution de la lésion carieuse peut être variable selon les individus et, chez un même sujet, en fonction de son âge, de son état général et de ses habitudes (alimentation, hygiène buccale), élaborent des acides organiques susceptibles de détruire la surface minéralisée de la dent, à base de cristaux d'hydroxyapatite. Le processus carieux est généralement réversible aux stades initiaux et dans des conditions favorables, tandis qu'il est irréversible aux stades avancés [52,53] (Fig. II.4).

- Facteurs personnels
- Facteurs de l'environnement buccal
- Facteurs contribuant directement au développement carieux



**Figure II.4:** Facteurs impliqués dans l'étiologie carieuse [54]

Si des ions fluorures sont apportés par voie topique (dentifrices, solutions de rinçage, vernis...), les phosphates de calcium vont recristalliser en fluorapatite moins solubles à la dissolution que les espèces initiales.

Ainsi, le développement d'une lésion carieuse sur un site dentaire résulte directement d'une série de réactions de dissolution-reprécipitation, qui s'établissent entre les phases minérales qui constituent les tissus durs et les phases liquides qui baignent ces tissus.

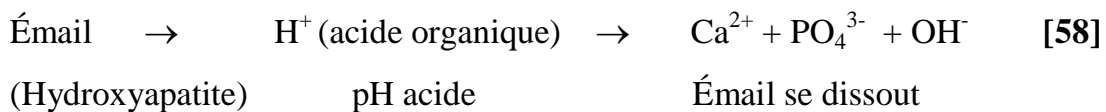
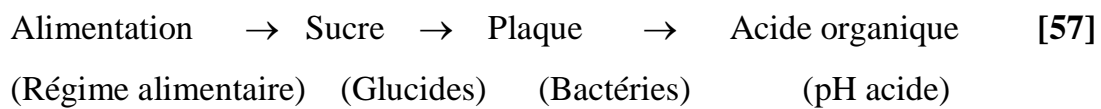
Ces processus essentiellement physico-chimiques, sont avant tout basés sur des échanges ioniques. Ils répondent aux lois des équilibres thermodynamiques et leur cinétique est directement dépendante de la composition des phases liquides et solides en présence.

Selwitz et al., a écrit que le terme « carie dentaire » ou « carie » peut être utilisé pour désigner à la fois le processus carieux et la lésion carieuse elle-même (cavitaire ou non), formée à l'issue de ce processus [55,56]

Pour comprendre le mécanisme du processus carieux, il est nécessaire de connaître la nature fondamentale des réactions chimiques qui se produisent à la surface de la dent.

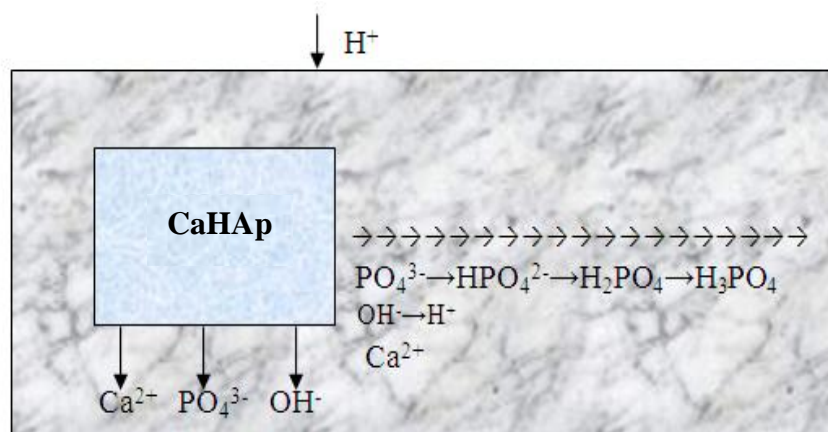
**II.6.1. Déminéralisation**

La réaction de déminéralisation peut être schématisée comme suit :



**Déminéralisation**

La variation du pH de sa valeur d'équilibre à un pH de dissolution perturbe l'équilibre thermodynamique du système régi par le produit de solubilité de l'CaHAp (Ksp), entraînant ainsi la dissolution du cristal d'CaHAp [59]. Un nouvel état d'équilibre est atteint, assurant l'égalité entre le produit de solubilité Ksp et le produit ionique de la solution (Ki) [60].



**Figure II.5.a : Processus de déminéralisation en absence d'ion Fluorure [58]**



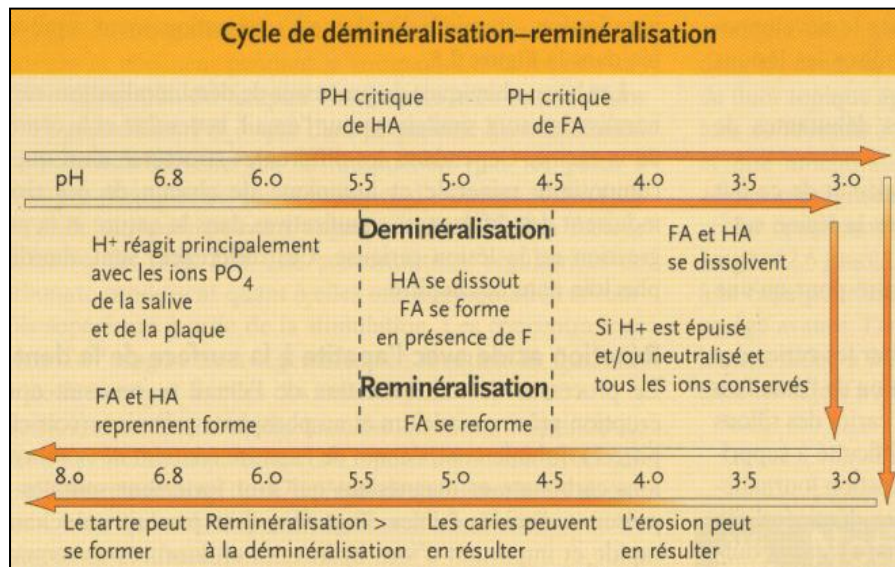
Le procédé de déminéralisation-reminéralisation se produit plusieurs fois dans une même journée. Dans le temps et selon l'équilibre, il conduit soit à une carie, soit à la cicatrisation de la lésion, ou bien au maintien de la situation [62].

La reminéralisation est fréquente, spécialement quand le pH de la plaque est restauré par la salive qui agit comme un tampon. Les surfaces reminéralisées ont une plus grande concentration en fluor (si des ions fluorures sont présents dans la salive) et l'émail est moins microporeux que la surface initiale de la dent, en raison de l'acquisition de calcium et phosphate par la salive [54].

### ***II.7. Réaction d'acide avec l'apatite à la surface de la dent***

Le processus de minéralisation de l'émail se poursuit après éruption de la dent grâce au calcium et au phosphate salivaire. Initialement, l'émail de l'apatite contient de nombreux ions carbonate et magnésium qui sont fortement solubles en présence d'acides faibles. Toutefois, il se produit un échange rapide et important d'ions hydroxyles et fluorures au moment de la dissolution du magnésium et du carbonate, provoquant la formation d'un émail plus mature, qui est plus résistant aux attaques acides. Ce niveau de maturation ou de résistance acide peut être fortement renforcé par la présence de fluorures [14].

En présence d'ions acides à la surface de la dent, indépendamment de la maturité de l'émail, la réaction générale peut être symbolisée par le diagramme représenté par la Fig. **II.6**.



**Figure II.6 :** Cycle de déminéralisation-reminéralisation [13]

Lorsque le pH décroît, les ions acides réagissent surtout avec le phosphate de la salive et de la plaque, jusqu'au pH critique (5,2-5,5) favorisant la dissolution de l'hydroxyapatite. Une diminution supplémentaire du pH a pour résultat une interaction progressive des ions acides avec les groupes phosphates de l'hydroxyapatite, occasionnant ainsi la dissolution partielle ou totale de la surface cristalline. Dans ce processus, le fluor libéré à partir des réserves réagit avec les produits de dégradation des ions Ca<sup>2+</sup> et HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, formant ainsi la fluorapatite ou apatite enrichie en fluor [63]. Si le pH diminue encore en dessous de 4,5, seuil critique pour la dissolution de la fluoroapatite, celle-ci sera dissoute également. Lorsque les ions acides sont neutralisés et que les ions Ca<sup>2+</sup> et HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> sont conservés dans ce modèle hypothétique, la réaction est inversée et le processus de reminéralisation peut se produire comme le montre la Fig. II.6 ci-dessus [13].

### **II.8. Prévention de la carie dentaire**

La prévention de la carie dentaire s'appuie sur quatre points [15,64]:

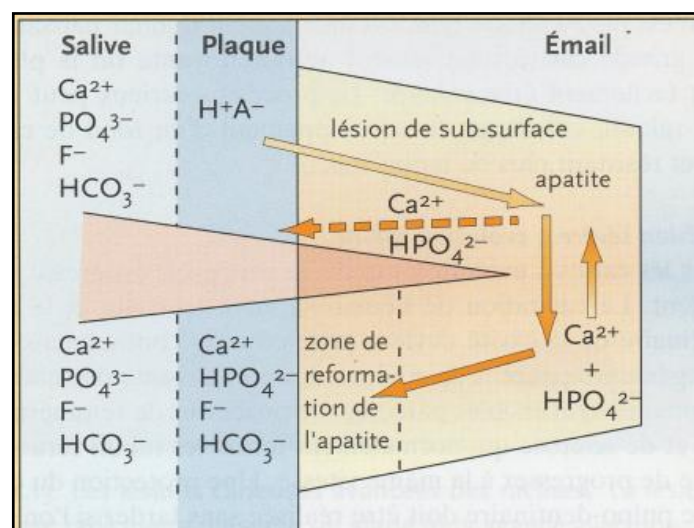
- 1. Alimentation** équilibrée avec limitation des sucres cariogènes;
- 2. Hygiène bucco-dentaire** stricte et des contrôles dentaires réguliers ;

**3. Salive :** est un facteur de prévention important car toutes les dents y baignent de façon permanente. Elle constitue une solution hypersaturée en ion calcium et phosphate, contient une concentration faible en ions fluorures et possède un pouvoir tampon élevé. Le débit salivaire ne diminue pas forcément avec l'avancée en fonction d'âge, mais le patient âgé se verra souvent prescrire de nombreux médicaments qui affecteront sa sécrétion salivaire [65].

**4. Prévention avec les fluorures :** via l'alimentation, les dentifrices ou donné en supplément (de la petite enfance à l'adolescence sur prescription) les fluorures améliorent la résistance des dents à la carie.

- Il devrait être possible de contrôler toutes les caries, à condition qu'il y ait suffisamment d'ions fluorures en contact avec la surface de la dent tout au long de chaque épisode de déminéralisation. Toutefois, le potentiel de reminéralisation sera inhibé lorsque le pH est maintenu en dessous du pH critique de la fluoroapatite 4,5 et sur des périodes prolongées. Si l'activité cariogène normale est induite par la formation d'hydrates de carbone et accentuée par le contact périodique des dents avec des aliments ou des boissons fortement acides, même les ions fluorures ne pourront totalement inhiber le processus de déminéralisation [66].

En résumé, les facteurs qui favorisent le cycle de reminéralisation sont donc : une augmentation du  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , un pH élevé et un apport adéquat de fluorures.



**Figure II.7 :** Cycle de reminéralisation d'émail dentaire [13]

## **II.9. Fluor**

Le fluor de symbole chimique F, a été découvert le 26 juin 1886 par le professeur Henri Moisson. C'est un élément halogène gazeux, de couleur jaune-pâle, très corrosif, très toxique, présentant une odeur acre et irritante. À la fin du 19<sup>ème</sup> siècle et au début du 20<sup>ème</sup> siècle, il fut généralement considéré comme une simple curiosité de laboratoire. Moisson lui-même doutait sérieusement que sa découverte puisse être d'une quelconque utilisation pratique. Ce n'est qu'à la décennie des années 20 que furent découverts les divers champs d'application du fluor, le faisant ainsi devenir l'élément indispensable de l'industrie moderne [67].

En 1988, Des jardins [68] avance que le fluor considéré comme le 13<sup>ème</sup> élément le plus abondant de la croûte terrestre se rencontre surtout sous forme de fluorine,  $\text{CaF}_2$ , de cryolithe,  $\text{Na}_2\text{AlF}_6$ , et d'apatite de fluor,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ . Cet élément diatomique présente une énergie de dissociation remarquablement basse (38Kcal/mol) ; En conséquence, il est très réactif et est doté d'une forte affinité à se combiner avec d'autres éléments pour former des composés appelés fluorures. Etant le plus électronégatif de tous les éléments du tableau périodique, le fluor est l'agent oxydant le plus puissant connu jusqu'à cette date [67].

### **II.9.1. Sources d'apport naturel en Fluor**

Les fluorures proviennent essentiellement de [69]:

- L'eau de boisson
- Les aliments
- L'Air

Il provient de même de divers produits fluorés commercialisés sous forme de Comprimés, gouttes, dentifrices,...etc

### **II.9.1.a. Eau de boisson**

L'eau de boisson est une source essentielle d'apport, qu'il s'agisse des eaux de ruissellement, des eaux de fontaines ouvertes, des eaux captées puis distribuées (l'eau du robinet) ou des eaux embouteillées (non minérales, minérales, fluorées ou, éventuellement les eaux thermales). La concentration des fluorures dans les différentes eaux de boisson est très variable [70].

#### **1. Eaux de distribution publique**

L'eau constitue le vecteur principal d'apport en fluor. La teneur maximale autorisée dans les eaux de distribution, fixée par l'OMS et la communauté européenne est de 1,5 mg/L. Dans un climat tempéré, les niveaux recommandés pour réduire la carie dentaire est de 1 mg/L, alors que la valeur minimale recommandée est de 0,5 mg / L.

Si la teneur maximale en fluorures dans l'eau est comprise entre 1,5 et 2 mg/L, une dérogation peut être octroyée sans restriction de consommation pour la population adulte, dérogation toutefois impérativement accompagnée :

- d'une restriction de l'eau pour les usages alimentaires pour les nourrissons et les enfants
- d'une recommandation à la population de réduire les apports non hydriques en fluorures (sel fluoré et supplémentation médicamenteuse en particulier).

En cas de présence de fluor à des teneurs supérieures à 2 mg/L, aucune dérogation ne peut être accordée [71].

#### **2. Eaux embouteillées**

##### **2.1. Eaux minérales naturelles**

Les eaux minérales embouteillées contiennent des quantités variables de fluor, allant de moins de 0,1 mg à 9 mg/L. Cependant, la limite de qualité réglementaire maximale, applicable à partir du 1<sup>er</sup> janvier 2008, est de 1,5 mg/L [72]. Le risque de fluorose existe par la seule consommation de certaines eaux minérales à taux de fluor

élevé. Dans ce sens, L'Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments a établie une valeur maximale de 0,5 mg/L en fluorures dans les eaux minérales naturelles lorsqu'il n'y a pas de supplémentation médicamenteuse fluorée [73] et de 0,3 mg/l dans le cas contraire. Sur l'étiquetage de ces eaux minérales figure la mention : "convient pour la préparation des aliments des nourrissons "[69].

## ***2.2. Eaux de sources***

Leur contenu en fluor est très variable. La limite de qualité pour le fluor est identique à celle des eaux de réseaux publics de distribution : 1,5 mg/L. En outre, les obligations concernant l'étiquetage « convient pour la préparation des aliments des nourrissons » sont identiques à celles pour l'eau minérale naturelle embouteillée [69].

### ***II.9.1.b. Aliments***

De façon générale l'apport de fluor par les aliments est généralement insuffisant pour une prévention optimale de la carie dentaire. Néanmoins, les poissons de mer sont plutôt riches en fluor (1 à 3 mg/100g), les noix, le thé (environ 0,5 à 1,5 mg/L) [71].

### ***II.9.1.c. Air***

L'origine des composés du fluor qui sont présents dans l'air peut être attribuée, en grande partie, aux émissions industrielles. En effet, des procédés industriels comme la métallurgie et ceux utilisés pour la production de l'aluminium, d'engrais phosphatés, de briques, de tuiles et de céramiques ,de produits pharmaceutiques de la pâte dentifrice, etc..., dégagent de composé du fluor dans le milieu de travail, polluant ainsi l'environnement [69].

Les propriétés antimicrobiennes du fluor ont bien été définis dans la littérature, mais les effets indésirables du fluor ne doivent être ni sous-estimés ni surestimés. Par ailleurs, pour connaître réellement ses effets sur le contrôle de la microflore buccale.

### ***II.9.2. Effet du Fluor sur la santé***

Le fluor pénètre dans l'organisme par ingestion et se fixe sur les tissus calcifiés (os, dents). En s'incorporant à l'émail dentaire, il renforce celui-ci, limite la formation de la plaque dentaire et le développement des bactéries productrices de substances acides. Une carence en fluor est par conséquent un facteur important d'apparition de caries dentaires. A l'inverse, par son excès, le fluor est générateur de nuisances pour la santé du consommateur.

Le fluor est donc une substance qui a pour but de présenter des effets bénéfiques, doit être apportée à l'organisme à des doses modérées [69].

### ***II.8.3. Effet du Fluor dans la construction de l'émail dentaire***

Le fluor se trouve sous plusieurs formes dans l'émail dentaire ; joue un rôle déterminant dans le processus de déminéralisation-reminéralisation. Dans un environnement acide, les ions fluorures réagissent fortement avec le  $\text{Ca}^{+2}$  libre et les ions  $\text{PO}_4^{3-}$  par la formation de cristaux de Fluoroapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F})_2$ . Le fluor incorporé se substitue aux groupements hydroxyles de l'apatite au cours de la formation de l'émail. La Fluoroapatite est moins soluble que l'hydroxyapatite en raison d'un meilleur arrangement cristallographique des atomes. Les cristaux de Fluoroapatite ne peuvent pas être dissous par des ions acides à un  $\text{pH} > 4,5$ . Il en résulte un minéral plus résistant à la dissolution acide [63].

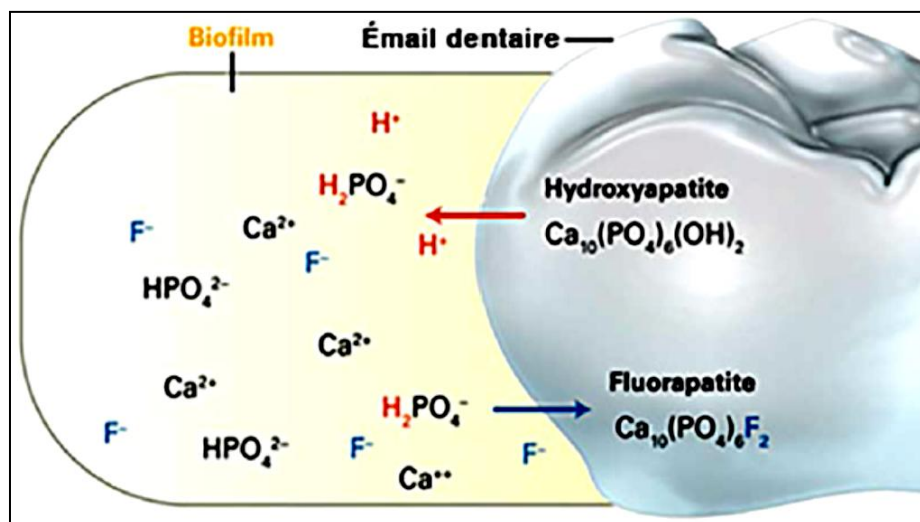
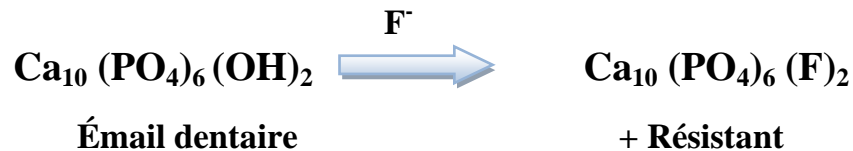


Figure II.8 : Réactivité du fluorure [74].



Dans des conditions cariogènes, les hydrates de carbone sont transformés en acides par les bactéries présentes dans le biofilm de la plaque dentaire. Lorsque le pH descend en dessous de 5,5 ; le fluide du biofilm devient sous-saturé en ions phosphate et l'émail se dissout pour rétablir l'équilibre. Lorsque du fluorure ( $\text{F}^-$ ) est présent, la fluorapatite est incorporé dans l'émail déminéralisé et la déminéralisation ultérieure est inhibée [74].

La présence de fluor en quantité physiologique importante au cours de la formation de l'émail peut donc aider à améliorer la résistance de la couche entière de l'émail [14].

Le fluor est comme tout oligo-élément nécessaire et bénéfique pour l'organisme humain à de faibles concentrations, mais toxique à plus fortes doses [69].

#### ***II.9.4. Bienfaits des ions Fluorures***

Les fluorures réagissent directement au contact de l'émail et de la dentine et produisent leurs effets bénéfiques [71]:

- ❖ Forment la fluoroapatite qui est moins soluble que l'hydroxyapatite et plus résistante aux attaques acides.
- ❖ Inhibent la déminéralisation et améliorent la reminéralisation
- ❖ Inhibent le métabolisme des bactéries cariogènes :
- ❖ Réduisent la perméabilité de la structure dentaire
- ❖ Inhibent la formation de la plaque

### ***II.9.5. Risques liés à un apport excessif en Fluor***

Le risque principal et le plus fréquent lié à une consommation excessive de fluorures pendant la période de minéralisation des dents est ce celui de la ***fluorose dentaire*** [69]. Elle se manifeste initialement par des tâches colorées sur les dents, des gonflements au niveau de la gencive. La sévérité dépend de la concentration en fluor et de la durée d'exposition comme le montre les images suivantes sur la Figure **II.9** :



**Figure II.9:** Formes respectivement légère, modérée et sévère de fluorose dentaire [75]

Le risque de ***fluorose squelettique (osseuse)*** est lié à l'ingestion de doses très importantes (10 à 40 mg/j). Elle se révèle au bout d'un certain nombre d'années (au moins 10 ans) pour des concentrations en fluor au dessus de 4 mg/L [69].

Elle a été en particulier décrite chez des ouvriers travaillant dans l'industrie de l'aluminium à la suite d'une exposition chronique à une eau très fluorée (8,5 mg/L) [76,77].

Elle se manifeste par des malaises, des douleurs et inflexibilités au niveau des membres puis par des déformations squelettiques à un stade sévère (voir la Figure **II.10** suivante) [75].



**Figure II.10:** Exemple d'aspect clinique et radiographique d'un cas de fluorose osseuse identifié [75].

### **II.10. Stratégie de la prévention de la carie dentaire : Exemple de l'Algérie** **« Programme Fluor »**

De 1994 à 2000 les bilans effectués à partir du support du programme de santé scolaire [78] font ressortir le constat suivant :

- ✓ La carie dentaire touche 37 à 40% des jeunes enfants scolarisés, encore que ce chiffre ne reflète pas la réalité. Elle ne cesse d'augmenter puisque l'année suivante, elle est évaluée à 43,61% [79].
- ✓ D'autres rapports mentionnent que l'incidence carieuse est de 96,15 % chez les garçons et 66% pour les filles, de même l'enquête épidémiologique menée dans le cadre du programme pilote d'éducation sanitaire bucco-dentaire mis en place par le ministère de la santé et de la population avec la collaboration de l'OMS [80] révèle que pour 6000 élèves de différentes régions du pays dans la tranche d'âge 6 à 8 ans, la prévalence carieuse est de 67 %.

La situation n'a pas évolué d'une année à l'autre, c'est pourquoi il a été nécessaire de mettre en place un programme de prévention pour lutter contre cette pathologie qui peut être à l'origine de pathologies systématiques plus graves.

Cette stratégie a été mise en place en 2006: « Programme National Fluor » qui consiste en l'administration de comprimés de sel fluoré NaF aux enfants scolarisés [81] en tenant compte à la fois des informations épidémiologiques précises sur l'état bucco-dentaire de cette population et de la concentration en fluor des réserves d'eau potable.

Cette opération ne concerne pas la région du Sud Algérien dont les eaux sont réputées être très fluorées. En 2001, des zones endémiques de fluorose sont détectées à El Oued, Touggourt, Biskra, Timimoun, Ouargla et Ghardaïa, constituant ainsi un problème de santé publique, à cause de l'ingestion d'excès de fluor contenu dans les eaux de boisson [79].

### ***II.11. Conclusion***

En conclusion, l'ion fluorure est un élément de base vital pour l'organisme. En effet, le rôle des fluorures dans la prévention de la carie dentaire ainsi que dans la minéralisation de la masse osseuse est en développement continu. Il a été démontré que l'incorporation de  $F^-$  dans le réseau d'apatite, a une influence directe sur les propriétés physicochimiques de l'hydroxyapatite, telles que la cristallinité, les paramètres du réseau, la stabilité thermique, la solubilité, ...etc.

L'ion fluorure rend l'apatite moins soluble dans les solutions acides. Ainsi, la solubilité et la réactivité biologique peuvent être adaptées en modifiant la quantité de  $F^-$ ; Cependant, deux problèmes de santé graves sont associés à de fortes concentrations en ions fluorures, à savoir la fluorose dentaire et la fluorose osseuse ou d'autres pathologies plus graves que ces dernières.

## **Références bibliographiques**

- [1] H. Wagner et S. Weiner. "On the relationship between the microstructure of bone and its mechanical stiffness." *Journal of biomechanics*, **1992**, vol. 25(11), p. 1311-1320.
- [2] J.C. Elliott, *Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates. Studies in Inorganic Chemistry*, 18 éd., Elsevier. (1994).
- [3] R. Schmidt, *Comportement des matériaux dans les milieux biologiques, Application en médecine et biotechnologie*, 1<sup>ère</sup> éd., Romandes. (1999).
- [4] M. J. Glimcher. "Mechanism of calcification: Role of collagen fibrils and collagen phosphoprotein complexes in vitro and in vivo." *The Anatomical Record*, **1989**, vol. 224(2), p. 139-153.
- [5] R. Legros, N. Balmain et G. Bonel. "Structure and composition of the mineral phase of periosteal bone". *Journal of Chemical Research.*, **1986**, p. 8-9.
- [6] C. Rey, B. Collins, T. Goehl, I.R. Dickson et M.J. Glimcher. The carbonate environment in bone mineral: a resolution-enhanced Fourier transform infrared spectroscopy study. *Calcified Tissue International*, **1989**, vol. 45(3), p. 157-164.
- [7] C. Rey, C. Combes, C. Drouet, H. Sfihi et A. Barroug. Physicochemical properties of nanocrystalline apatites: Implications for biominerals and biomaterials. *Materials Science and Engineering: C, Elsevier*, **2007**, vol. 27, p. 198-205.
- [8] D. Roquier-Charles et M. Seiller. *Hygiène et soins bucco dentaires. Prévention et traitement des affections courantes*. Pharmathèmes édition-communication santé, **2005**, p. 63.
- [9] J.B. Woelfel et R.C. Scheid. *Anatomie dentaire, Application à la pratique de la chirurgie dentaire*. Paris: Maloine, (2007).
- [10] A. Nanci. *Ten Cate's oral histology: development, structure, and function*. 7 th ed. St. Louis, MO: Mosby, Inc. and affiliate of Elsevier Inc., (2007). ISBN : 978-0-323-04557-5.
- [11] S.V. Dorozhkin. Calcium orthophosphates Occurrence, properties, biomineralization, pathological calcification and biomimetic applications. *Biomatter*, **2011**. Vol. 1(2), p. 121-164. Review
- [12] J. Lasfargues et P. Colon. *Odontologie conservatrice et restauratrice, Tome 1 : une approche médicale globale*. Paris : Edition CdP (2010).

- [13] H. Tenenbaum et Y. Haikel, *Préservation et restauration de la structure dentaire*, traduction de la 1<sup>ère</sup> éd., anglaise université de Boeck s.a. (2002).
- [14] Piette et Goldberg, *La dent Normale et Pathologique*, 1<sup>ère</sup> éd., université de Boeck & Larcier s.a. (2001).
- [15] H. Chardin, O. Barsotti et M. Bonnaure-Mallet, *Microbiologie en Odontostomatologie*, éd., Maloine, France. (2006).
- [16] E.T. Rouch, thèse de Doctorat (2015), Amélioration de l'hygiène buccodentaire par le conseil en officine, Université Toulouse III Paul Sabatier.
- [17] L. Fonzi, R. Garberoglio et C. Zerosi. *Anatomie microscopique de la dent et du parodonte, correlations anatomo-cliniques*. Padue: Piccin Nuova Libreria, (1994).
- [18] M. M. Ash et S. Nelson, *Wheeler's Dental Anatomy, Physiology, and Occlusion* 8<sup>th</sup> ed., Philadelphia: W.B. Saunders Co. (2003).
- [19] B.K.B Berkovitz, G.R Holland et B.J Moxhan. *Oral anatomy, histology and embryology. Fourth edition*. s.l.: Mosby Elsevier, (2009).
- [20] S. Lorimier et P. Kemoun. "Histophysiologie du parodonte". Article 28-115-P-10. *EMC médecine buccale*, Elsevier Masson SAS, décembre 2012. Vol. 7(6), p. 1-23.
- [21] DD. Bosshardt et KA. Selvig. Dental cementum: the dynamic tissue covering of the root. *Periodontal 2000*, 1997, vol. 13, p. 41-75.
- [22] MF. Bertrand et É. Médioni, *Échanges hydro-ioniques transcoronaires*, Encycl. Méd. Chir. (Elsevier, Paris), 22-001-H-10 (1998).
- [23] F. Galmiche, thèse de Doctorat (2011). « Le rôle de l'alimentation dans la sante bucco-dentaire ». Université Henri Poincare-Nancy 1, faculté d'odontologie.
- [24] A. Lussi. Dental Erosion: from diagnosis to therapy. In: Dental Erosion, Basel: Karger 2006, vol. 20, chapitre 7.1.2, Biological factors: 88–99.
- [25] B. Vidailhet, O. Robin, A. Polo, P. Bravetti et P. Mahler. "Salivation". Paris : EMC (Elsevier Masson SAS), Stomatologie, 22-008-A-05, (2000). Médecine buccale, 28-150-M-10, (2008).
- [26] L. Sherwood. Physiologie humaine : A Human Perspective. 2<sup>ème</sup> éd., Paris: De Boeck. (2006), p. 629

- [27] B. Pellat. "Salives et milieu buccal.", *Médecine buccale* 28-150-H-10, Paris : EMC (Elsevier Masson SAS), (2010).
- [28] Y. Haikel. Thérapeutique étiopathogénique de la carie dentaire. *Encycl. Méd. Chir.*, 23-010-F-10, (2001), p. 1-21.
- [29] M. Folia, thèse de Doctorat (2012). « Xéno-hormones et homéostasie buccale : Impact sur les préférences gustatives et les glandes salivaires ». Université de bourgogne.
- [30] A. S. Richard, Thèses de Doctorat (2013). «La médecine bucco-dentaire à l'officine. Rôle du pharmacien dans les conseils s'y rapportant. Evaluation de l'adéquation : recommandation-prescriptions ». Université de Nantes
- [31] C. Llana-Puy. The role of saliva in maintaining oral health and as an aid to diagnosis. *Med. Oral. Pathol. Chir. Buccal.*, 2006, vol. 11, p. 449-455.
- [32] W.K. Seow. Biological mechanisms of early childhood caries. *Comm. Dent. Oral. Epidemiol.*, 1998, vol. 26(1), p. 8-27.
- [33] R. Burgers, S. Hahnel, T. E. Reichert, M. Rosentritt, M. Behr, T. Gerlach, G. Handel et M. Gosau. Adhesion of *Candida albicans* to various dental implant surfaces and the influence of salivary pellicle proteins. *Acta Biomater.*, 2010, vol. 6, p. 2307-2313.
- [34] R.M. Donlan et JW. Costerton. Biofilms: Survival mechanisms of clinically relevant microorganisms. *Clin. Microbiol. Rev.*, 2002, vol. 15(2), p. 167-193.
- [35] S. Redding, B. Bhatt, H. R. Rawls, Gregg Siegel, K. Scott et J. Lopez-Ribot. Inhibition of *Candida albicans* biofilm formation on denture material. *Oral Surg. Oral Med. Oral Pathol. Oral Radiol. Endod.*, 2009, vol. 107, p. 669-672.
- [36] S. Taktek, Thèses de Doctorat (2015). «Dissolution biologique des phosphates : Interaction bactéries – mycorrhizes». Québec, Canada
- [37] D. Monroe. Looking for Chinks in the Armor of Bacterial Biofilms. *PLoS Biol.*, 2007, vol. 5(11), p. e307.
- [38] G. G.Nicolas et M. C. Lavoie. *Streptococcus mutans* and oral streptococci in dental plaque. *Rev. can. Microbiol.*, 2011, vol. 57, p.1-20.
- [39] J. P. Burton, P. A. Wescombe, P. A. Cadieux et J. R. Tagg. Beneficial microbes for the oral cavity: time to harness the oral streptococci?. *Beneficial Microbes*, 2011, vol. 2, p. 93-101.

- [40] N. Takahashi et B. Nyvad. The role of bacteria in the caries process: ecological perspectives. *J. Dent. Res.*, **2011**, vol. 90, p. 294-303.
- [41] J.A. Banas. Virulence properties of *Streptococcus mutans*. *Frontiers in Bioscience*, **2004**, vol. 9, p. 1267-1277.
- [42] F.A. Scannapieco. The oral microbiome: its role in health and in oral and systemic infections. *Clinical Microbiology Newsletter*, **2013**, Vol. 35(20), p. 163-169. Elsevier
- [43] W.C. Nance, S.E. Dowd, D. Samarian, J. Chludzinski, J. Delli, J. Battista et A. H. Rickard. A high-throughput microfluidic dental plaque biofilm system to visualize and quantify the effect of antimicrobials. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, **2013**, vol. 68(11), p. 2550-2560.
- [44] P. Gangloff, *Service d'Odontologie CHR Metz-Thionville, IFSI*, (2010).
- [45] T.L. John Last. *La santé bucco-dentaire, une question de santé publique. A Dictionary of Epidemiology*, (2007).
- [46] J. Lux, parties I et II, *Journal canadien de l'hygiène dentaire.*, nov.-déc. **40** N° 6 (2006) p 288-342 et janv.-févr. **41** N° 1 (2007) p 8-21.
- [47] A. Marie-Cousin, Adeline Huet et Sixou Jean-Louis, *Odontologie pédiatrique, l'information dentaire.*, N° 9 (2010).
- [48] *Organisation Mondiale de la Santé (OMS)*. Maladies bucco-dentaires dans le monde. Communiqué de presse. Genève (2004). (Dernier accès le 28/01/2010).
- [49] M. DECHAUME, *Précis de Stomatologie*, 4<sup>ème</sup> éd., Masson, Paris. (1966).
- [50] J. Van Houte. Role of microorganisms in caries etiology. *J. Dent. Res.*, **1994**, vol. 73, p. 672-681.
- [51] M. De la dure-Molla, C. Naulin-Ifi et C. Eid-Blanchot. "Carie et ses complications chez l'enfant". *EMC-Médecine buccale*. **2012**, vol. 7(5), p. 1-11.
- [52] R. Charland, R. Voyer, L. Cudzinowski, P. Salvail et L. Abelardo. La carie dentaire : étiopathogénies, épidémiologie, diagnostics et traitements : encore beaucoup à découvrir. *J. Dent.*, **2001**, vol. 38, p. 409-419. Québec
- [53] Ole Fejershov et Edwina A.M. Kidd. *Dental caries, the disease and its clinical management*, 2<sup>cd</sup> ed., s.l.: Blackwell Munck sgaard Ltd, **2008**.

- [54] RH. Selwitz, AI. Ismail et NB. Pitts. Dental caries. *The Lancet*, **2007**, vol. 369, p. 51-9
- [55] E.A. Kidd et O. Fejerskov. What constitutes dental caries? Histopathology of carious enamel and dentin related to the action of cariogenic biofilms. *J. Dent. Res.*, **2004**, vol. 83, p. 35-8.
- [56] N. Pitts. "ICDAS"--an international system for caries detection and assessment being developed to facilitate caries epidemiology, research and appropriate clinical management. *Community Dent. Health*, **2004**, vol. 21(3), p. 193-8,
- [57] C. Pellerin et B. Pellat, *Biochimie odonto-stomatologique*, 1<sup>éd.</sup>, Masson. (1994) Paris.
- [58] F. Poumier, P. Schaad, Y. Haikel, J.C. Voegel et Ph. Gramain. Dissolution of lysozyme-coated hydroxyapatite. *J. Colloids and surfaces. B, Biointerfaces.*, **1996**, vol. 7, p. 1-8.
- [59] F. Garcia-Godoy et M.J. Hicks, Maintaining the integrity of the enamel surface: The role of dental biofilm, saliva and preventive agents in enamel demineralization and remineralization. *J. Am. Dent. Assoc.*, **2011**, vol. 139, p. 25S-34S.
- [60] F. Poumier, P. Schaad, Y. Haikel, J. C. Voegel et Ph. Gramain. Dissolution of synthetic hydroxyapatite in the presence of acidic polypeptides. *J. Biomed. Mater. Res.*, **1999**, vol. 45, p. 92-99.
- [61] S. Soi, V. Vinayak, A. Singhal et S. Roy. Fluorides and Their Role in Demineralization and Remineralization. *Journal of Dental Sciences & Oral Rehabilitation*, **2013**, July - September
- [62] J.D.B. Featherstone. Remineralisation, the Natural caries Repair Process - The Need for New Approches. *Adv. Dent. Res.*, **2009** , vol. 21, p. 4-7.
- [63] H.A. Gunawan, R. Puspitawati et E.I. Auerkari. Effect of anchovy (*Stolephorus* Sp.) application on rat enamel microhardness and apatite crystal size: an in-vivo study. *Asian J. Pharma. Clin. Res.*, **2016**, vol. 9(1), p.148-151
- [64] I. Lopez, L.-F. Jacquelin, A. Berthet et J.-P. Druo,. Practical advises in child oral preventive education. *Journal de pédiatrie et de puériculture*, **2007**, vol. 20, p. 63-69.
- [65] B.T. Amaechi et S.M. Higham. In vitro remineralisation of eroded enamel lesions by saliva. *J. of Dent.*, **2001**, vol. 29, p. 371-376

- [66] J. Tenovuo. Oral defense factors in the elderly. *Endod Dent Traumatol.*, **1992**, vol. 8, p. 93-8.
- [67] I. Hussain, M. Arif et J. Hussain. Fluoride contamination in drinking water in rural habitations of Central Rajasthan, India. *Environmental Monitoring and Assessment.*, **2012**, Vol. 184(8), p. 5151–5158
- [68] R. Desjardins, *Le traitement des eaux*, 2<sup>ème</sup> éd., Ecole polytechnique de Montréal. (1988) Canada.
- [69] A. Ghosh, K. Mukherjee, S.K. Ghosh et B. Saha. Sources and toxicity of fluoride in the environment. *Res. Chem. Intermed.*, **2013**, vol. 39, p. 2881–2915
- [70] S. Jagtap, M.K. Yenkie, N. Labhsetwar et S. Rayalu, Fluoride in drinking water and defluoridation of water. *Chem. Rev.*, **2012**, vol. 112, p. 2454–2466.
- [71] Agence française de sécurité sanitaire des produits de santé, *Journal de pédiatrie et de puériculture*, **2009**, vol. 22, p. 235-240.
- [72] Arrêté du 14 mars **2007** relatif aux critères de qualité des eaux conditionnées, aux traitements et mention d'étiquetage particuliers des eaux minérales naturelles et de source conditionnées ainsi que de l'eau minérale naturelle distribuée en buvette publique. Consulté le **22/12/2016**
- [73] Avis de l'Afssa du 21 mars **2001** complété par l'avis du 10 juillet **2001** relatif à la proposition de fixation de valeurs limites pour certains constituants des eaux minérales naturelles embouteillées.
- [74] JA. Cury et LMA. Tenuta. Enamel remineralization: controlling the caries disease or treating early caries lesions? *Braz Oral Res.*, **2009**, vol. 23, p. 23-30.
- [75] H. Mjengera et G. Mkongo. Appropriate defluoridation technology for use in flouritic areas in Tanzania. *Physics and Chemistry of the Earth*, **2003**, vol. 28, p. 1097-1104.
- [76] F.V. Zohoori, P.J. Moynihan, N. Omid et A. Maguire. Impact of water fluoride content of infant foods and drinks requiring preparation with liquids before feeding. *Community Dent Oral Epidemiol.*, **2012**, vol. 40, p. 432–440
- [77] FV. Zohoori, A. Maguire. Development of a database of the fluoride content of selected drinks and foods in the UK. *Caries Research*, **2016**, vol. 50(3), p. 331-336.

[78] A.K. Susheela,. Prevention and control of Fluorosis: Dental fluorosis-symptoms. *National technology Mission on Drinking Water*, (1991) New Delhi.

[79] Circulaire interministérielle du mai 2001 relative au programme national de santé bucco-dentaire en milieu scolaire, ministère de la santé et de la population ; ministère de l'éducation national. Consulté le 22/10/2008

[80] M.A., *Journal El-Waten.*, article 2., (2004), p.10.

[81] H. Boukharouba, «*Programme d'administration du fluor sodium par voie endogène pour la prévention de la carie dentaire en milieu scolaire*»; Service Epidémiologie et Médecine Préventive de Sétif. (2010).

## *PARTIE II*

### *Etude expérimentale*

*Chapitre III*  
*Eaux embouteillées*  
*Algériennes*

---

### ***III. Introduction***

L'eau embouteillée est une eau minérale emballée dans des contenants scellés pour la consommation humaine. Sa consommation s'est solidement développée dans le monde pendant les 30 dernières années. C'est le secteur le plus dynamique de toute l'industrie des produits alimentaires et des boissons. Malgré son prix élevé, comparé à celui de l'eau du robinet, sa consommation augmente de 7 à 9 % annuellement [1,2]. Le secteur de l'eau embouteillée en Algérie a vécu ces dernières années un développement exceptionnel. Ce développement s'est concrétisé par l'implantation de dizaines d'unités d'exploitation et de production des eaux embouteillées à travers l'ensemble du territoire national. Il a été aussi accompagné par une augmentation exceptionnelle de la consommation dont la part par habitant a remarquablement évolué dans ces dernières années. Elle est passée de 0,5 litres/habitant en 2003 à 23,7 litres en 2012, avec des projections estimées à 25,3 litres à l'horizon 2015 (41% du volume des boissons consommées) [3].

Les statistiques mondiales révèlent qu'une personne sur cinq ne boit pas de l'eau potable, la moitié de la planète manque de conditions sanitaires satisfaisantes et des milliers de personnes meurent chaque année par des maladies Hydriques.

C'est ainsi que l'eau embouteillée est de plus en plus présente dans nos foyers [4].

#### ***III.1. Différentes eaux embouteillées Algériennes selon le Ministère des Ressources en Eau***

Selon la réglementation, les eaux embouteillées peuvent être de deux catégories:

- Eau Minérale Naturelle
- Eau de source

##### ***III.1.a. Eaux Minérales Naturelles***

L'eau minérale naturelle provient d'une nappe ou d'une source d'origine souterraine exploitée à partir d'une ou plusieurs émergences naturelles ou forées [5].

Elle se distingue nettement des autres eaux destinées à la consommation humaine par sa nature, sa pureté originelle, préservée intacte en raison de leur origine souterraine et elle est protégée contre tous les risques de pollutions [6].

La caractéristique spécifique d'une eau minérale naturelle qui permet de l'identifier et la différencier des autres eaux de boisson réside dans sa teneur particulièrement élevée et constante en Bicarbonates, Sulfates, Chlorures, Calcium, Magnésium, Sodium, et même les Fluorures, sa teneur est obligatoirement citée [7,8]

Chaque eau minérale naturelle à une stabilité de sa composition, sa température et autres caractéristiques essentielles au cours du temps. Ce sont les seules eaux qui peuvent se prévaloir de propriétés favorables à la santé humaine [5, 9, 10].

Les eaux minérales naturelles sont généralement classées selon les directives de la CEE en fonction de leur minéralisation (résidu sec après dessiccation à 180°C) [7-9] :

- < 50 mg/L: très faiblement minéralisée
- 50 à 500 mg/L: faiblement minéralisée
- >1500 mg/L: riches en sels minéraux.

### ***III.1.b. Eaux de Sources***

Une eau d'origine exclusivement souterraine est à l'abri de tous les risques de pollutions, propre à la consommation humaine dans son état naturel, microbiologiquement saine sans avoir subi des traitements ou adjonction autres que la sédimentation des matières en suspension et des composés instables. Ce traitement ne doit pas avoir pour but ou impact de modifier la composition de l'eau. La qualité des eaux de source dépend des caractéristiques géologiques de la nappe et des voies souterraines suivies [6].

L'eau de source se distingue de l'eau minérale naturelle par le fait qu'elle répond aux exigences de la réglementation des eaux destinées à la consommation humaine. Sa composition minérale n'est pas obligatoirement constante peut varier au cours du temps.

L'eau de source ne peut pas prétendre aux effets bénéfiques sur la santé [11,12].

La liste des eaux embouteillées, analysées au cours de notre étude, agréées par l'état Algérien [4] est représentée ci-dessous.

Tableau III.1 : Eaux embouteillées Algériennes

Nature de l'eau embouteillée	Appellation	Wilaya concessionnaire
Eaux de Source	Alma	BEJAIA
	Ayris	BEJAIA
	Hayet (Danone)	ALGER
	Lejdar	TIARET
	Manbaã El Ghizlane	BISKRA
	Mont Djurdjura	BOUIRA
	Nestlé	BLIDA
	Sfid	SAIDA
	Togi	BOUIRA
	Sid Ali Ben-Youb	SIDI-BEL-ABBES
	Ain Bouglez	TAREF
	Dhaya	SID BEL-ABBES
	Eaux Minérales Naturelles	Djemila
El Goléa		GHARDAIA
Guedila		BISKRA
Ifri		BEJAIA
Lalla Khedidja		TIZI-OUZOU
Mansourah		TLEMCEN
Messerghine		ORAN
Milok		LAGHOUAT
Mouzaia		BELIDA
Saida		SAIDA
Toudja		BEJAIA
Thevest		TEBESSA
Batna		BATNA
Sidi Idriss		BISKRA
Texanna (Sidi Yakoub)		JIJEL
Youkous		TEBESSA
Hammamet		TEBESSA
Ain Souda	GUELMA	
Sidi Okba	BISKRA	

L'Algérie couvre 98% de ses besoins dans les boissons gazeuses, les jus et l'eau embouteillée. Les marques produites et distribuées sont composées de 17 eaux de source dont une est gazéifiée, Cordial et 20 marques d'eau minérale naturelle dont deux sont gazeuses Mouzaïa et Ben Haroun [13].

Il est important de signaler que l'Algérie dans les derniers temps déclare que plus de 40 marques d'eau minérale sont commercialisées sur le marché algérien [14]

### **III.2. Réglementation**

#### **III.2.1. Durée de conservation**

L'eau embouteillée se conserve de un à deux ans en tenant compte de la date de péremption [15], elle doit être maintenue à l'abri de la chaleur et de la lumière du soleil [7].

#### **III.2.2. Étiquetage**

L'étiquetage est défini comme étant les mentions, les indications, les marques de fabrique ou de commerce, images ou signes se rapportant à une denrée alimentaire et figurant sur tout emballage, document, écriteau, étiquette, bague ou collerette accompagnant ou se référant à cette denrée alimentaire [16].

Selon DL 12/12/1992 N°54 et DL 25/01/1992 N° 96-105, l'étiquetage des eaux embouteillées demeure valable pendant une période de 5 ans [17-19].

#### **III.2.3. Mentions obligatoires**

Les mentions suivantes doivent être indiquées dans l'étiquetage d'eau embouteillées [20]:

- La dénomination de vente, comme par exemple : « Eau minérale Naturelle, Eau de source ».
- Le volume net ;
- La mention « à consommer de préférence avant le : » suivie de la date limite d'utilisation optimale ou de l'indication du lieu où elle est sur l'emballage ;
- Les conditions particulières de conservation et d'utilisation ;
- Le nom et l'adresse du fabricant ou du conditionneur
- Le lot de fabrication ;
- La mention de la composition physico-chimique, précisant les constituants caractéristiques;
- Le lieu où sont exploités la source et le nom de celle-ci ;
- L'indication des traitements éventuels

Note : la commercialisation sous plusieurs désignations commerciales d'une eau minérale naturelle provenant d'une même source est interdite.

#### ***III.2.4. Mentions facultatives: propriétés nutritionnelles liées à la santé***

Toute indication attribuant à une eau embouteillée des propriétés de prévention, de traitement ou de guérison d'une maladie humaine est interdite, à l'exception des mentions, établies sur la base d'analyses physico-chimiques officiellement reconnues, dont la liste est fixée par arrêté des ministères chargés de la santé et de la consommation (Tab. **III.1**).

Les mentions relatives à la minéralisation, si elles ont été établies sur la base d'analyses physico-chimiques officiellement reconnues, peuvent figurer sur les emballages [20].

L'eau de source ne peut pas revendiquer de bénéfices spécifiques pour la santé. Toutefois, comme l'eau minérale naturelle, elle peut revendiquer les effets bénéfiques d'une bonne hydratation, sous les mêmes conditions que pour l'eau minérale naturelle [11,12].

#### ***III.2.5. Réglementation Algérienne***

La production d'eau minérale, considérée comme un produit de première nécessité pour la santé de citoyen, demeure, aujourd'hui, l'un des secteurs qui connaît une constante évolution et c'est seulement pour satisfaire la demande du consommateur algérien de plus en plus importante [21].

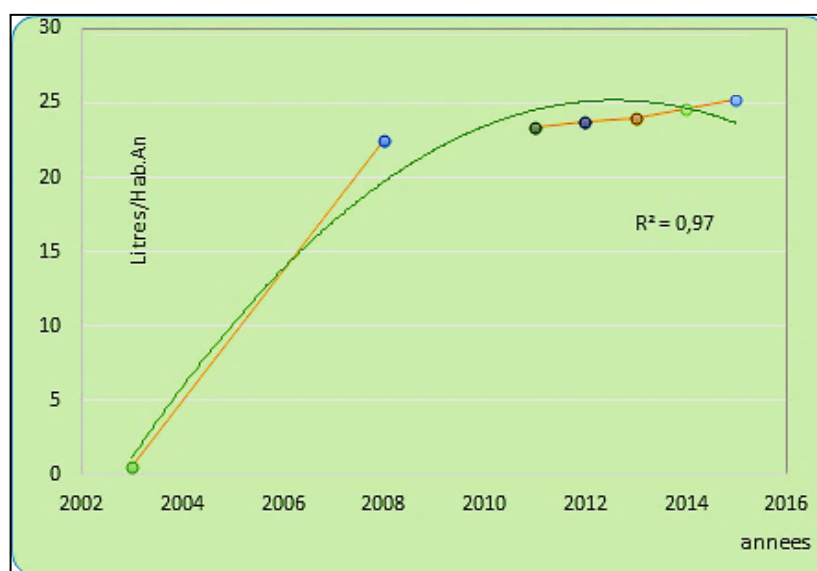
L'objectif assigné à l'utilisation des ressources en eau visent à assurer l'approvisionnement en eau à travers la mobilisation et la distribution d'eau en quantité et en qualité requise, pour satisfaire en priorité les besoins de la population [22].

Les eaux embouteillées constituent une nouvelle tendance dans la consommation des boissons par la population Algérienne. C'est dans les années 1990 que la consommation a pris un grand essor. L'offre des eaux embouteillées s'est fortement diversifiée, avec pas moins de quarantaine de marque sur le marché. Le produit est recherché pour la qualité de l'eau avec des attributs « thérapeutique ». Le petit conditionnement (33 cl) connaît un grand succès et se développe grâce à la restauration hors foyer [21].

**Tableau III.2 :** Taux de consommation de boissons par la population Algérienne [21]

	<i>Boissons gazeuses</i>	<i>Boissons plates</i>	<i>Jus</i>	<i>Eaux</i>	<i>Total</i>
<b>Conditionnement L/Habitant/an</b>	22,2	0,5	6	23,4	52,1

L'eau embouteillée a enregistré une forte croissance depuis **2005**. La demande pour l'eau embouteillée devrait continuer à croître dans tous les groupes de revenu. La croissance continuera à être entraînée par la plus large disponibilité de l'eau embouteillée et par un accent sur la santé à travers l'Algérie [21].



**Figure III.1 :** Evaluation de la consommation (disponibilités) des eaux embouteillées en Algérie (Litres/Hab-an) [3]

La consommation annuelle des eaux minérales est passée de 0,5 litres/habitant en 2003 à 23,7 litres en **2012**, avec des projections estimées à 25,3 litres à l'horizon **2015** (41<sup>0</sup>/<sub>0</sub> du volume des boissons consommées). Ainsi la croissance de la demande de l'eau embouteillée a été évaluée à 5 % et continuera à être entraînée par le développement des pratiques de santé liées à la consommation d'eaux saines et riches en minéraux [3].

L'eau minérale est caractérisée par quelques imperfections et une situation juridique pour un traitement spécifique recommandé, la législation appliquée en Algérie jusqu'à janvier **2015**, en matière d'exploitation et de production des eaux

conditionnées. Les textes relatifs à l'exploitation et à la protection des eaux minérales naturelles et des eaux de sources embouteillées, reflètent bien la volonté des pouvoirs publics de concrétiser la mise à niveau de l'ensemble du dispositif réglementaire aux normes internationales [23].

### *III.3. Protocole expérimental du dosage de paramètres physico-chimiques des eaux embouteillées*

#### *III.3.1. Échantillonnage et localité de la zone d'étude*

Nous avons analysé au total les 31 échantillons d'eaux embouteillées cités ci-dessus (Voir Tab. III.1).

L'échantillonnage des eaux embouteillées pour le dosage des paramètres physico-chimiques a été effectué selon la réglementation en vigueur [24]. Les échantillons sont répartis selon leurs sources sur la carte géographique nationale suivante:

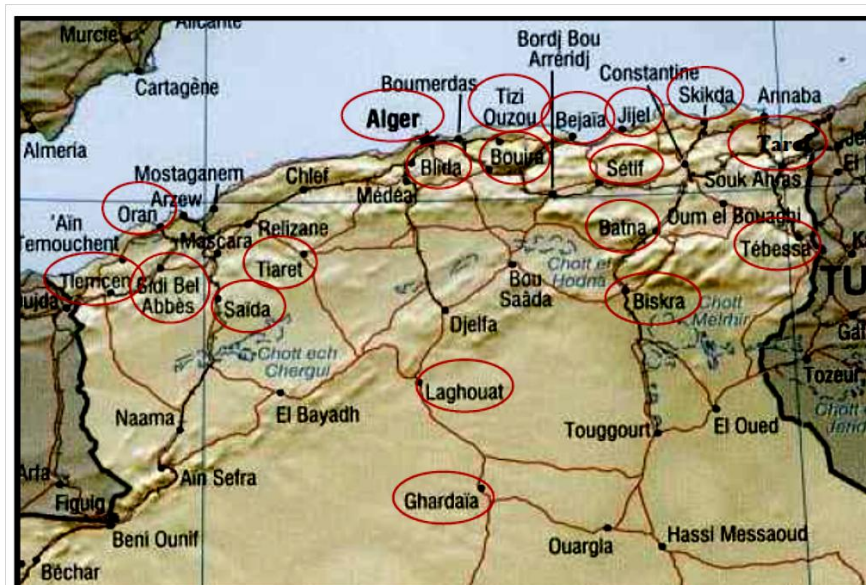


Figure III.2: Localisations géographiques des eaux embouteillées Algériennes

#### *III.3.2. Procédure expérimentale*

Les méthodes de dosage qui permettent la détermination de la qualité de l'ensemble des échantillons sont les suivantes [25]:

Le suivi des paramètres physico-chimiques a été effectué selon les normes AFNOR

**III.3.2.a. Paramètres physiques**

- Le pH a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre MA 5730, Iskra.
- La conductivité électrique a été déterminée à l'aide d'un conductimètre électrique de type Inolab Cond Level 1 (cellule de mesure en graphite de constante  $0,475 \text{ cm}^{-1} \pm 1,5 \%$ ) qui permet de mesurer également la conductivité de l'échantillon ( $\chi$ ) en ms/cm ou en  $\mu\text{s/cm}$ , la température et les totaux des sels dissous (TDS) de celui-ci.

**III.3.2.b. Paramètres chimiques**

- **Calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ), magnésium ( $\text{Mg}^{2+}$ ) et la dureté (TH)**

Les teneurs en calcium et magnésium des échantillons sont déterminées par complexométrie, par titrage avec l'acide éthylène-diamine-tétracétique (EDTA). A partir de celles-ci, on peut déterminer la dureté totale (titre hydrométrique) en degré français, qui est la somme des duretés calcique et magnésienne.

- **Titre alcalin (TA) et titre alcalin complet (TAC)**

Le dosage des carbonates et bicarbonates des eaux est basé sur la neutralisation d'un certain volume d'eau par l'acide chlorhydrique (0,05N), en présence des indicateurs colorés phénolphtaléine et méthyle orange.

- **Chlorures (Cl)**

Les chlorures sont dosés par la méthode de Mohr en milieu neutre par une solution titrée de nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ) en présence de chromate de potassium ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ ). La fin de la réaction est indiquée par l'apparition de la teinte rouge, caractéristique du chromate d'argent ( $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ).

- **Sodium ( $\text{Na}^+$ ) et potassium ( $\text{K}^+$ )**

Le dosage de sodium et potassium a été effectué par spectrométrie à émission de flamme sur un appareil de spectrométrie de flamme (CORNING 400). On procède à des courbes d'étalonnages, afin de déterminer les concentrations de  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  présents dans nos échantillons.

- **Fluor ( $F^-$ )**

Les principales méthodes développées à ce jour pour quantifier les fluorures sont : la colorimétrie, l'électrode spécifique ou la chromatographie ionique [25]. Selon les ressources matérielles, humaines et financières disponibles pour l'étude, chaque méthode possède ses avantages et ses inconvénients. Il faut aussi considérer le niveau de précision recherché lors de l'étude.

La méthode d'analyse retenue dans notre travail pour l'évaluation des fluorures dans les eaux embouteillées est la méthode potentiométrique (NF T90-004) grâce à une électrode sélective.

Cette électrode est constituée d'un cristal de fluorure de lanthane. Elle est environ 1000 fois plus sensible aux ions  $F^-$  qu'aux autres ions (sauf pour les ions  $OH^-$ ) [26]. Il est donc nécessaire de travailler en milieu tamponné légèrement acide, à un pH compris entre 5 et 6 [27]. La mesure du potentiel est effectuée par rapport à une électrode de référence.

La différence de potentiel,  $E$  est donnée par **la relation de Nernst**

$$E = E_0 + S \times \log [F^-]_e \quad \text{eq. 1}$$

Avec :

**E**: différence de potentiel mesurée (V).

**log** : logarithme décimal.

**$E_0$** : Potentiel standard.

**S** : pente de la droite (=  $-R.T/F$ ).

(=  $-0,0582$  V à  $20$  °C;  $-0,0592$  V à  $25$  °C)

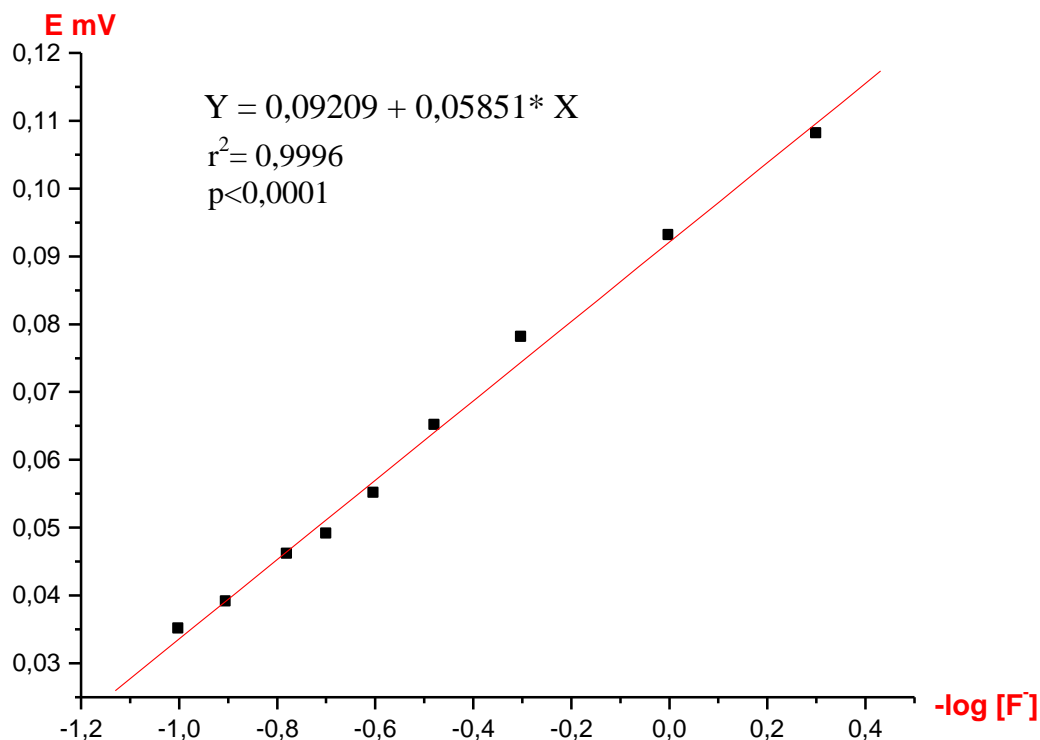
**$[F^-]_e$**  : concentration des ions fluorure (mol/L) à l'extérieur de l'électrode.

La relation ( $E = f(\log [F^-])$ ) est linéaire pour une gamme de concentration allant de  $10^{-2}$  M à  $10^{-6}$  M en ions fluorures.

Le fluor en solution est dosé par la méthode potentiométrique, en utilisant

une électrode spécifique aux ions fluorures (ELIT 8221F<sup>-</sup> 41936) et une électrode de référence au chlorure d'argent (ELIT 001, AgCl 41948). La force ionique du milieu est maintenue constante par ajout d'un électrolyte fort (TISAB : Total Ionic Strength Adjustment Buffer). La limite de détection de l'électrode est de  $2.10^{-2}$  ppm, ainsi que sa précision est de  $\pm 0,2$  mV à  $\pm 1$  mV.

La courbe d'étalonnage reliant les logarithmes de la concentration de l'ion fluorure aux potentiels mesurés est représentée dans la figure suivante:



**Figure III.3:** Courbe d'étalonnage des ions Fluorures

- **Nitrates** ( $NO_3^-$ ) sont dosés par la méthode spectrophotométrique UV-Visible SHIMADZU (UV-2401 PC). En présence de salicylate de sodium, les nitrates donnent du paranitrosalicylate de sodium coloré en jaune [25].
- **Nitrites** ( $NO_2^-$ ) sont dosés par la méthode au réactif de ZAMBELLI et par l'équipement UV-Visible SHIMADZU (UV-2401 PC). L'acide sulfanilique, en milieu chloridrique en présence d'ion ammonium et de phénol, forme avec les ions  $NO_2^-$  un complexe coloré jaune dont l'intensité est proportionnelle à la concentration en nitrites [25].

- **Sulfates ( $SO_4^{2-}$ )**

La méthode gravimétrique nous a permis de doser les sulfates, elle est considérée comme une méthode de référence, l'appareillage utilisé four a moufle MIHM-VOGT GmbH CO.KG 761131 Karlsruhe/ Germany

Les ions sulfates réagissent avec le chlorure de baryum et produit un précipité de sulfate de baryum insoluble. La quantité de turbidité formée est proportionnelle à la concentration en sulfates. Le réactif contient aussi un agent stabilisant pour maintenir le précipité en suspension [25].

### III.4. Résultats et discussions

Avant de présenter nos résultats, il est important de connaître les caractéristiques physico-chimiques des eaux exigées par l'Arrêté interministériel Algérien du 27 janvier 2015 [23] et la Directive de la qualité d'eau potable OMS 2011 [28]

**Tableau III.3 :** Comparaison des indicateurs de qualité des eaux minérales naturelles et eaux de sources.

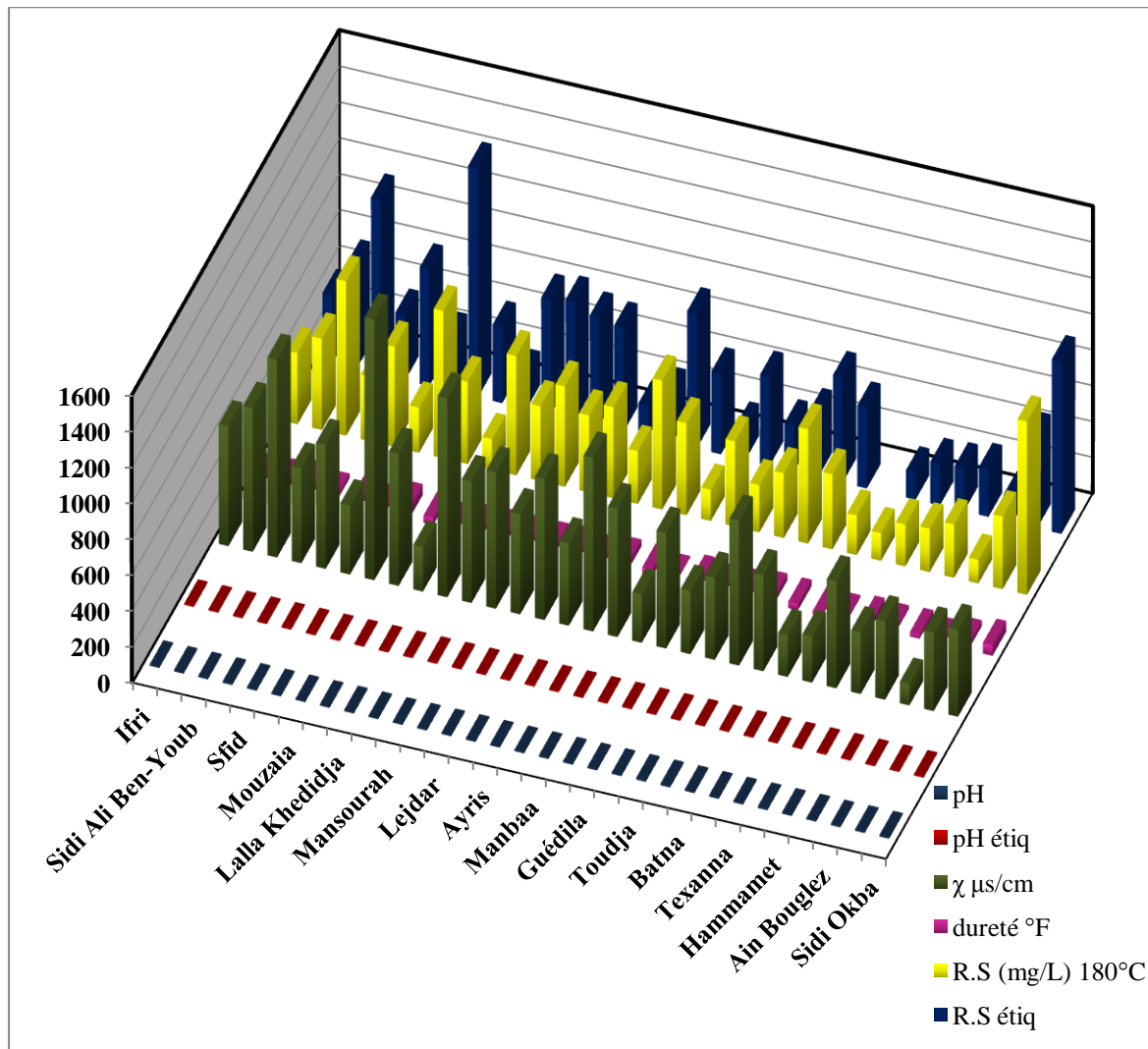
Caractéristiques	Valeur maximale admissible selon les normes (en mg/L)			
	Symbole	Unités	Algériennes (Arrêté interministériel du 27 janvier 2015)	OMS (Directive de la qualité d'eau potable 2011)
<i>Caractéristiques physico-chimiques</i>				
pH	-	-	6,5-8,5	6,5-8,5
Conductivité à 20°C	-	µs/cm	2800	1000
Résidus secs après dessiccation à 180° C	RS	mg/L	1500-2000	/
Aluminium	Al <sup>3+</sup>	mg/L	/ - 0,2 ES	0,1-0,2
Chlorures	Cl <sup>-</sup>	mg/L	500	250
Sulfates	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/L	200-400	500
Calcium	Ca <sup>2+</sup>	mg/L	75-200	
Magnésium	Mg <sup>2+</sup>	mg/L	150	150
Sodium	Na <sup>+</sup>	mg/L	200	200
Potassium	K <sup>+</sup>	mg/L	20	12
<i>Substances indésirables</i>				
Nitrates	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/L	50	50
Nitrites	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	mg/L	0,1 EMN	0,2 Long-terme
Fluorures	F <sup>-</sup>	mg/L	0,1 ES	3 Court-terme
			2 ES*	0,5-1,0
			5 EMN**	

\*ES : Eau de Source

\*\*EMN : Eau Minérale Naturelle

Les résultats obtenus sont représentés comme suit :

Les caractéristiques physico-chimiques de l'ensemble des eaux analysées sont rassemblées dans les figures ci-dessous. Ces caractéristiques ont été relevées à partir de l'étiquetage de différents échantillons et de résultats d'analyses effectuées au laboratoire.



étiqu: étiquette

**Figure III.4 :** Histogramme de paramètres physiques des eaux embouteillées  
« eaux minérales naturelles et eaux de sources »

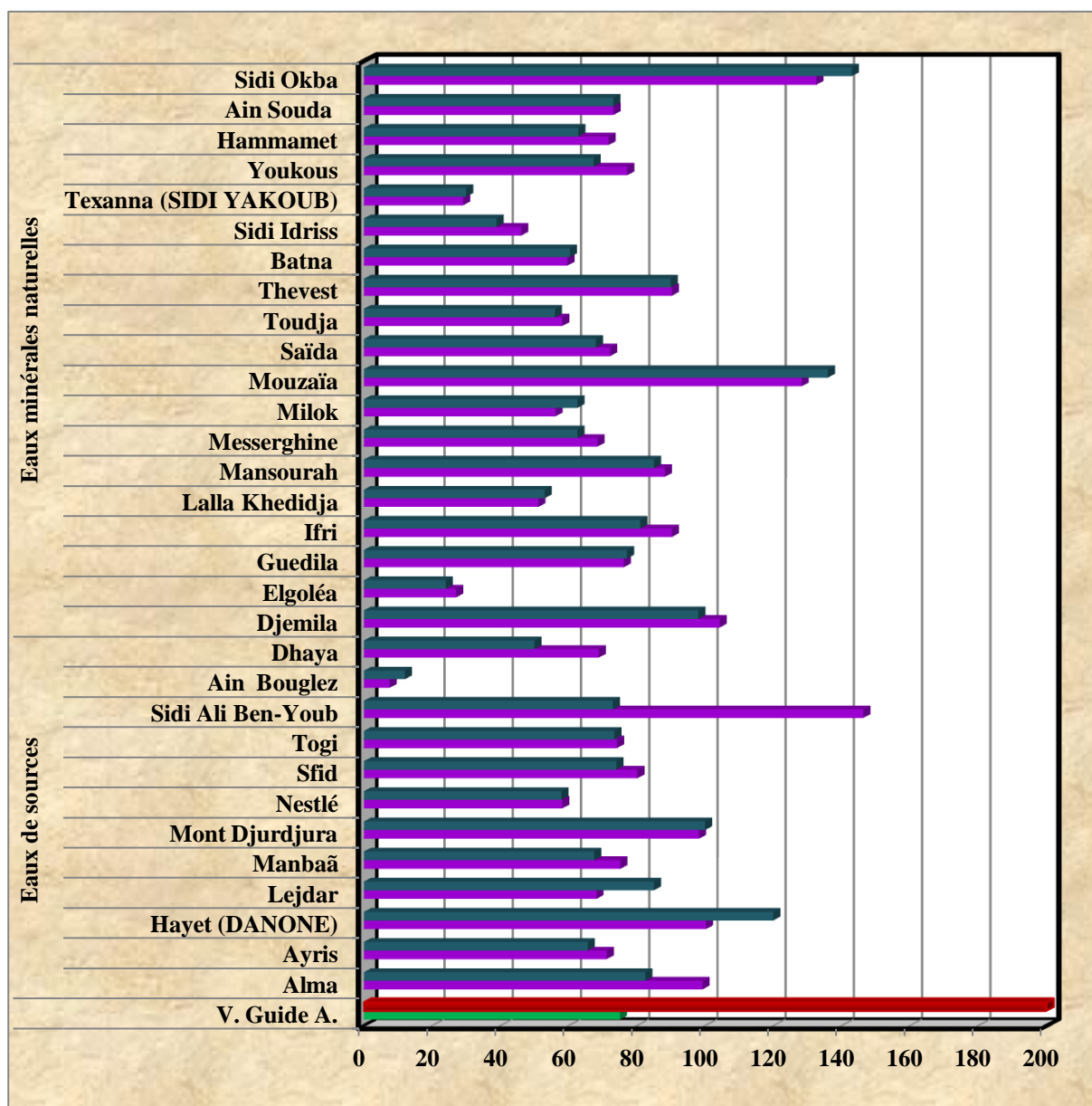
Il ressort de la figure ci-dessus les constats suivant :

Le pH des eaux représente l'intensité de l'acidité ou de l'alcalinité et mesure la concentration en ions hydronium dans l'eau. Les normes édictées par la réglementation locale et internationale en matière de potabilité de l'eau embouteillée recommandent un pH situé entre 6,5 et 8,5 (JORA, 2015 ; OMS, 2011). En comparant les résultats obtenus (Fig. III.4) lors des analyses des échantillons d'eau à ces normes, il ressort

que leur pH étant donné qu'il est compris entre 6,91 et 8,35, avec une moyenne de  $7,71 \pm 0,02$  ce qui témoigne l'alcalinité du milieu. Les résultats trouvés sont en accord avec l'étiquette.

D'autre part, toutes les valeurs mesurées de la conductivité des eaux embouteillées, sont inférieurs à 2800  $\mu\text{S}/\text{cm}$  du JORA **2015** et **1000**  $\mu\text{S}/\text{cm}$  de l'OMS **2011**. Ce qui montre que ces eaux sont modérément minéralisées. Tandis que, les eaux à forte conductivité sont celles des échantillons de Sidi Ali-Ben-Youb, Djemila et Mouzaïa sont respectivement (1102, 1109 et 1454  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), du fait que la conductivité est supérieure à la valeur décrite par l'OMS, ces échantillons sont fortement minéralisés.

Nous notons que l'ensemble des eaux analysées ne mentionnent pas la valeur de la conductivité sur l'étiquetage.



**Figure III.5:** Histogramme des teneurs en Ca<sup>2+</sup> des eaux embouteillées  
« eaux minérales naturelles et eaux de sources »

- V. Guide A. min    ■ V. Guide A. max
- [Ca<sup>2+</sup>] étiqu mg/L
- [Ca<sup>2+</sup>] exp mg/L

Le calcium est généralement l'élément dominant des eaux potable et sa teneur varie essentiellement suivant la nature des terrains traversés (terrain calcaire ou gypseux) [25].

Au vu des résultats obtenus, l'ensemble des eaux analysées présente des teneurs en calcium inférieures à la concentration maximale admissible qui est de 200

mg/L édictée par JORA **2015** pour l'eau embouteillée, comme le montre la Fig. **III.5**. Dans notre série d'échantillons la teneur en calcium varie de  $7,518 \pm 0,03$  à  $146,36 \pm 0,35$  mg/L.

Les résultats obtenus pour la quantification du calcium ne sont pas différents de ceux de l'étiquette. Sauf l'eau Sidi Ali Ben-Youb la teneur expérimentale est de  $146,36 \pm 0,35$  mg/L est différente de à celle de l'étiquette qui est de 73 mg/L. Cette différence peut être due à l'influence des paramètres physiques ou aux conditions de stockage.

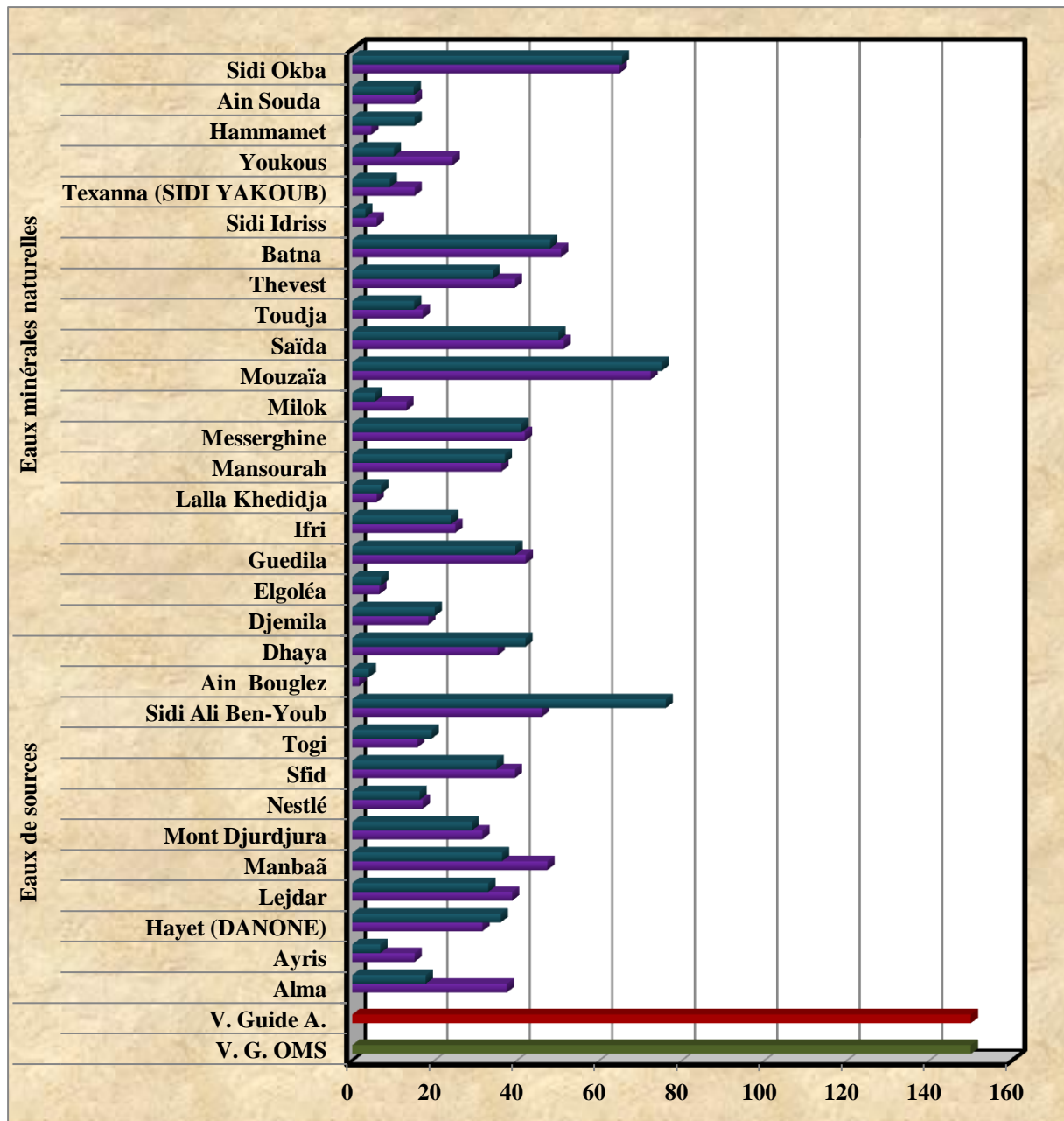


Figure III.6 : Histogramme des teneurs en Mg<sup>2+</sup> des eaux embouteillées « eaux minérales naturelles et eaux de sources »

- V. Guide A.
- V. G. OMS
- [Mg<sup>2+</sup>] étiqu mg/L
- [Mg<sup>2+</sup>] exp mg/L

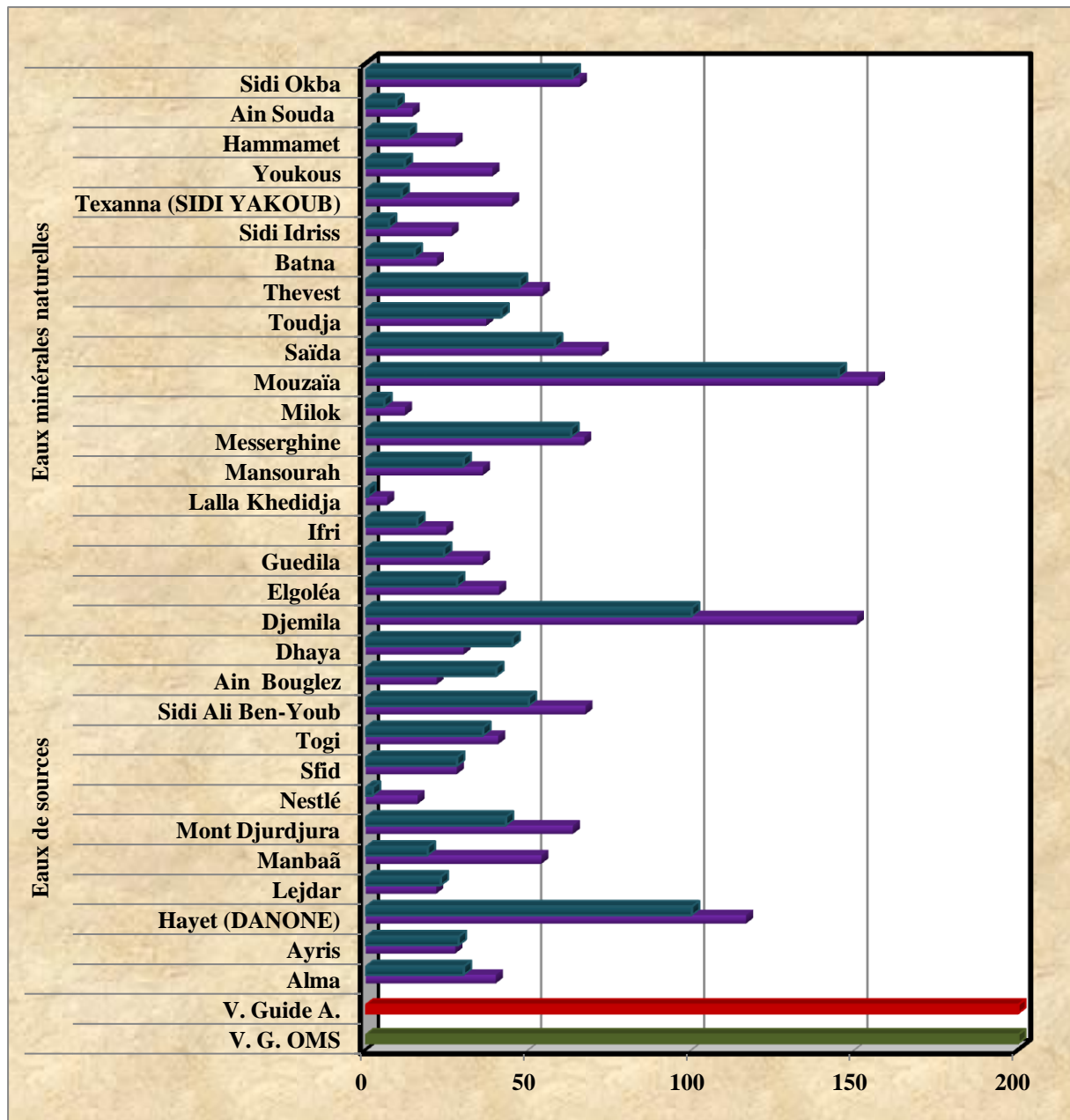
Selon les normes Algériennes et OMS, les eaux embouteillées doivent avoir une concentration inférieure ou égale à 150 mg/L en magnésium.

En effet, Les concentrations du magnésium dans les eaux varient de  $1,643 \pm 0,44$  et  $72,32 \pm 0,1$  mg/L sont présentée dans la Fig. **III.6**.

Il apparaît ainsi de nos résultats, Les teneurs en magnésium obtenues sont presque similaires à celles mentionnés sur l'étiquette.

La dureté est basée sur la concentration des sels (calcium et magnésium) dissous contenus dans l'eau. Selon L'Arrêté interministériel Algérien du janvier **2015** et la Directive de la qualité d'eau potable OMS **2011**, il n'existe pas une valeur guide pour les eaux concernant la dureté totale, du fait que celle-ci ne présente aucun risque pour la santé humaine.

Au vu des résultats obtenus, nous avons remarqué que tous les échantillons analysés présentes une dureté inférieure à  $40$  °F. Exceptées celles de trois échantillons Sidi Ali Ben-Youb, mouzaïa, Sidi Okba avaient des valeurs qui dépassent  $40$ °F sont respectivement ( $55,76$ ,  $62,21$  et  $59,66$  °F), ce qui explique que ces eaux sont très dures, comme la montre la Fig. **III.4**. Il est important de souligner que la dureté totale est directement liée à la nature lithologique de la formation aquifère et en particulier à sa composition en calcium et magnésium. A titre indicatif l'eau Sidi Okba est naturellement calcique.



**Figure III.7 :** Histogramme des teneurs en Na<sup>+</sup> des eaux embouteillées « eaux minérales naturelles et eaux de sources »

- V. Guide A.    ■ V. G. OMS
- [Na<sup>+</sup>] étiqué mg/L
- [Na<sup>+</sup>] exp mg/L

Selon les résultats des analyses effectuées durant la période d'étude, Les teneurs en sodium sont globalement peu concentrées. Aucune valeur dépassant les 150 mg/L (Fig. III.7) n'est enregistrée dans les échantillons analysés. Seule l'eau Mouzaïa présente la teneur la plus élevée. Les teneurs en sodium varient de 6,57±3,43 mg/L à

157,02±11,88 mg/L. Concernant ce paramètre, la majorité des eaux analysées durant cette étude sont admissibles à la consommation.

La teneur d'échantillon Djemila en ion sodium est de 150,55±1,56 mg/L valeur diffère significativement de la valeur étiquetée 100 mg/L.

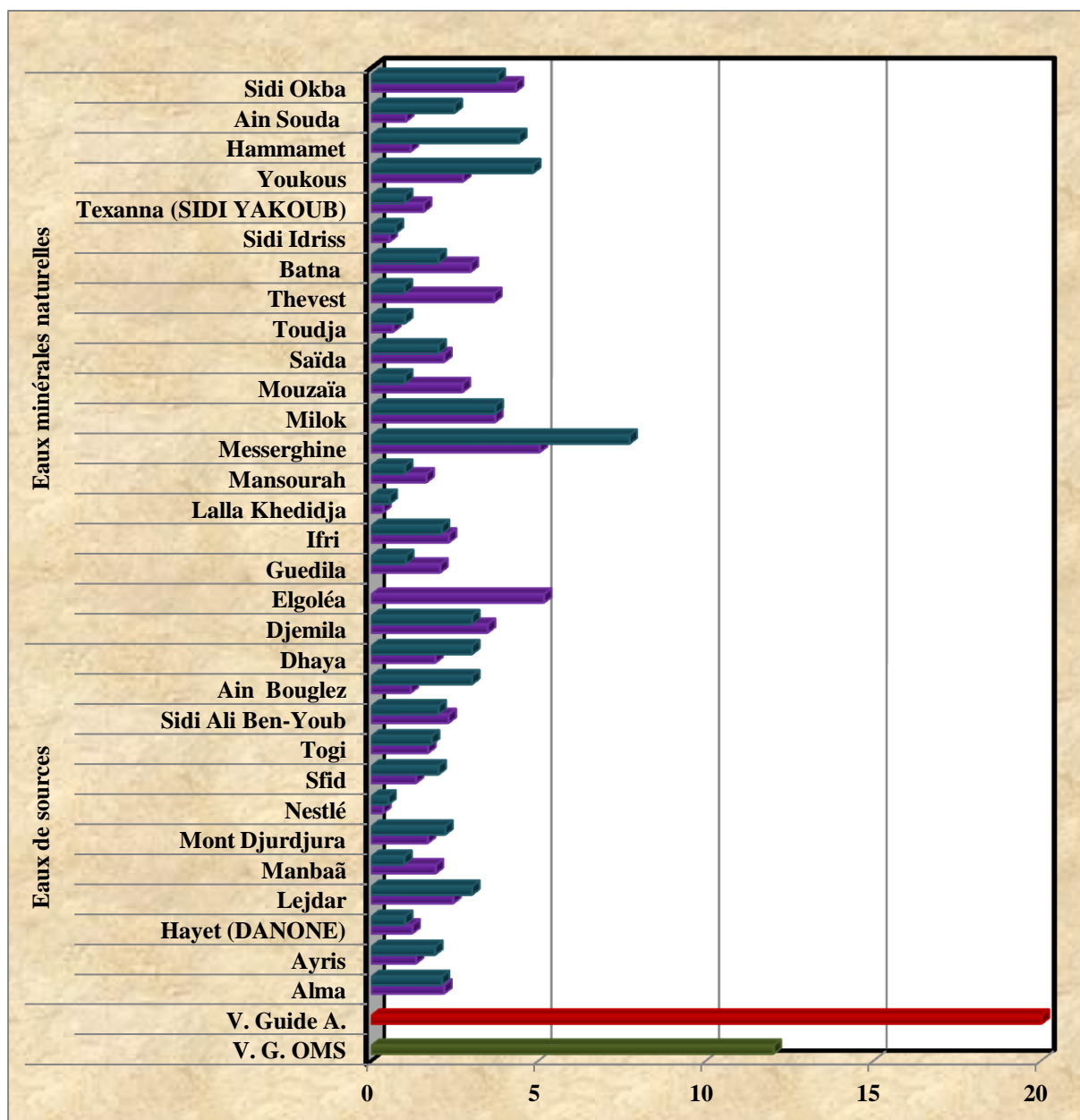


Figure III.8 : Histogramme des teneurs en K<sup>+</sup> des eaux embouteillées « eaux minérales naturelles et eaux de sources »

- V. Guide A.
- V.G. OMS
- [K<sup>+</sup>] étiq mg/L
- [K<sup>+</sup>] exp mg/L

Le Potassium est un élément principalement rencontré dans les roches ignées et les argiles. D'une manière générale, les eaux souterraines présentent rarement des teneurs en Potassium supérieures à 10 mg/L [29]. Les concentrations en Potassium observées dans les eaux minérales sont faibles ; elles sont comprises entre 0,35±0,15 et 5,15±0,15 mg/L. Elles sont conformes à la norme algérienne JORA (2015) et celle de l'OMS 2011. L'eau El-Goléa ne mentionne pas la teneur en potassium sur son étiquetage.

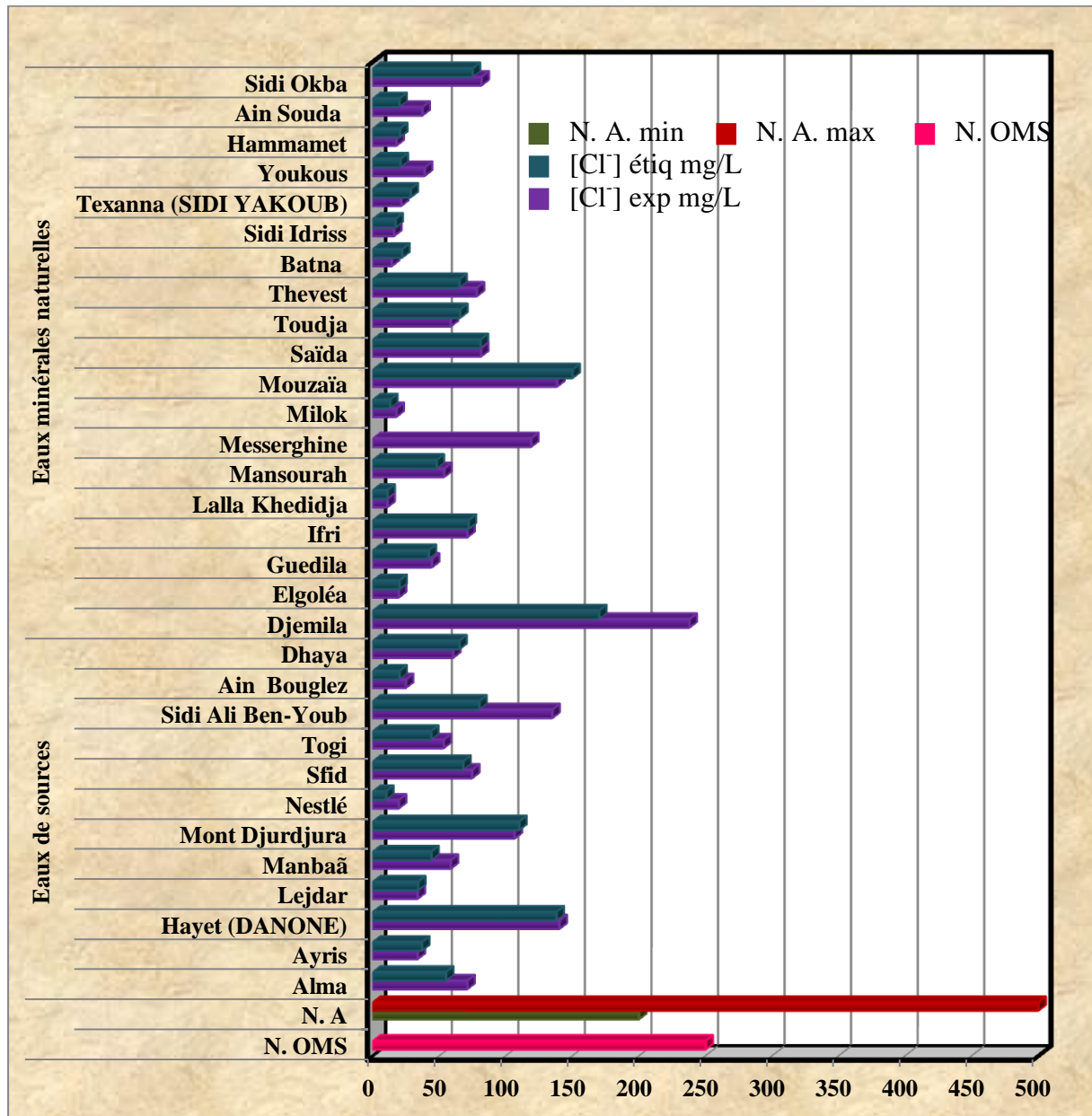
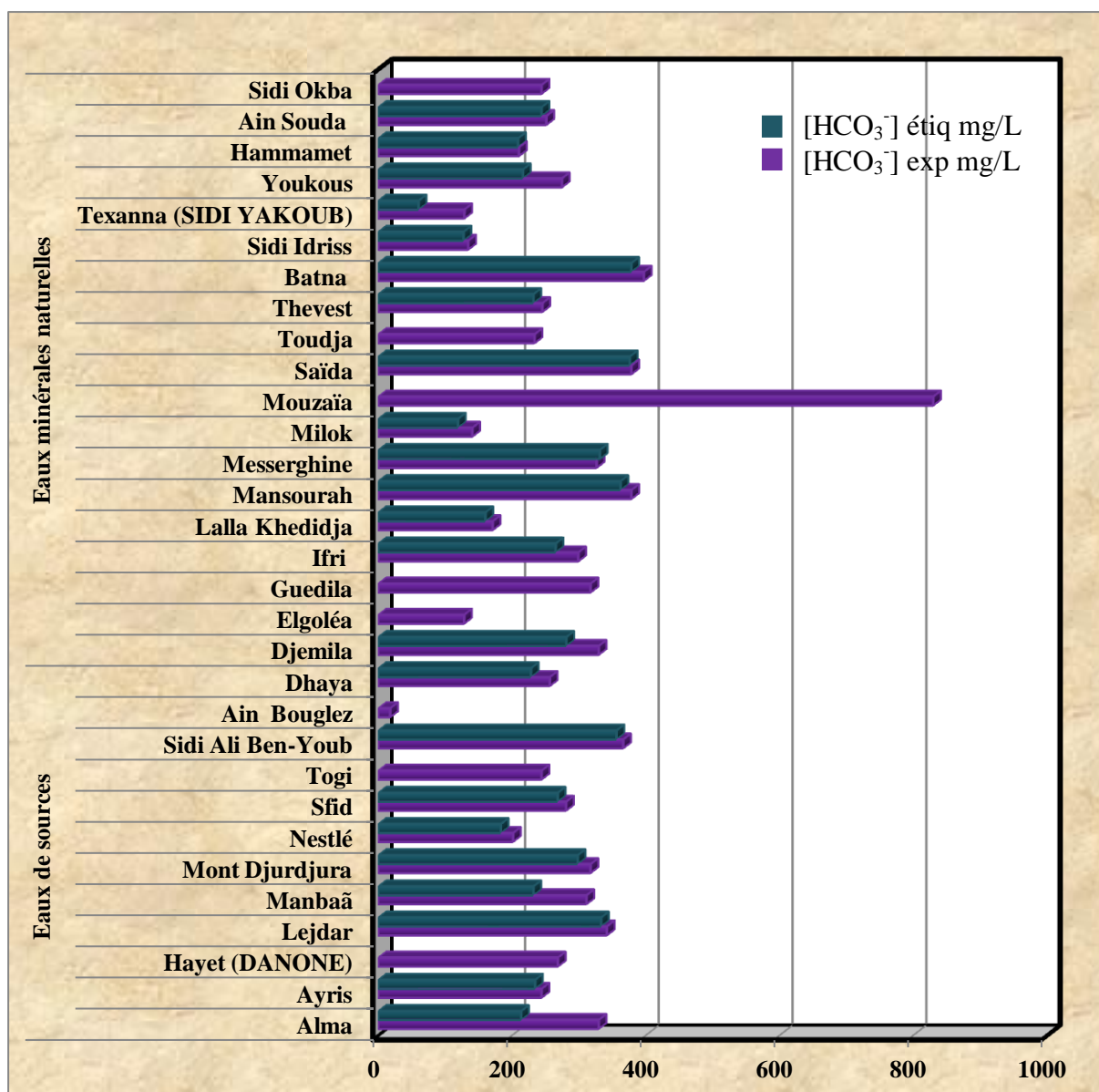


Figure III.9: Histogramme des teneurs en Cl<sup>-</sup> des eaux embouteillées « eaux minérales naturelles et eaux de sources »

Les chlorures sont très répandus dans la nature. Leur teneur dans les eaux est très variable et liée principalement à la nature des terrains traversés.

Les eaux trop riches en chlorures sont laxatives et corrosives [30]. Sur la base des résultats d'analyses effectuées pour les échantillons d'eaux ont révélé des teneurs en chlorures allant de  $11,005 \pm 0,065$  mg/L Lalla Khedidja à  $237,85 \pm 0,15$  mg/L Djemila (Fig. **III.9**). Au niveau des eaux minérales naturelles et eaux de sources analysées, les teneurs en chlorures sont inférieures à 500 mg/L. Selon le JORA **2015** relative à la potabilité des eaux embouteillées et la concentration en chlorure maximale recommandée par (OMS **2011**) est de 250 mg/L.

A travers nos résultats, nous avons observé que l'échantillon Messerghine ne mentionne pas la teneur les ions chlorures sur l'étiquette (voir Fig. **III.9**).

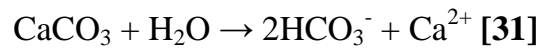


**Figure III.10:** Histogramme des teneurs en  $\text{HCO}_3^-$  des eaux embouteillées  
« eaux minérales naturelles et eaux de sources »

Le titre alcalimétrique complet (TAC) dans les échantillons d'eau analysés est due essentiellement à la présence des ions bicarbonates ( $\text{HCO}_3^-$ ), c'est l'indice du pouvoir tampon de l'eau, il est étroitement liée à la dureté, bien que de nombreuses espèces de solutés puissent y contribuer. L'alcalinité est exprimée en quantité équivalente de carbonate.

Les résultats obtenus pour les bicarbonates sont un peu près similaires à ceux trouvés sur l'étiquetage varient de  $17,513 \pm 0,05$  à  $829,6 \pm 0,271$  mg/L qui correspond à

Mouzaïa (eau naturellement gazéifiée). En effet, les bicarbonates constituent l'essentiel de l'alcalinité de l'eau. Ils peuvent provenir de la dissolution de formations carbonatées selon la réaction :



Les échantillons Hayet (Danone), Togi, Elgoléa, Guédila, Mouzaïa, Toudja et Sid Okba ne mentionnent pas sur leurs l'étiquetage la teneur des ions bicarbonates, ainsi que Ain Bougelez est faiblement bicarbonatée présente une teneur de  $17,513 \pm 0,05$  mg/L expérimentalement et mentionne un intervalle de  $<80$  mg/L sur son étiquetage.

Rappelons que L'Arrêté interministériel Algérien du **27 janvier 2015** ainsi que la Directive de la qualité d'eau potable **2011 OMS** ne précisent pas une teneur pour les ions bicarbonates présents dans l'eau de consommation humaine.

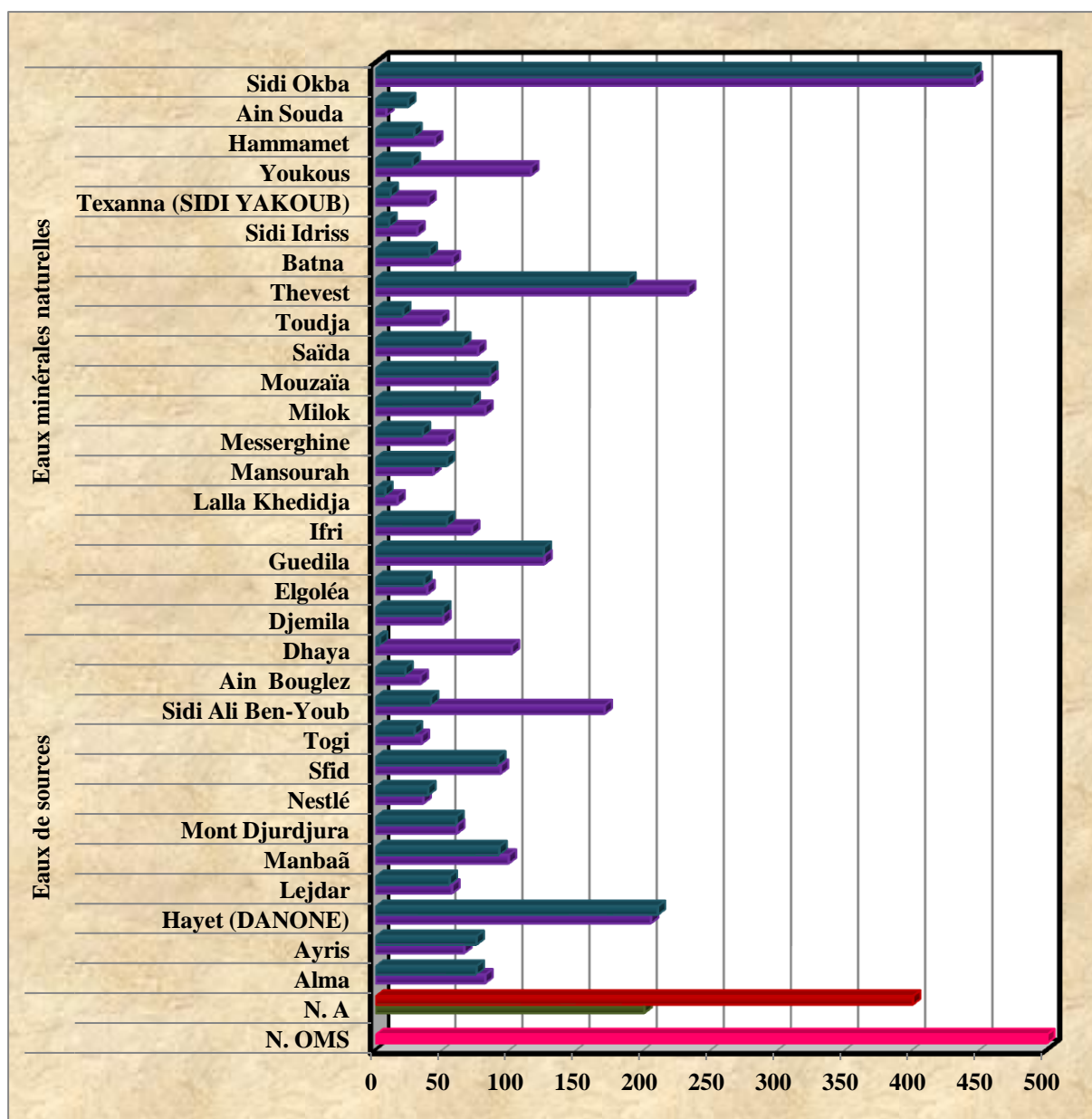


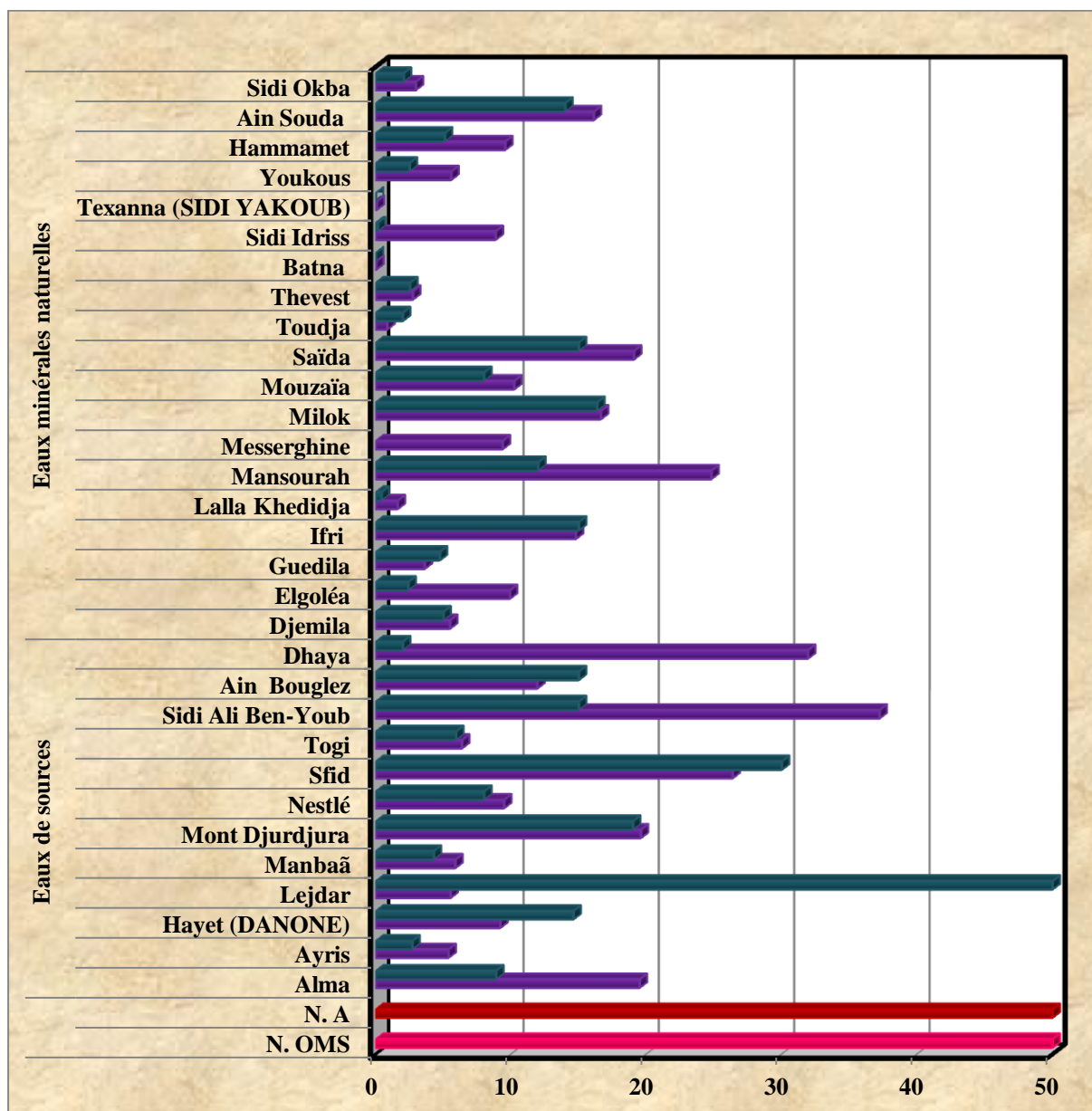
Figure III.11: Histogramme des teneurs en  $SO_4^{2-}$  des eaux embouteillées « eaux minérales naturelles et eaux de sources »

- N. A. min    ■ N. A. max    ■ N. OMS
- [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] étiqu mg/L
- [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] exp mg/L

Le soufre se combine à l’oxygène pour donner l’ion sulfate, celui ci existe a l’état naturel dans certains minéraux tel le gypse et la baryte. Sa présence dans des eaux phréatiques invoque une dissolution de gypse ou de pyrite.

D’après les résultats des échantillons analysés (Fig. III.11), les valeurs enregistrées restent inférieurs aux normes décrites 200-400 mg/L du (JORA 2015) et 500 mg/L (OMS 2011). Seule eau Sidi Okba présente une teneur supérieure à la valeur

maximale admissible Algérienne, ainsi que l'eau Sidi Ali Ben-Youb présente une différence entre ce qui a été trouvé expérimentalement et l'étiquetage.



**Figure III.12:** Histogramme des teneurs en NO<sub>3</sub><sup>-</sup> des eaux embouteillées « eaux minérales naturelles et eaux de sources »

- N. A. max    ■ N. OMS
- [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] étiqué mg/L
- [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] exp mg/L

Les nitrates (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) sont des ions naturels présents partout dans l'environnement.

D'après la réglementation algérienne (JORA, 2015) et la directive de la qualité d'eau potable (OMS, 2011), il est recommandé pour le cas des nitrates, une valeur maximale de 50 mg/L dans une eau destinée à la consommation humaine.

Les résultats de notre étude ont révélé que toutes les teneurs en nitrates dans les échantillons d'eau analysés sont dans les normes dans la mesure où les valeurs obtenues varient entre  $0,024 \pm 0,005$  mg/L Sidi Ali Ben-Youb et  $37,213 \pm 1,66$  mg/L Batna. De ce fait, les eaux étudiées ne sont pas sujette à un risque de pollution par les nitrates.

Il est important de signaler que l'eau Messerghine ne mentionne pas la teneur des ions nitrates, ainsi que Dhaya avec un intervalle de  $<3$  mg/L.

Les teneurs en nitrites sont  $< 0,001$  mg/L dans tous les échantillons analysés. La présence des Nitrites dans l'eau en quantité importante dégrade la qualité de l'eau et pourrait affecter la santé humaine. La toxicité liée au nitrite est très significative en raison de leur pouvoir oxydant.

Les résultats des teneurs en fluorures des échantillons sont rassemblés dans les figures suivantes :

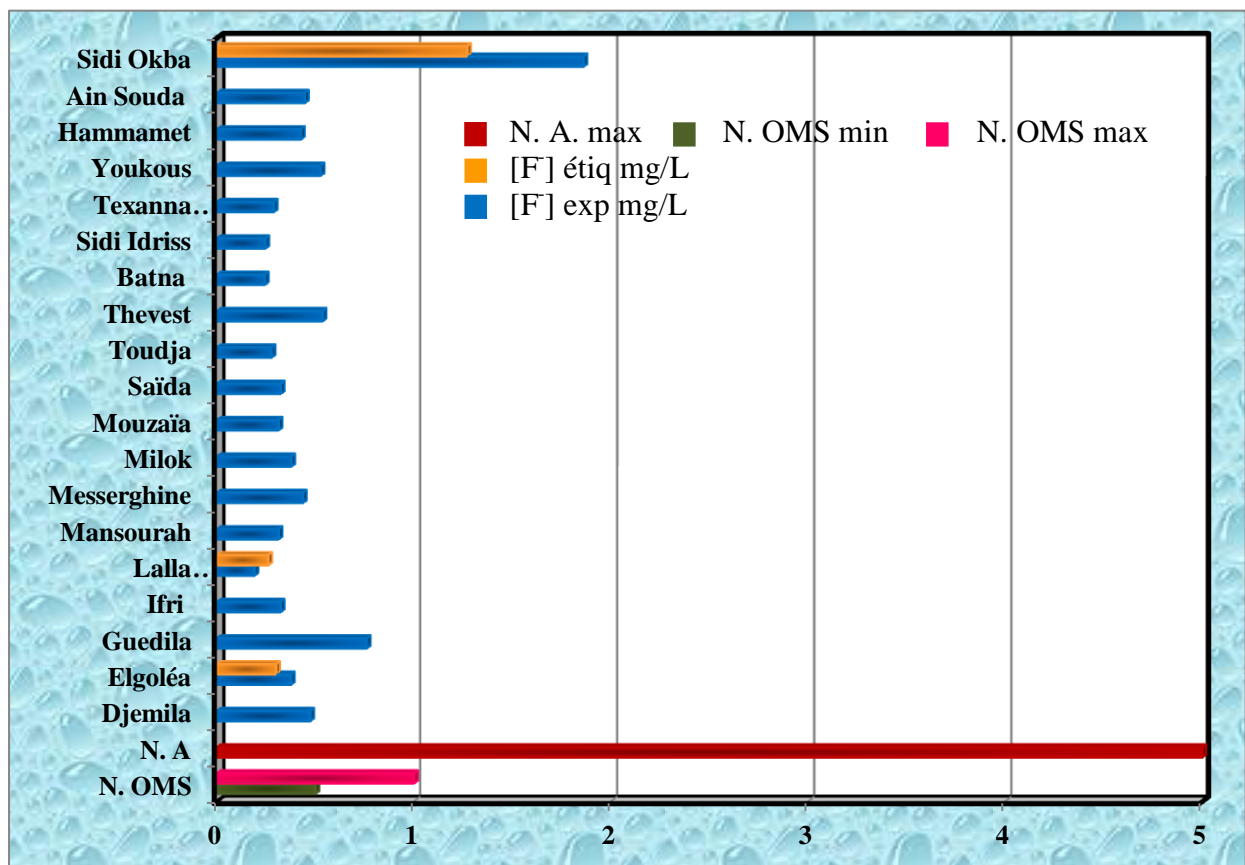
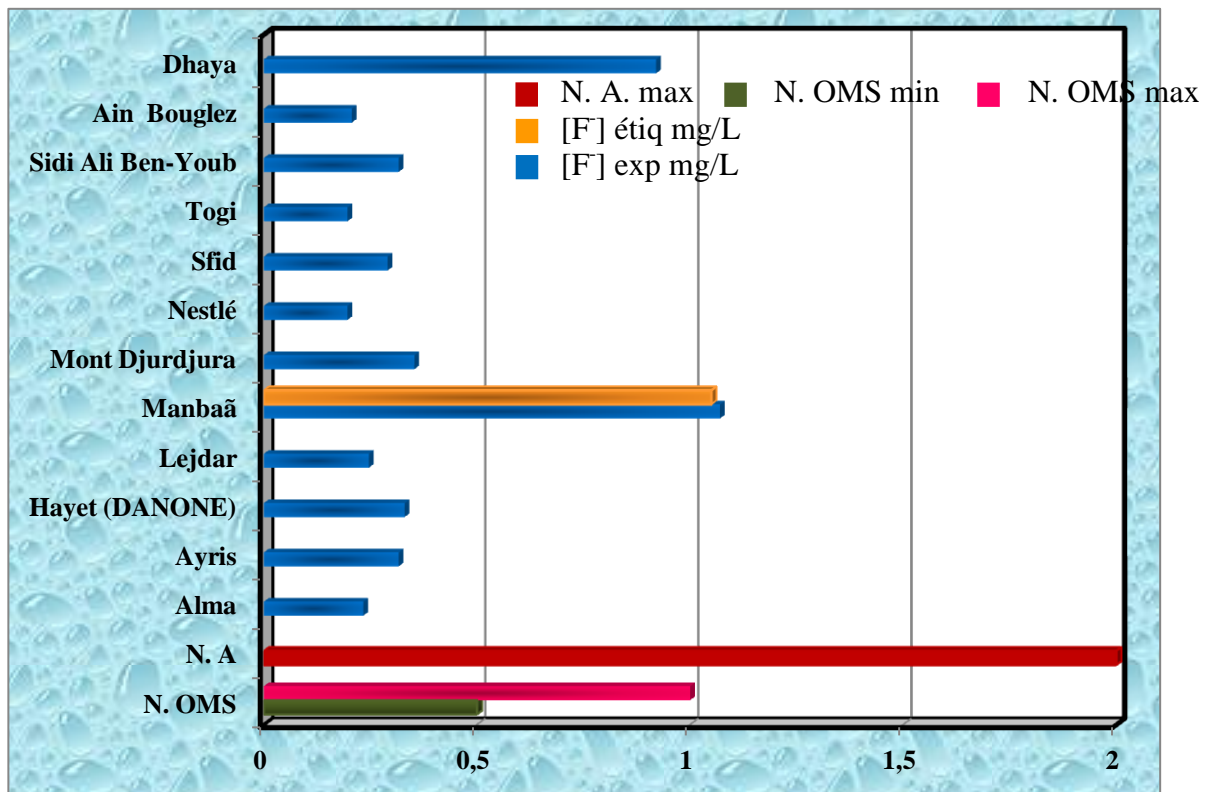


Figure III.13 : Histogramme des teneurs en F des eaux embouteillées (Eaux Minérales Naturelles).



**Figure III.14 :** Histogramme des teneurs en F<sup>-</sup> des eaux embouteillées  
(Eaux de Source).

Les résultats obtenus pour les 31 eaux embouteillées font apparaître que la concentration des ions fluorures varie dans un domaine de  $0,196 \pm 0,011$  à  $1,86 \pm 0,026$  mg/L (Voir ci-dessus).

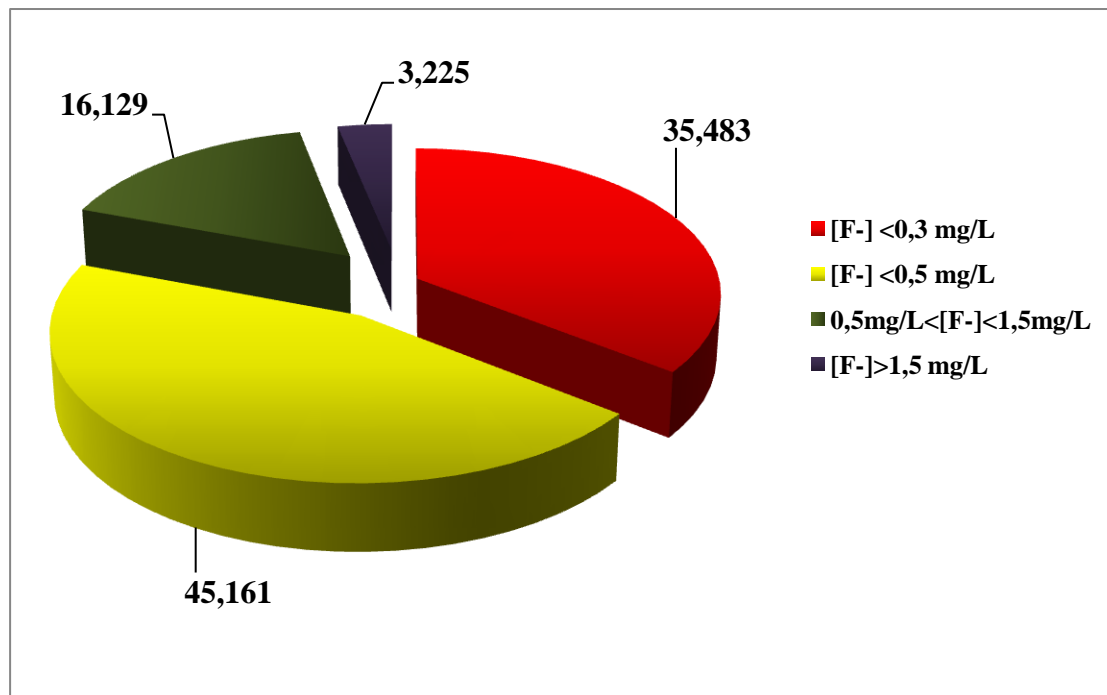
Selon les directives de l'OMS pour la qualité de l'eau potable [32], la limite supérieure de concentration en fluor est de 1,5 mg/L. Ce n'est pas une valeur fixe, mais il est destiné à être adapté aux conditions locales telles que le volume d'eau consommée et toutes les sources supplémentaires de fluorure dans l'alimentation.

Rappelons que selon l'OMS dans son directive de 2011 [28] sur la qualité de l'eau de boisson, la valeur guide des ions fluorures est de 0,5 à 1 mg/L est recommandé pour prévenir l'ingestion excessive de fluor et les caries dentaires. si la température est comprise entre 8 et 12°C. En revanche, pour une température comprise entre 25 et 30°C, seul 0,7 milligrammes par litre sont recommandés en accord avec celle établie par la Communauté Économique Européenne (CEE) de l'année 2001 [33] (Extrait du décret 1220, 2001). Or les normes Algériennes décrites pour les eaux minérales

naturelles (J.O /N°03 /2015) [23] fixent à 5 mg /L la concentration maximale admissible de fluorures et à 2 mg/L la concentration optimale pour les eaux de source.

Si le produit contient plus de 1 mg / L de fluorure, il doit apparaître sur l'étiquette: «Ce produit n'est pas adapté à la consommation régulière des nourrissons et des enfants de moins de sept ans».

- Au vu de nos résultats, 11 marques d'eaux/31 étudiées, ce qui correspond à un pourcentage de **35,48%** présentent des teneurs en fluorures < **0,3 mg/L**, quantité insuffisante de fluor augmentant le risque de la carie dentaire.
- **45,161%** des eaux embouteillées révèlent des concentrations en fluorures inférieur à 0,5 mg/L : dose prophylactique établie par le ministère de la santé et l'éducation nationale et n'assurent pas au consommateur la dose adéquate de fluorures pour une meilleure santé bucco dentaire.
- Seulement **16,12 %** des eaux embouteillées sont dans les normes avec un taux en fluorures : **0,5 < [F<sup>-</sup>] < 1,5 mg/L**. Ces marques sont considérées comme source importante de fluor pour les jeunes enfants.
- Il est important de signaler que uniquement un pourcentage de **3,226 %** qui correspond à un seul échantillon qui possède une concentration de **1,86 mg/L** de F<sup>-</sup> qui dépasse les normes décrites par **JORA 2015** et **OMS 2011**. Cette marque est considérée comme une eau riche en fluorures et déconseillée pour les jeunes enfants.



**Figure III.15:** Histogramme de la répartition des eaux selon la teneur en Fluor

✚ Il est important de signaler que sur les 31 marques d'eaux embouteillées, seulement 4 mentionnent le taux du fluor sur l'étiquette bien que l'Ordonnance N° 14 du 1<sup>er</sup> Janvier 1977 [2], du ministère de la santé (Résolution 25/76) prévoit que l'étiquetage doit indiquer le contenu de l'échantillon en fluorures afin de s'assurer de ses bénéfices dans la prévention de la carie sans courir le risque de la fluorose dentaire ou squelettique [32,34,35].

De ce fait, concernant ce paramètre discuté, la qualité des eaux contrôlées au niveau de la zone d'étude est relativement bonne à l'exception de l'échantillon Sidi Okba qui est une eau riche en Fluor.

### III.5. Classification hydro-chimique des eaux (Diagramme de Piper)

Un diagramme de Piper est une représentation graphique de la teneur chimique des échantillons d'eau. Les cations et les anions sont présentés sur les graphes ternaires distinctes, qui sont ensuite projetées sur un graphique de diamant, (Figs. III.16.a et III.16.b). Lorsque les concentrations sont évaluées, Il y a trois grands groupes: l'eau alcalino-terreux, l'eau alcalino-terreux avec concentration alcaline élevée, et l'eau alcaline.

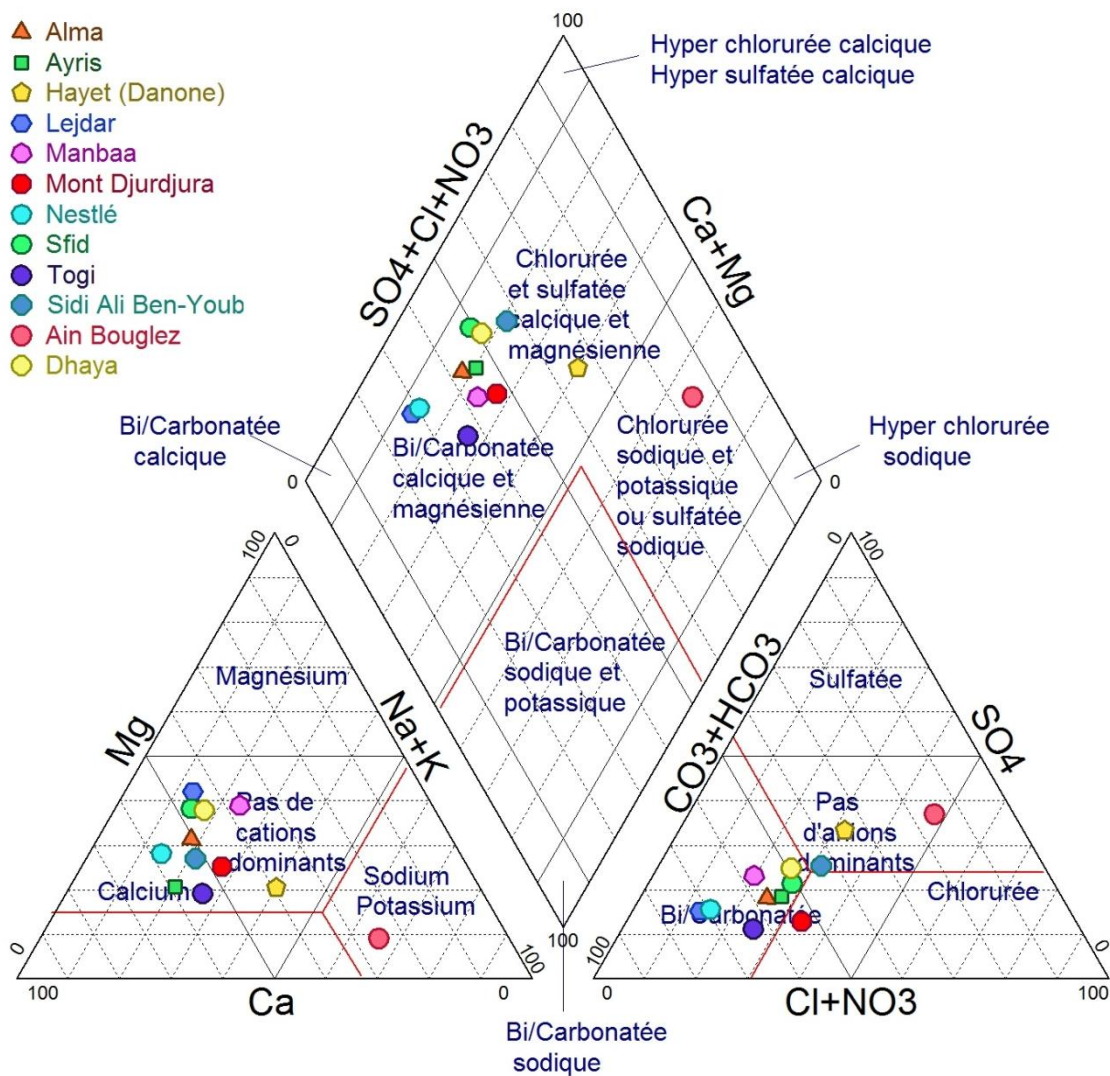


Figure III.16.a : Diagramme de Piper d'eaux de sources embouteillées

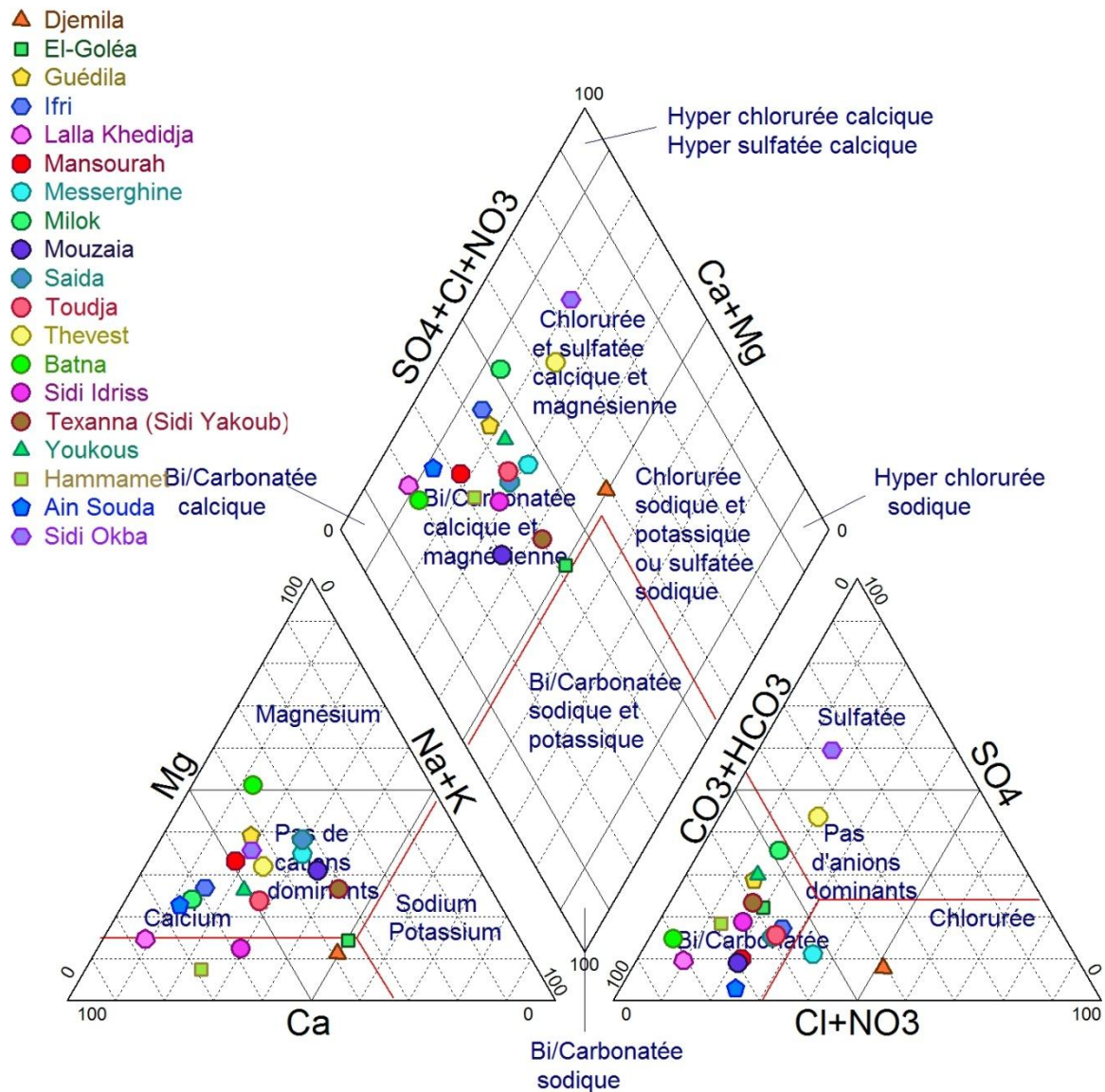


Figure III.16.b: Diagramme de Piper d’eaux minérales naturelles embouteillées

La représentation des résultats d’analyses physico-chimiques par le diagramme de Piper, montre une variabilité du faciès chimique des eaux (eaux minérales naturelles et eaux de sources). Ces derniers sont identifiés en quatre catégories d’eau :

- La première catégorie de (67,741 %) d’échantillons qui sont relativement riche en bicarbonates de calcium-magnésium provenant probablement des aquifères calcaires.
- 12,903 % représentent les eaux riches en chlorure de calcium-magnésium.
- 3,226 % correspond à l’échantillon Ain Bouglez riche en chlorure de sodium-potassium et trace de sulfate.

- En fin (16,130 %) d'eaux minérales naturelles et d'eaux de source avec des compositions chimiques mixtes riches en calcium, magnésium, sodium, potassium, bicarbonate et du sulfate.

La classification hydrochimique des eaux minérales échantillonnées à l'aide du diagramme de Piper, a montré qu'une grande partie des eaux sont du type bicarbonatés calciques plus ou moins magnésiques.

### III.6. Classification des eaux minérales Algériennes

#### III.6.1. Classification en fonction de la minéralisation

**Tableau III.4.a:** Classification des eaux minérales en Algérie en fonction de la minéralisation.

<i>Classes d'eaux</i>	<i>Eaux</i>	<i>%</i>
➤ <i>Eaux faiblement minéralisées</i> <i>Résidu sec ≤ 50 mg/L</i>	-	-
➤ <i>Eaux oligo-minérales</i> <i>50 mg/L &lt; Résidu sec ≤ 500 mg/L</i>	Ifri, Lalla Khedidja, Mansourah, El-Goléa, Guédila, Milok, Toudja, Batna, Sidi Idriss, Texanna, Youkous, Hammamet, Ain Souda, Togi, Nestlé, Alma, Lejdar, Ayris, Ain Bouglez, Dhaya.	64,516
➤ <i>Eaux modérément minéralisées</i> <i>500mg/L &lt; Résidu sec ≤ 1500mg/L</i>	Messerghine, Sidi Ali Ben-Youb, Sfid, Mouzaia, Djemila, Saida, Thevest, Sidi Okba, Mont Djurdjura, Hayet (Danone), Manbaa.	35,484
➤ <i>Eaux riche en sels minéraux.</i> <i>Résidu sec &gt;1500 mg/L</i>	-	-

Il ressort du tableau ci-dessus que, la majorité des échantillons soient (64,516 %) sont de type oligo-minérales ; alors que le reste des eaux (35,484 %) sont modérément minéralisées.

La composition chimique des eaux minérales dépend de la nature de la roche encaissante, de la température où s'effectuent les échanges entre l'eau, la roche et le temps de contact.

L'intérêt primordial que nous avons porté sur l'étude de l'incidence des eaux embouteillées sur le processus de dissolution d'hydroxyapatite : principal constituant d'émail dentaire exige la détermination de ces caractéristiques physico-chimiques. Pour cela, nous avons effectué des analyses physico-chimiques des 31 échantillons d'eaux embouteillées de différentes régions du territoire Algérien: 19 eaux minérales naturelles et 12 eaux de source.

## III.6.2. Classification en fonction de la composition ionique

Tableau III.4.b: Classification des eaux minérales en Algérie en fonction de la composition ionique.

Catégories d'eaux	Eaux	%
➤ Eaux calciques : Teneur en calcium > 150 mg/L	-	-
➤ Eaux sulfatées : Teneur en sulfates > 200 mg/L	Hayet (Danone), Thevest, Sidi Okba.	9,677
➤ Eaux magnésiennes: Teneur en magnésium > 50 mg/L	Mouzaïa, Saida, Batna, Sidi Okba.	12,309
➤ Eaux bicarbonatées: Teneur en bicarbonates > 600 mg/L	Mouzaïa.	3,226
➤ Eaux pauvres en sodium: Teneur en sodium < 20 mg/L	Nestlé, Lalla Khedidja, Milok, Ain Souda.	12,309
➤ Eaux chlorurées: Teneur en chlorures > 200 mg/L	Djemila.	3,266
➤ Eaux fluorées. Teneur en fluor > 1 mg/L	Manbaa, Sidi Okba	6,451

Le tableau III.4.b indique notamment que seules les eaux Sidi Okba et Mouzaïa jouaient de propriétés diversifiées. Elles sont à la fois (sulfatée, magnésienne) et (magnésienne, bicarbonatée) respectivement. On trouve ainsi, des eaux minérales de l'Algérie (12,309 %) sont des eaux pauvres en sodium comme les eaux de Nestlé, de Lalla Khedidja, de Milok, de Ain Souda et des eaux magnésiennes telles que Mouzaïa, Saida, Batna et Sidi Okba. On note aussi, que pour l'ensemble des eaux minérales en Algérie, la concentration de fluorure analysée et celle portée sur l'étiquetage des échantillons ne dépasse pas dans les cas extrêmes la valeur de 1,5 mg/L (*OMS 2011*) ; à l'exception de l'échantillon de Sidi Okba qui a une teneur de 1,86 mg/L de F<sup>-</sup>.

La réglementation algérienne (*janvier 2015*), impose aux producteurs l'obligation de porter, sur l'étiquetage des produits, la mention de l'inconvénance pour l'alimentation des bébés et la consommation régulière des jeunes enfants [32]. Sachant que la teneur autorisée pour les eaux de source et les eaux minérales naturelles embouteillées est de 2-5 mg/L.

**NB:** des eaux bicarbonatées sont parfois carbogazeuses le cas d'échantillon de Mouzaïa

## III.6.3. Matrice de corrélation

## III.6.3.a. Matrice de corrélation des résultats expérimentaux

Tableau III.5.a: Matrice de corrélation des paramètres physico-chimiques (Résultats expérimentaux)

Paramètres	<i>pH</i>	<i>C.E</i>	<i>R.S</i>	<i>Ca</i> <sup>2+</sup>	<i>Mg</i> <sup>2+</sup>	<i>•F</i>	<i>Na</i> <sup>+</sup>	<i>K</i> <sup>+</sup>	<i>HCO</i> <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<i>Cl</i>	<i>NO</i> <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<i>SO</i> <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	<i>F</i> <sup>-</sup>
<i>pH</i>	<b>1,00</b>	-0,5130	-0,3067	-0,2925	-0,2708	-0,3093	-0,3723	0,0721	-0,4303	-0,4855	-0,3707	0,1702	0,2998
<i>C.E</i>		<b>1,00</b>	<b>0,7998</b>	<b>0,7984</b>	<b>0,6882</b>	<b>0,8134</b>	<b>0,8167</b>	0,2718	<b>0,8331</b>	<b>0,8408</b>	0,2410	0,2594	0,0231
<i>R.S</i>			<b>1,00</b>	<b>0,8850</b>	<b>0,8063</b>	<b>0,9225</b>	<b>0,6909</b>	0,3514	<b>0,6186</b>	<b>0,7486</b>	0,2142	<b>0,7094</b>	0,4596
<i>Ca</i> <sup>2+</sup>				<b>1,00</b>	<b>0,67682</b>	<b>0,9137</b>	<b>0,5766</b>	0,2040	<b>0,6621</b>	<b>0,6797</b>	0,3216	<b>0,5828</b>	0,3478
<i>Mg</i> <sup>2+</sup>					<b>1,00</b>	<b>0,9175</b>	0,4677	0,3727	<b>0,7679</b>	0,4189	0,1596	<b>0,5581</b>	0,4417
<i>•F</i>						<b>1,00</b>	<b>0,5701</b>	0,3147	<b>0,7837</b>	<b>0,599</b>	0,2623	<b>0,6194</b>	0,4277
<i>Na</i> <sup>+</sup>							<b>1,00</b>	0,3157	<b>0,6122</b>	<b>0,8737</b>	-0,0211	0,2821	0,1330
<i>K</i> <sup>+</sup>								<b>1,00</b>	0,1792	0,2980	-0,0684	0,3835	0,3717
<i>HCO</i> <sub>3</sub> <sup>-</sup>									<b>1,00</b>	0,5063	0,1456	0,0931	0,0086
<i>Cl</i>										<b>1,00</b>	0,21387	0,27142	0,1127
<i>NO</i> <sub>3</sub> <sup>-</sup>											<b>1,00</b>	-0,03292	-0,0846
<i>SO</i> <sub>4</sub> <sup>2-</sup>												<b>1,00</b>	<b>0,7575</b>
<i>F</i> <sup>-</sup>													<b>1,00</b>

Les résultats de l'Analyse en éléments principales sont présentés sous forme de tableaux. La liaison existante entre toutes les variables prises deux à deux et les coefficients de corrélation entre ces différentes variables ont été donnés par la matrice de corrélation (Tab. **III.5**). Le Tableau ci-dessus montre que la conductivité électrique (C.E) est fortement corrélée avec les éléments suivant:  $\text{Ca}^{2+}$  (0,78);  $\text{Mg}^{2+}$  (0,69); °F (0,81);  $\text{HCO}_3^-$  (0,83);  $\text{Na}^+$  (0,81) et  $\text{Cl}^-$  (0,84). Le résidu sec présente une forte corrélation avec la dureté (0,92).

La dureté de l'eau est un indicateur du niveau de calcaire dans l'eau notamment le  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ . Le  $\text{SO}_4^{2-}$  est corrélé avec le R.S (0,71) et à un degré moindre avec  $\text{Ca}^{2+}$  (0,58) ;  $\text{Mg}^{2+}$  (0,55) et °F (0,61). Les ions  $\text{F}^-$  sont corrélés avec  $\text{SO}_4^{2-}$  (0,75) et un degré de corrélation négligeable avec les autres paramètres. Le  $\text{HCO}_3^-$  présente une bonne corrélation avec la dureté (0,78) et à un degré moindre avec le  $\text{Na}^+$  (0,61). Enfin, les  $\text{Cl}^-$  sont fortement liés aux  $\text{Na}^+$  (0,87). La teneur en  $\text{Na}^+$  devrait équilibrer la teneur en  $\text{Cl}^-$ , le déficit en  $\text{Na}^+$  est expliqué par le phénomène d'échange de base ionique entre l'eau et l'aquifère.

La matrice de corrélation (Tab. **III.5**), indique que les paramètres chimiques influençant la minéralisation des eaux embouteillées sont les bicarbonates, le sodium, les sulfates, la dureté (liée à la présence du calcium et du magnésium) et les chlorures.

Les eaux minérales embouteillées sont caractérisées par leur pureté originelle et leur stabilité physicochimique mais elles peuvent être exposées lors du processus d'embouteillage à des risques susceptibles de dégrader sa qualité originelle d'où la nécessité de surveiller leur qualité. C'est dans ce sens que s'inscrit notre étude qui porte sur le marché des eaux minérales commercialisées en Algérie. L'objectif est de contrôler la qualité physicochimique de l'eau par une vérification de la stabilité des éléments minéraux lors du stockage et de la conformité de l'étiquette avec la composition réelle de l'eau minérale.

III.6.3.b. Matrice de corrélation entre les résultats expérimentaux et les valeurs d'étiquettes

Tableau III.5.b: Matrice de corrélation des paramètres physico-chimiques (résultats expérimentaux et valeurs d'étiquettes)

Valeurs d'étiquettes	Résultats expérimentaux														
	Paramètres	pH	C.E ( $\chi$ )	R.S	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	•F	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	F	
	pH	0,42095													
	C.E ( $\chi$ )														
	R.S			0,90142											
	Ca <sup>2+</sup>				0,86118										
	Mg <sup>2+</sup>					0,91208									
	•F														
	Na <sup>+</sup>							0,92642							
	K <sup>+</sup>								0,61885						
	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>									0,93425					
	Cl										0,9475				
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>											0,35928			
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>												0,92623			
F													0,96261		

### III.7. Discussion générale

Nous avons procédé à la comparaison des concentrations des différents paramètres indiqués sur l'étiquette des eaux minérales naturelles et eaux de sources à nos valeurs expérimentales.

Le pH mesuré pour tous les eaux minérales restent plus ou moins neutre, dont les valeurs varient entre 6,91 et 8,35. Dans certaines régions, nous remarquons que leur pH change du neutre au basique où le taux de Bicarbonate reste impliqué dans la variation de ce dernier telles que les eaux de: Milok, Toudja, El-Goléa et Hammamet.

La concentration du  $\text{Ca}^{2+}$  déterminée dans notre laboratoire, a montré que les valeurs trouvées, rentrent dans la valeur guide Algérienne (**JORA 2015**). Les teneurs trouvées restent en concordance avec ceux de l'étiquette. Nous notons que les eaux de Hayet (Danone), Lejdar, Ifri, Mouzaia, Sidi Idriss et Sidi Okba, dont leurs taux en calcium restent très différents aux valeurs données par l'étiquetage, soit une valeur d'erreur de 10 à 25 %. Nous avons observé une eau très calcique de Sidi Ali Ben-Youb, soit une concentration de  $146,36 \pm 0,35$  mg/L, qui n'a pas été mentionné sur l'étiquette (73 mg/L).

Les concentrations déterminées en ion  $\text{K}^+$ , montrent des valeurs, qui ne sont pas en concordance avec ceux de l'étiquette, nous citons les eaux de: Thevest, Manbaã, Ain Bouglez, Dhaya, Guédila et Ain Souda. Les analyses expérimentales déterminées par notre laboratoire, ont montré des valeurs de 2 à 4 fois plus élevées. Les mêmes remarques qui restent plus ou moins importantes s'appliquent aux eaux tels que : Mont Djurdjura, Youkous, Sfid et Messerghine.

Les taux en nitrates dans la plus part des eaux embouteillées restent souvent plus différentes par rapport à celles indiqués sur les étiquettes. Les concentrations les plus élevées trouvées par expérimentation est celles de Sidi Ali Ben-Youb, Dhaya et Sfid, soient  $37,213 \pm 1,66$  mg/L,  $31,929 \pm 2,35$  mg/L et  $26,356 \pm 0,02$  mg/L respectivement.

La corrélation entre chaque paramètre étudié montre que les concentrations du :  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  restent des valeurs proches de l'étiquetage.

En conclusion, nous notons que la forte corrélation des teneurs en fluorures observées entre les valeurs expérimentales et étiquettes à été déterminée pour uniquement quatre échantillons, à savoir Manbañ, El Goléa, Lala Khedidja et Sidi Okba. 87,10 % des eaux embouteillées ne mentionnent pas la valeur de  $[F^-]$ , ce qui est contraire à la réglementation (Arrêté du 14 mars **2007** relatif aux critères de qualité des eaux conditionnées, aux traitements et mentions d'étiquetage particuliers des eaux minérales), qui exige que la teneur en Fluorure doit apparaitre sur l'étiquette avec la mention « ne convient pas aux nourrissons et aux enfants de moins de 7 ans pour une consommation régulière » dans le cas ou  $[F^-] \geq 1$  mg/L, afin de prévenir la fluorose dentaire et squelettique.

### Références bibliographiques

- [1] C. Ferrier, *Bottled water: understanding a social phenomenon, Discussion Paper commissioned by the WWF.*, (2000) p. 6-8.
- [2] I. Ramires, R. H. da Costa Grec, L. Cattan, P. Gomes de Moura, J. R. Pereira Lauris et M. Afonso Rabelo Buzalaf, Evaluation of the fluoride concentration and consumption of mineral water. *Rev. Saúde Pública.*, 2004, vol. 38(3). Brasil.
- [3] Rapport de presse, A. Ferrah. Industrie de l'eau embouteillée en Algérie: Brève revue. 10/26/2013 (DZ-AGRO INNOVATION) Horizon 2020. Consulté le 24/11/2016
- [4] Rapport de presse, Algeria News, *Eaux minérales et eaux de source, Actualités internationales de la liste vend.* 12- Sam. 13 janvier (2007) p. 5 Algérie. Consulté le 20/08/2009
- [5] (JORA, 2004). Chapitre de la définition et du classement des eaux minérales naturelles et des eaux de source. *Journal Officiel de la République Algérienne* N° 45. Article 2, section 3. Du 18 juillet (2004) p. 9-16
- [6] V. Foulon. Natural mineral waters: What are their specificities?. *Cahier de nutrition et de diététique*, 2015, vol. 50, p. 530-537.
- [7] ALBERT. Arrêté royal concernant les eaux minérales naturelles et les eaux de sources du 08/02/1999. Modifié par l'AR 15/12/2003 (erratum) - MB 09/06/2004. Bruxelles.
- [8] L. Petracchia, G. Liberati, S. G. Masciullo, M. Grassi et A. Fraioli. Water, mineral waters and health. *Clinical Nutrition.*, 2006, vol. 25, p. 377-385. Review
- [9] J. Hubert, C. Hubert, P. Jungers, M. Daudon et P. Hartemann. Eaux de boisson et lithiase calcique urinaire idiopathique. Quelles eaux de boisson et quelle cure de diurèse?. *Progrès en Urologie.*, 2002, vol. 12, p. 692-699.
- [10] *Journal officiel* N°51 du 20 août (2000) : Arrêté ministériel concernant les eaux de boisson pré-emballées, eaux minérales et eaux de source.
- [11] Règlement (UE) N° 432/2012 de la commission du 16 mai 2012 établissant une liste des allégations de santé autorisées portant sur les denrées alimentaires, autres que celles faisant référence à la réduction du risque de maladie ainsi qu'au développement et à la santé infantiles. *Journal officiel de l'union Européenne*.

- [12] Règlement (CE) N° 1924/2006 du parlement Européen et du conseil du 20 décembre 2006 concernant les allégations nutritionnelles et de santé portant sur les denrées alimentaires. Journal officiel de l'union Européenne 30/12/2006.
- [13] A. Zerrouki. Contribution : Les eaux embouteillées en Algérie Les leçons d'une approche comparative. Le soir d'Algérie Septembre 2013. Consulté le 20/09/2015
- [14] Boisson sans alcool (2014). L'eau minérale en Algérie [http://www.boisson-sans-alcool.com/marques\\_eau-algerie.html](http://www.boisson-sans-alcool.com/marques_eau-algerie.html). Consulté le 20/09/2015
- [15] Règlement (UE) N° 1169/2011 du parlement Européen et du conseil du 25 octobre 2011 concernant l'information des consommations sur les denrées alimentaires. Consulté le 20/09/2015
- [16] Directive 2000/13/CEE relative à l'étiquetage des denrées alimentaires. Consulté le 15/02/2010
- [17] DL 12/12/1992, n. 542. *Valutazione delle caratteristiche delle acque minerali naturali*. Ministero della Sanita. (GU, Série Générale, 12/01/1993, n. 8).
- [18] DL 25/01/1992, n. 105. *Commercializzazione delle acque naturali*. (GU, Série Générale, 17/02/1992, n. 39).
- [19] V. Naddeo, T. Zarra et V. Belgiorno. A comparative approach to the variation of natural elements in Italian bottled waters according to the national and international standard limits. *Journal of Food Composition and Analysis.*, 2008, vol. 21, p. 505– 514.
- [20] Arrêté du 14 mars 2007 relatif aux critères de qualité des eaux conditionnées, aux traitements et mentions d'étiquetage particuliers des eaux minérales naturelles et de source conditionnées ainsi que de l'eau minérale naturelle distribuée en buvette publique. Consulté le 22/10/2013
- [21] K. Mohammed et A. Abdenour (Juin 2013). La filière boissons en Algérie. Synthèse, (PME II), Alger. Consulté le 09/05/2016
- [22] M. Allal, *L'éco n°101* (2014). L'eau embouteillée « TROP PLATE ». Bimensuel de l'économie et de la finance. Contrôle algérien de la qualité et de l'emballage, Alger. Consulté le 09/05/2016
- [23] (JORA, 2015). Caractéristiques de qualité des eaux minérales naturelles et des eaux de source. *Journal Officiel de la République Algérienne* N° 03. Du 27 janvier (2015) p. 25-28.

- [24] Norme ISO 5667 (Mars 2007): Guide général pour l'établissement des programmes d'échantillonnage et sur les techniques d'échantillonnage.
- [25] J. Rodier. L'analyse de l'eau: Eaux naturelles, Eaux résiduaires, Eaux de mer, 9e éd. Paris : DUNOD, 2009.
- [26] A. Douglas Skoog, F. James Holler et A. Timothy Niemon. Principes d'analyse instrumentale, 5<sup>e</sup> éd., De Boeck Université. (2003).
- [27] D. X. Wang, W. Shen, W. R. Cattrall, L. G. Nyberg, J. Liesegang. A study of the hydroxide ion interference on several fluoride ion-selective electrode membranes. November 1995.
- [28] World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality. Recommendations. 4<sup>th</sup> ed. Geneva: WHO; 2011.
- [29] M. Parizot. Contrôle de surveillance de la qualité des masses d'eau souterraine de la Guyane conformément à la Directive Cadre Européenne sur l'Eau : Saison sèche 2007. Rappoert final Février 2008.
- [30] M.L. Belghiti, A. Chahlaoui, D. Bengoumi et R. El Moustaine, Etude de la qualité physico-chimique et bactériologique des eaux souterraines de la nappe plio-quadernaire dans la région de Meknès (Maroc). *Larhyss Journal*, ISSN 1112-3680, n°(14), Juin 2013, p. 21-36
- [31] A. Ayouba Mahamane et B. Guel,. Caractérisations physico-chimiques des eaux souterraines de la localité de Yamtenga (Burkina Faso). *Int. J. Biol. Chem. Sci.*, 2015, Vol. 9(1), p. 517-533,
- [32] M.A. Buzalaf, C.A. Damante, L.M. Trevizani et J.M. Granjeiro. Risk of Fluorosis Associated With Infant Formulas Prepared With Bottled Water *J. Dent. Child (Chic.)*, 2004, vol. 71(2), p. 110-113.
- [33] A. Hazzab. Evolution de la législation de l'exploitation et de la production des eaux minérales naturelles et les eaux de sources en Algérie. *PhytoChem & BioSub Journal*, 2012, Vol. 6(1), p. 26-38
- [34] V. Ahiropoulos,. Fluoride content of bottled waters available in Northern Greece *Intl. J. Peadiatric Dentistry.*, 2006, vol. 16(2), p. 111-116.
- [35] Z. Bengharez, S. Farch, M. Bendahmane, H. Merine et M. Benyahia. Evaluation of fluoride bottled water and its incidence in fluoride endemic and non endemic areas. *e-SPEN Journal.*, 2012, vol. 7, p. e41-e45

*Chapitre IV*  
*Incidence des eaux*  
*embouteillées et*  
*simulation du fluide*  
*biologique sur la*  
*dissolution de*  
*l'hydroxyapatite dentaire*

---

## ***IV.1. Incidence des eaux embouteillées sur la dissolution d'hydroxyapatite.***

### ***IV.1. Introduction***

La dissolution des phosphates de calcium dans les solutions acides concentrées ou diluées a fait l'objet de plusieurs travaux de recherches [1,2], en raison de leur faible solubilité [3].

Dans ce travail nous nous sommes intéressés, en première étape de suivre la cinétique de dissolution de l'hydroxyapatite : principal constituant chimique de l'émail dentaire dans des conditions physiologiques similaires à celles de la cavité buccale ( $T^{\circ}= 37\text{ C}^{\circ}$  et  $\text{pH}= 5,2$ ), dans différents milieux, à savoir : un milieu de référence, synthétique constitué des solutions en  $\text{F}^{-}$  puis en présence des échantillons d'eaux embouteillées.

En deuxième étape, nous essayons d'évaluer l'effet inhibiteur des ions fluorures et d'étudier l'effet d'interférence des différents paramètres chimiques présents en solution avec les ions  $\text{F}^{-}$  sur le processus de dissolution de l'CaHAp.

En troisième lieu, consiste à réaliser in vitro l'effet de la variation du pH dans un dispositif microfluidique sur la dissolution de l'hydroxyapatite dans des conditions opératoires similaires à celles de la cavité buccale dans différents milieux, à savoir :

- ❖ un milieu de différents pH allant de 4,32 à 7,00.
- ❖ présence de la bactérie *Streptococcus Salivarius* dans un milieu nutritif avec et sans glucose.

#### ***IV.1.1. Procédures expérimentales***

##### ***IV.1.1.1. Etude cinétique de la dissolution de l'hydroxyapatite***

###### ***IV.1.1.1.a. Dispositif expérimental***

Le dispositif expérimental que nous avons adopté est le montage pH métrique. Celui-ci a été conçu dans le but de suivre le phénomène de dissolution d'hydroxyapatite dans un milieu acide.

Toutes nos cinétiques ont été réalisées dans les mêmes conditions, dans un dispositif adéquat afin d'assurer une bonne homogénéité des mesures (Fig. IV.1).

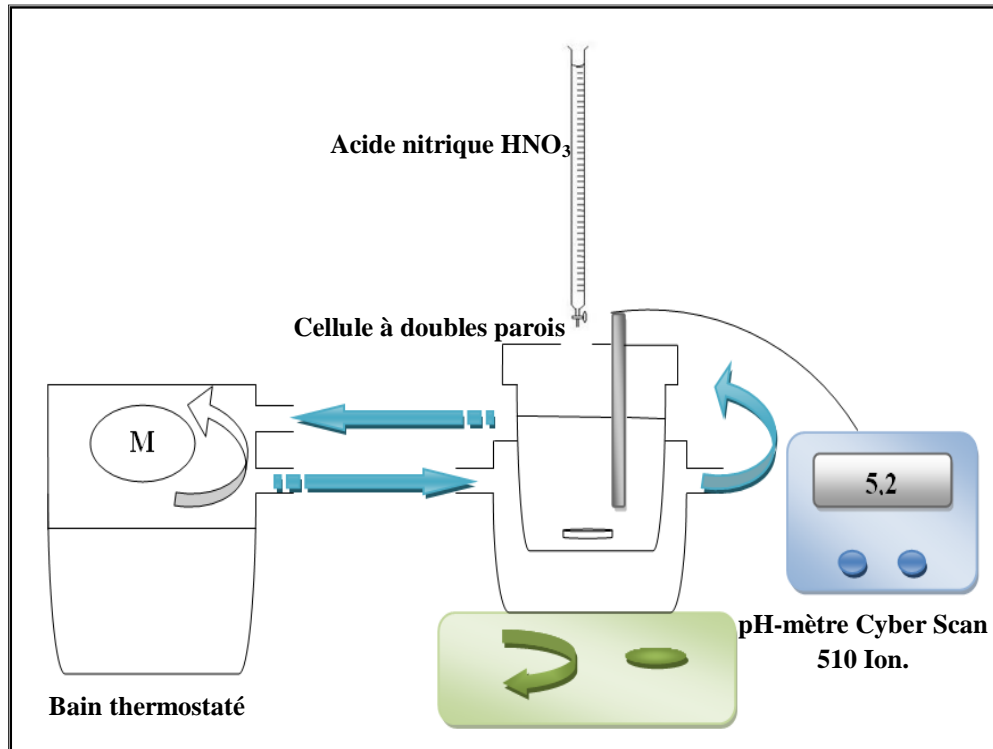


Figure IV.1 : Montage expérimental

#### IV.I.1.2.b. Conditions expérimentales

Pour notre étude, nous avons réalisé, in vitro un milieu buccal qui est caractérisé par une température  $37^{\circ}\text{C}$  et un  $\text{pH} = 5,2$ .

#### IV.I.1.3.c. Produits utilisés dans le protocole expérimental

- 1- L'Hydroxyapatite commerciale de formule :  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
- 2- Solutions de NaF à différentes concentrations en ions fluorures (0,1 ; 0,3; 0,5; 0,7 et 1,5 mg/L) pour pouvoir distinguer l'effet inhibiteur de ces ions
- 3- Milieux reconstitués proches des échantillons étudiés en présence de  $\text{F}^-$
- 4- Milieux synthétiques en présence  $\text{F}^-$  et d'autres éléments chimiques à différentes concentrations :
  - a. 0,1 ; 0,2 ; 0,02 ; 0,05 ; 0,025 mg/L de  $\text{Al}^{3+}$
  - b. 50, 100, 150 et 250 mg/L de  $\text{Cl}^-$
  - c. 50, 100, 150 et 250 mg/L de  $\text{SO}_4^{2-}$
  - d. 20, 150, 250 et 400 mg/L de  $\text{HCO}_3^-$
- 5- Solution d'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  à 0,01 N.

6- Les différents réactifs nécessaires à préparer les milieux proches des eaux étudiées:

- ✓  $\text{MgSO}_4$
- ✓  $\text{NaHCO}_3$
- ✓  $\text{KNO}_3$
- ✓  $\text{CaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$
- ✓  $\text{KCl}$
- ✓  $\text{AlCl}_3$ . Anhydre

#### ***IV.1.2. Mode opératoire***

Nos expériences sont réalisées dans une cellule hermétiquement fermée, reliée à un bain thermostaté à 37 C°, sous l'action d'une agitation magnétique contrôlée (500 r.p.m) et pH-mètre.

On introduit dans la cellule 20 mg d'hydroxyapatite (CaHAp) commerciale dans 50 mL du milieu d'étude, sous agitation magnétique pendant 15 minutes. Le pH du milieu est alors compris entre 6,8 et 7,8. Il est réajusté à 5,2 par addition d'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  0,01N et maintenu à cette valeur pendant 10 heures. Les cinétiques sont suivies en enregistrant le volume d'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  versé au cours du temps.

Ce protocole opératoire est repris à l'ensemble des cinétiques de dissolution de l'hydroxyapatite (CaHAp) dans les différents milieux étudiés:

- 1- L'eau distillée : milieu de référence
- 2- Des solutions de NaF à différentes concentrations en F<sup>-</sup> : 0,1 ; 0,3; 0,5; 0,7 et 1,5 mg/L)
- 3- Des échantillons d'eaux embouteillées
- 4- Des eaux reconstituées proches des échantillons étudiés dont la concentration en ions fluorures est nulle.
- 5- Des solutions à différentes concentrations en  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{HCO}_3^-$ .
- 6- Mélange réactionnel en présence des éléments concurrents avec l'ion fluorure à différentes concentrations

### ***IV.1.3. Techniques de caractérisation***

#### ***IV.1.3.1. Spectrométrie Infrarouge par Transformée de Fourier en mode Réflexion Totale Atténuée (IRTF-ATR) « Univ. LAVAL Québec »***

La spectroscopie FTIR a été utilisée avec l'accessoire ATR diamant (Golden-Gate). Les spectres ont été enregistrés avec un spectromètre infrarouge Magna-850 (Thermo Nicolet, Madison, WI) à transformée de Fourier munit d'un détecteur MCT (mercure de tellure-cadmium) refroidit à l'azote liquide ainsi qu'une lame séparatrice en bromure de potassium. Nous avons utilisé un accessoire ATR diamant « le Golden-Gate™ » (Specac Ltd., London, U.K.). Le logiciel qui contrôle le spectromètre est OMNIC (Thermo-Electron, Madison, WI). Les spectres étaient enregistrés à une résolution de 4 cm<sup>-1</sup> et comptent l'accumulation de 128 interféro-grammes.

#### ***IV.1.3.2. Microscope électronique à balayage (MEB) « USTO-HB Alger »***

La Microscopie Electronique à Balayage (JSM-6610LA JEOL Series) est fondée sur les interactions électrons-matière. Elle permet l'obtention d'images de hautes résolutions de la surface de notre échantillon avec des profondeurs de champs supérieures à la microscopie optique.

##### **❖ *Principe de fonctionnement***

Les principaux éléments composant un Microscope Electronique à Balayage sont : une source d'électrons (canon) et un dispositif de haute tension, une colonne maintenue sous un vide secondaire, un ensemble de lentilles électroniques permettant l'obtention d'un fin faisceau, une platine permettant d'installer les échantillons, un détecteur d'électrons couplé à un amplificateur de signal et enfin un système de visualisation des images.

#### ***IV.1.3.3. Microscope optique à lumière blanche « Univ. LAVAL Québec »***

Dans ce projet, les micrographies optiques de revêtement ont été acquises à l'aide d'un microscope optique inversé (Olympus IX73, MA, USA) avec éclairage sur fond clair. Les tests d'adhésion de dépôt ont été enregistrés à grossissement 2x (ouvertures numériques 0,06) alors que les images à haute résolution de dépôt ont été

acquises à 100x de grossissement (ouverture numérique de 0,9). Les images ont été recueillies au moyen d'une caméra CCD monochrome non refroidie (Lumenera Infinity 3-1, Ottawa, Canada), avec un gain de 10 fois et temps d'exposition de 25 ms.

#### ***IV.1.3.4. Diffraction des rayons X (DRX) « Univ. LAVAL Québec »***

Le principe d'équipement de Bruker (SMART APEX II) consiste à irradier un échantillon par un faisceau monochromatique de rayons X de sorte que les différentes phases cristallines diffractent à différents angles de rotation. Les conditions imposées lors de la diffraction sont en relation avec la nature des matériaux. Grâce à cette technique nous obtenons différentes informations sur l'identification et la pureté des différents minéraux cristallisés.

La détermination des angles  $2\theta$  permet de trouver les distances entre les différents plans réticulaires et, ainsi, déduire les phases minérales présentes par comparaison aux fiches ASTM (American Society for Testing Materials) du journal JCPDS (journal of compounds powder diffraction society), déjà établies pour les différents minéraux. Les rayons X de longueur d'onde  $\lambda$  peuvent se réfléchir sur les plans réticulaires déterminés par la loi de Bragg suivant un angle  $\theta$  :

$$2d \sin \theta = k \cdot \lambda$$

Avec  $\lambda$  : longueur d'onde de la radiation utilisée

$d$  : distance interréticulaire entre les plans hkl

$k$  = ordre de diffraction, = 1 (un plan réticulaire).

L'intensité d'un pic correspond à la sommation du nombre de rayons diffractés et enregistrés numériquement en coups par seconde.

L'identification des phases minéralogiques a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre automatique (Bruker) utilisant la radiation monochromatique  $K\alpha$  du cuivre dont la longueur d'onde est  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ , avec une vitesse de balayage de  $1^\circ/\text{min}$  en explorant le domaine angulaire compris entre 5 et 60 degrés en  $\theta$ .

**IV.I.4. Résultats expérimentaux**

Avant de présenter nos propres résultats, il convient de signaler brièvement les travaux antérieurs rapportés dans la littérature concernant l'étude de la dissolution des apatites et les paramètres qui influent ce phénomène.

**IV.I.4.1. Cinétique de dissolution de l'hydroxyapatite**

De nombreux travaux ont été consacrés à la dissolution des apatites *biomédicales* notamment, pour comprendre les mécanismes de formation des caries dentaires et le comportement des tissus osseux. Le mécanisme de dissolution reste encore très discuté à l'heure actuelle.

Cependant tous s'accordent sur le fait que la dissolution des apatites passent obligatoirement par [4]:

- ✓ L'adsorption,
- ✓ La dissolution,
- ✓ Les réactions d'échange ionique.

D'autre part, les études dentaires réalisées dans le cadre de la prévention des caries, indiquent que le processus de dissolution de l'hydroxyapatite en présence des fluorures et chlorures se produit comme suit :

**IV.I.4.1.a. Phénomène d'adsorption****IV.I.4.1.b. Phénomène de dissolution****IV.I.4.1.c. Phénomène d'échange (OH/F<sup>-</sup>), (OH/Cl)**



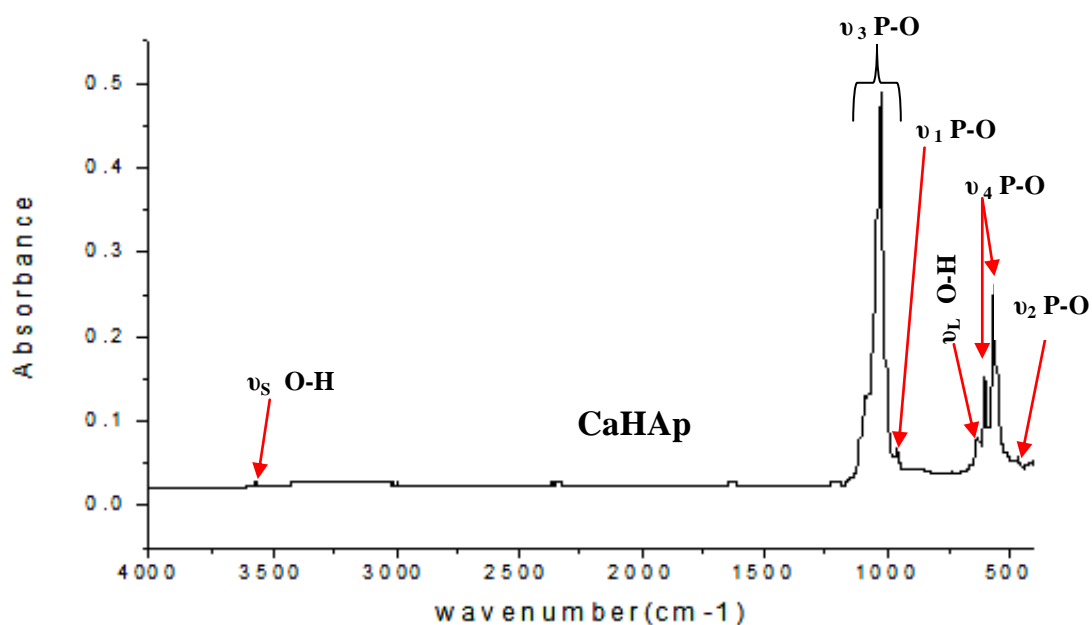
Un tel échange ( $\text{OH}/\text{F}^-$ ) et/ou ( $\text{OH}/\text{Cl}^-$ ) peuvent avoir lieu même à température ambiante [6,8].

#### IV.1.4.2. Caractérisation de l'hydroxyapatite synthétique

La poudre de hydroxyapatite synthétique a été caractérisée par microscopie électronique à balayage (MEB), diffraction des rayons X (DRX) et le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier en mode Réflexion Totale Atténuée (ATR-FTIR).

##### a. Examen par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode Réflexion Totale Atténuée (ATR-FTIR)

Les résultats du spectromètre ATR-FTIR ont été utilisés pour confirmer les groupes fonctionnels présents dans l'hydroxyapatite sont représentés comme suit :



**Figure IV.2:** Spectre ATR-FTIR de la poudre d'hydroxyapatite synthétique

**Tableau IV.1** : Position et attribution des bandes infrarouges de l'CaHAp synthétique

<i>Position et intensité des bandes (cm<sup>-1</sup>)</i>	<i>Attribution</i>
480 (f)	$\nu_2$ P-O
565 (m) 603 (m)	$\nu_4$ P-O
960 (f)	$\nu_1$ P-O
1035 (F) 1092 (F)	$\nu_3$ P-O
632 (m)	$\nu_L$ O-H
3573 (f)	$\nu_S$ O-H

F : forte intensité. f : faible intensité. m : moyenne intensité

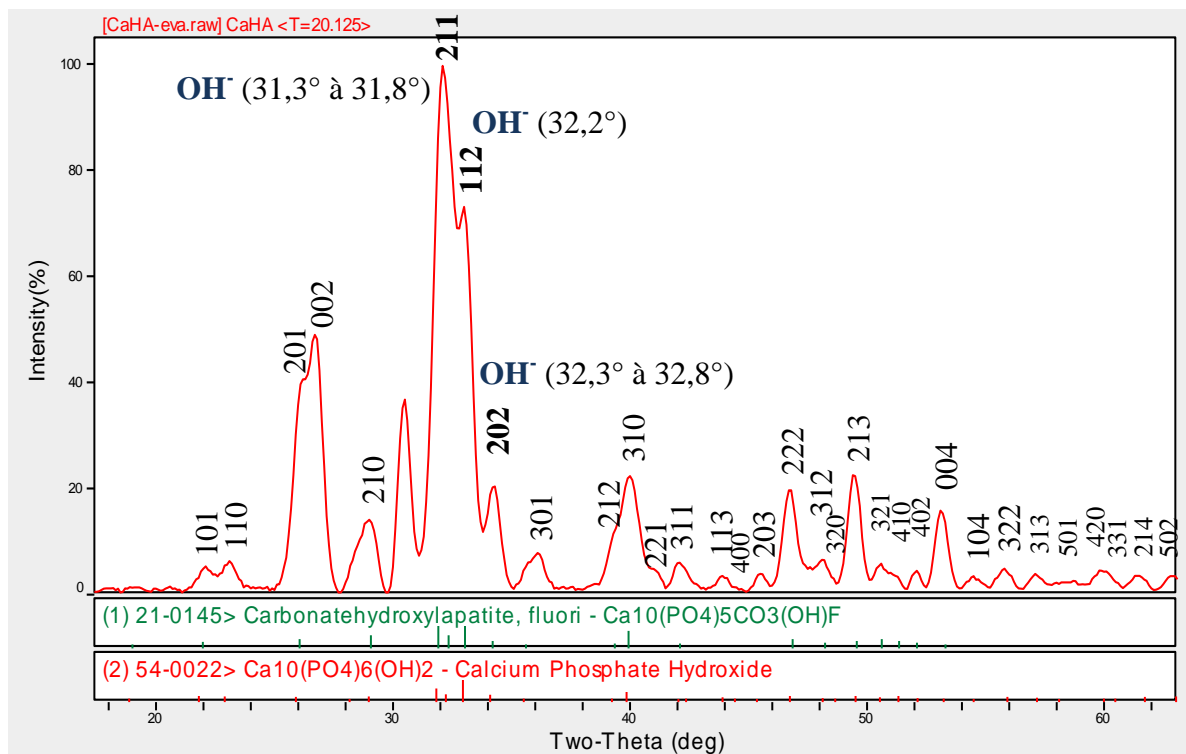
La figure IV.2, présente le spectre ATR-FTIR de l'apatite synthétique. Nous avons reporté dans le Tab. IV.1, les attributions ainsi que leurs intensités relatives aux bandes de vibrations observées.

On note la présence des bandes relatives due aux vibrations des groupements phosphates  $\text{PO}_4^{3-}$ , se caractérisent par deux domaines d'absorption situés entre 1092-960  $\text{cm}^{-1}$  et 603-480  $\text{cm}^{-1}$ . Les bandes du premier domaine ( $\nu_1$ P-O et  $\nu_3$ P-O) correspondent aux vibrations d'élongation de l'édifice  $\text{PO}_4^{3-}$  et celles du second domaine ( $\nu_2$ P-O et  $\nu_4$ P-O) sont attribuables aux vibrations de déformation. Par ailleurs, les bandes d'absorption caractéristiques des fréquences d'élongation et de libration (rotation gênée) des ions  $\text{OH}^-$  du réseau apatitique, sont situées respectivement à 3573 et 632  $\text{cm}^{-1}$ . On note également la présence d'une bande supplémentaire vers 1650  $\text{cm}^{-1}$  attribuable au mode de vibration d'une molécule d'eau adsorbée à la surface des particules d'apatite.

### ***b. Examen par diffraction des rayons X***

Le diffractogramme de rayon X de CaHAp chauffé à 1300°C, est illustré dans la figure IV.3.

L'emplacement des ions  $\text{OH}^-$  dans l'hydroxyapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , est représenté clairement dans la figure ci-dessous :

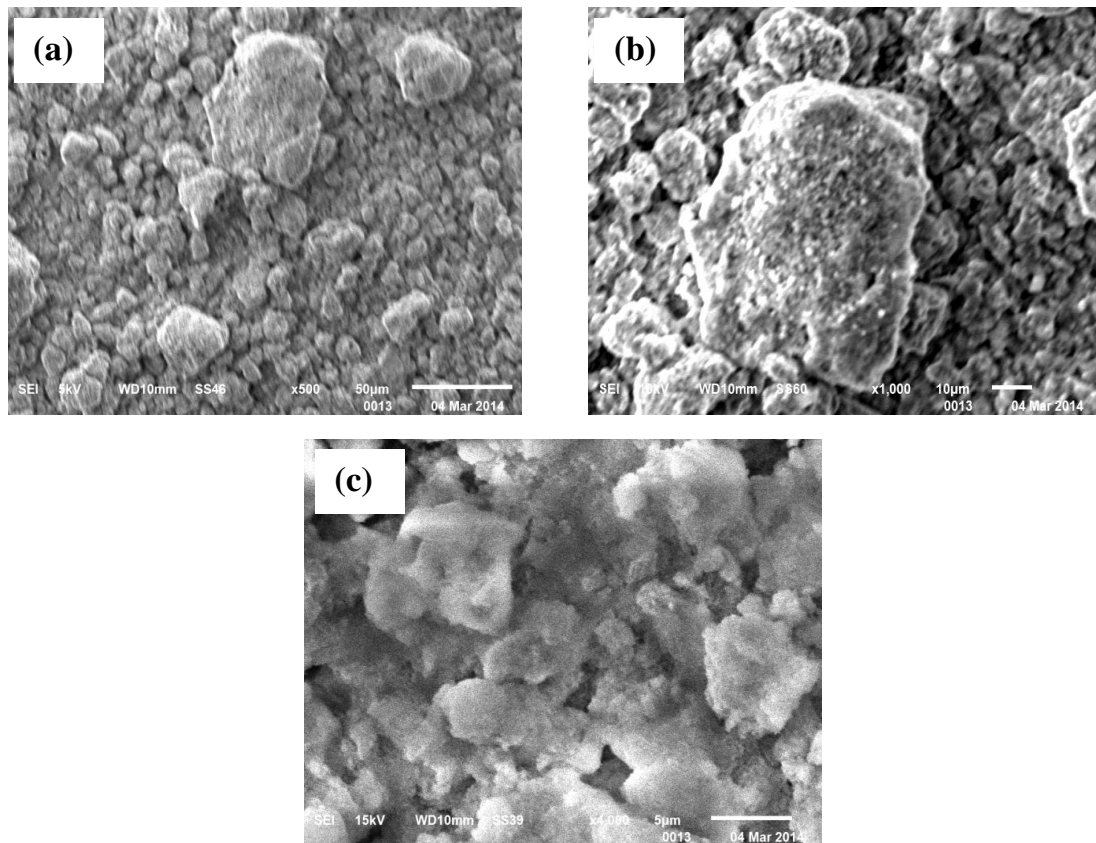


**Figure IV.3:** Diffractogramme des rayons X de l'CaHAp synthétique.

L'CaHAp est facilement identifiable par diffraction des rayons X (JCPDS 09-432), son diagramme est bien présenté sur la Fig. IV.3. Les raies de diffraction intenses et bien résolues témoignent de sa bonne cristallinité.

### *c. Caractérisation morphologique par microscopie électronique*

La morphologie des grains d'hydroxyapatite a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB). La Figure IV.4, présente des clichés de MEB de la poudre d'CaHAp de référence à trois agrandissements (500, 1000 et 4000). Nous remarquons que les particules sont de morphologies régulières et de dimensions cohérentes selon la zone choisie.

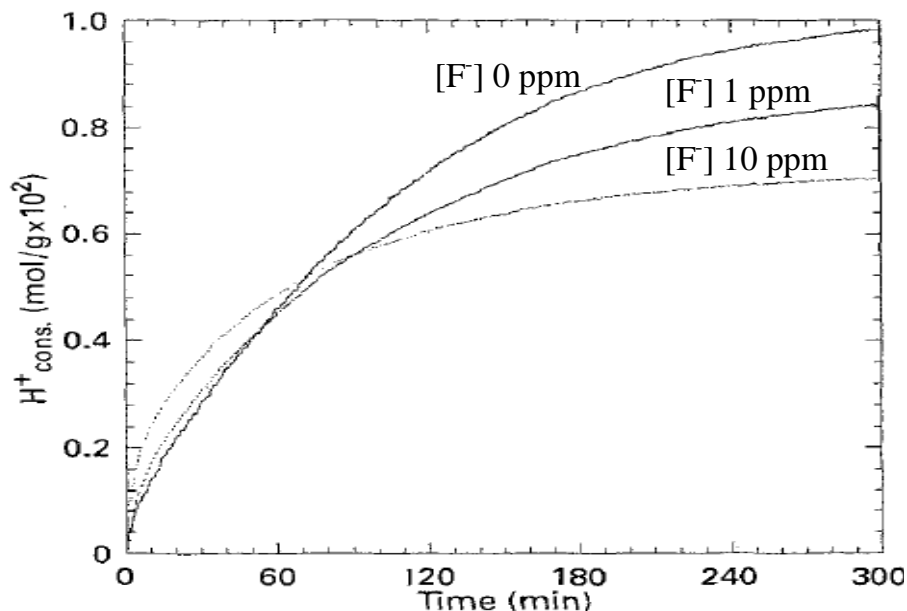


**Figure IV.4 :** Micrographies (a-c) MEB de la poudre d'hydroxyapatite synthétique  
 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$

#### *IV.1.4.3. Effet inhibiteur des fluorures sur le processus de dissolution de l'hydroxyapatite*

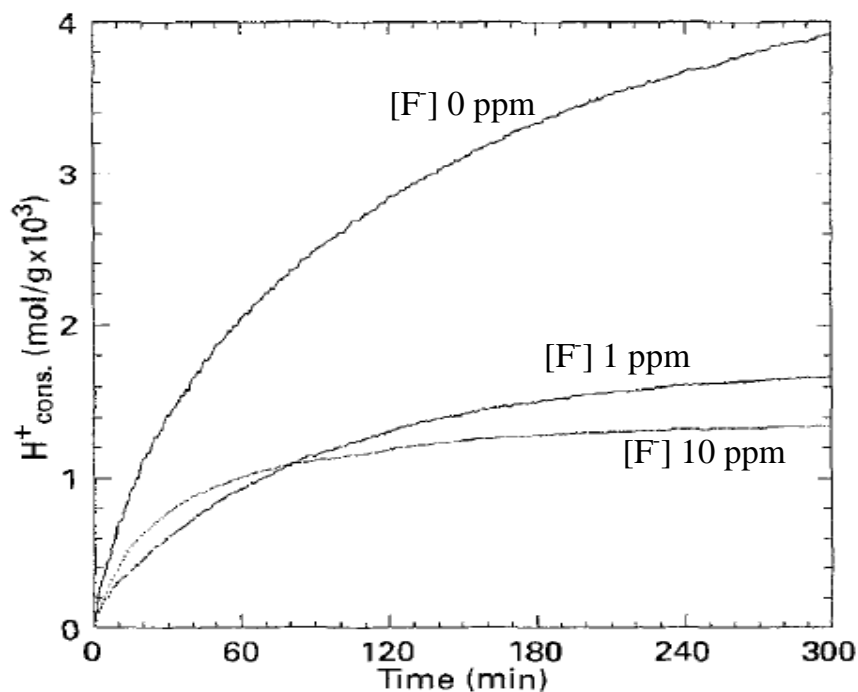
De nombreuses études ont été consacrées à la détermination du rôle des fluorures dans le processus de dissolution de l'hydroxyapatite synthétique et naturelle [9-11].

Quelques résultats sont mentionnés dans les figures suivantes :



**Figure IV.5 :** Cinétique de dissolution d'CaHAp à pH 5,0 avec :

(— [F] 0 ppm; - - - [F] 1 ppm; ..... [F] 10 ppm) [12]



**Figure IV.6:** Cinétique de dissolution d'CaHAp à pH 6,0 avec :

(— [F] 0 ppm; - - - [F] 1 ppm; ..... [F] 10 ppm) [12]

L'analyse des courbes cinétiques montrent deux effets du fluorure caractéristiques :

- La présence d'ions fluorures en solution diminue la quantité des protons totaux nécessaire pour atteindre l'équilibre de dissolution-reminéralisation de l'apatite.
- Le taux de dissolution initiale est accéléré par l'ajout de fluorure et augmente avec la quantité de fluorure ajouté. Cette accélération est particulièrement bien observée à pH 5,0 (Fig. IV.5) [12].

#### IV.1.5. Résultats et discussions

##### IV.1.5.1. Cinétique de la dissolution d'CaHAp en absence d'eaux embouteillées

Dans un premier temps, nous avons suivi la dissolution de l'CaHAp en fonction du temps dans un milieu de référence (eau distillée). Afin d'évaluer l'effet direct des fluorures sur la dissolution du minéral dentaire, les cinétiques ont été suivies dans un milieu synthétique à différentes concentrations en ions fluorures.

Les résultats sont représentés ci-dessous :

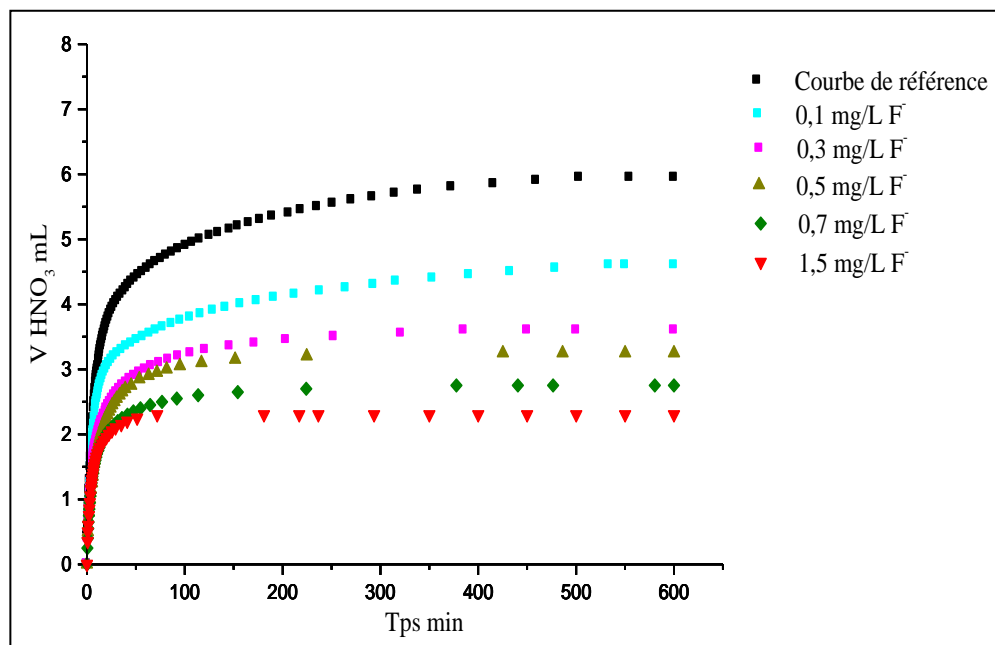
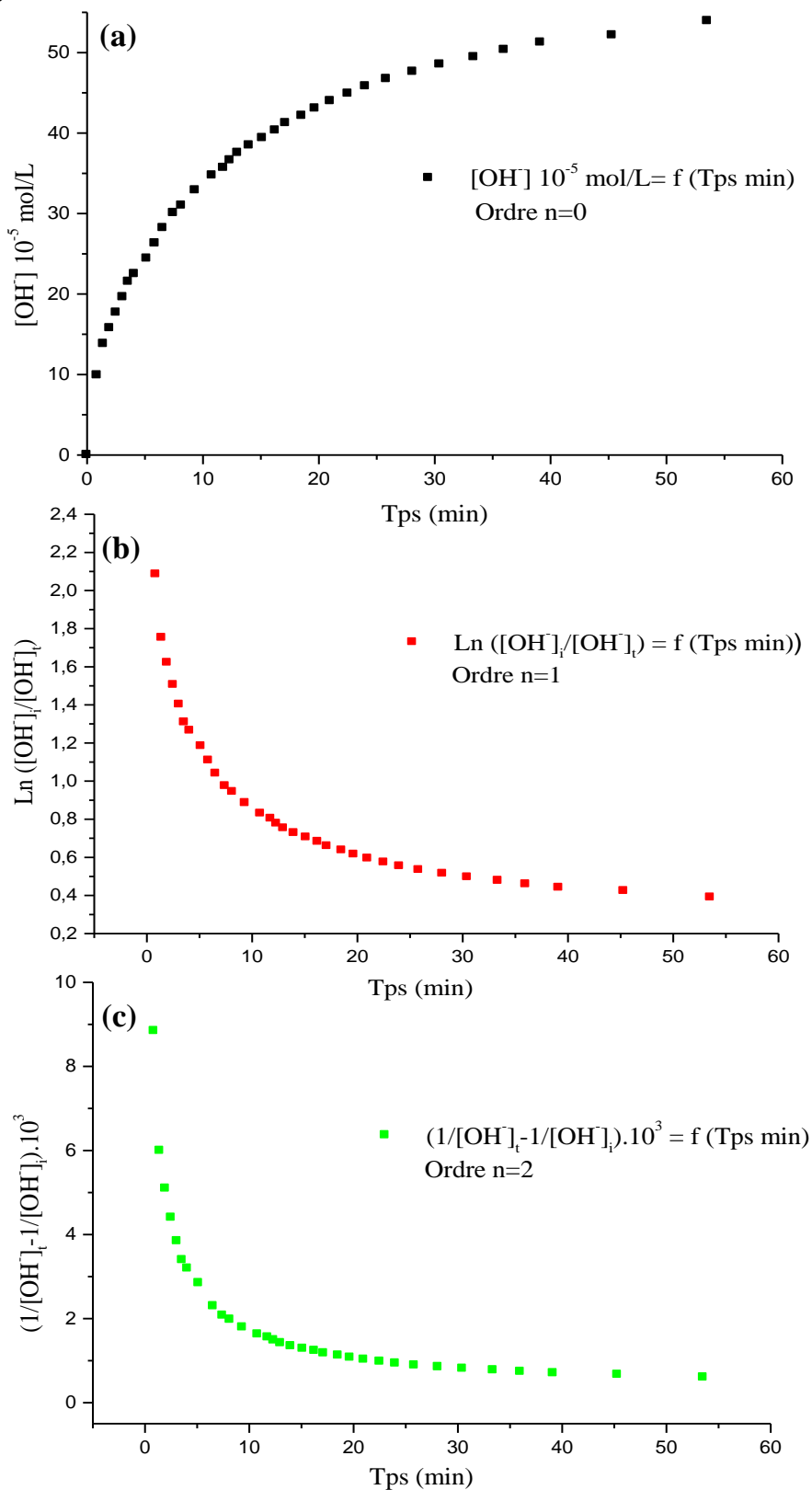


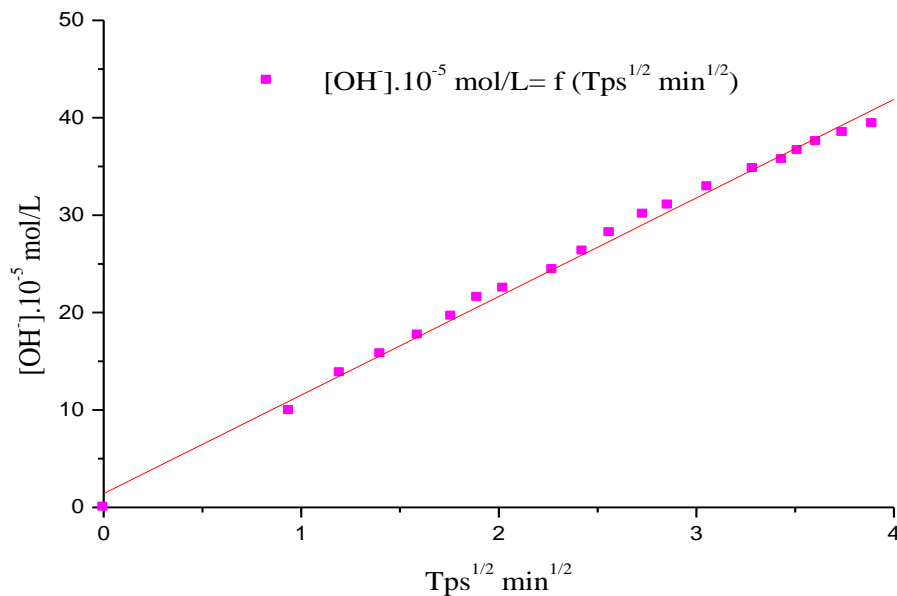
Figure IV.7: Cinétique de la dissolution d'hydroxyapatite

➤ Vérification d'ordre réactionnel

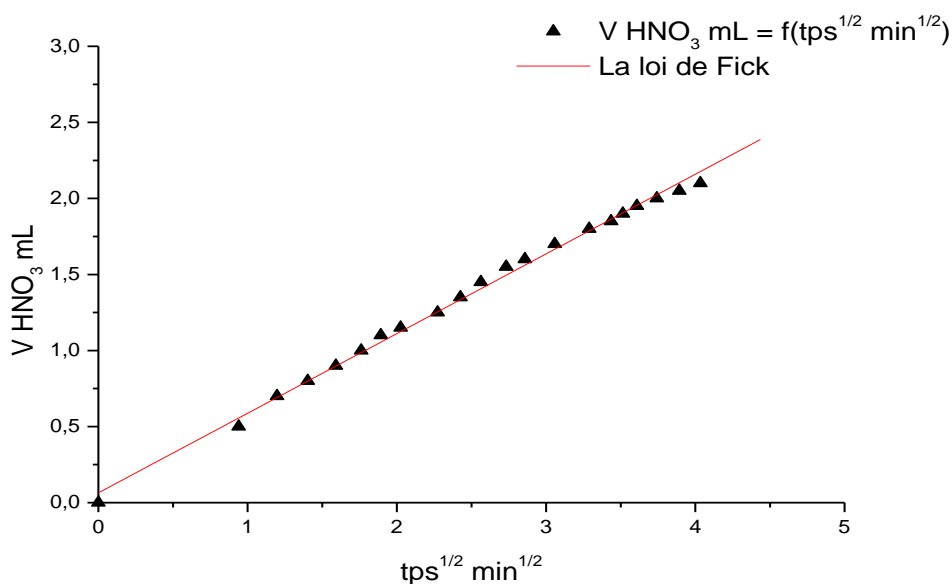


**Figure IV.8:** (a-c) Ordres réactionnels en fonction du temps de la dissolution de CaHAp dans un pH=5,2

Nous remarquons d'après cette non linéarité des points expérimentaux par les lois cinétiques classiques, nous a amené à penser au phénomène de diffusion, qui restera le seul phénomène pouvant décrire ces systèmes. Le tracé de la concentration ( $[\text{OH}^-].10^{-5} \text{ mol/L}$ ) obtenu par un dosage d' $\text{HNO}_3$  versé (0,01 N) dans le milieu réactionnel du suivi de la dissolution de l'hydroxyapatite en fonction de la racine carrée, comme le montre les figures ci-dessous.



**Figure IV.9:** Concentration  $[\text{OH}^-]$  mol/L en fonction de la racine carrée du temps de la dissolution de CaHAp dans un pH=5,2



**Figure IV.10 :** Volume du  $\text{HNO}_3$  versé en fonction de la racine carrée du temps de la dissolution de CaHAp dans un pH=5,2

Au vu des résultats obtenus nous remarquons que:

- ✓ L'allure de la courbe de toutes les cinétiques est identique et s'identifie avec les profils trouvés dans la littérature [12]; Ceci démontre que la dissolution de l'CaHAp ne respecte pas l'ordre classique des cinétiques. Elle ressemble aux courbes mentionnées dans des travaux antérieurs pour les phénomènes du type Fickien (Figures ci-dessus).
- ✓ Les courbes se composent généralement de 2 parties: une montante qui caractérise l'évolution rapide de la dissolution de l'CaHAp, l'autre stationnaire et très lente.
- ✓ Les courbes du milieu synthétique fluoré sont nettement inférieures à celles du milieu de référence, ce qui montre l'effet inhibiteur des fluorures sur la dissolution de l'apatite dentaire. Le fluor ralentit d'une manière significative la vitesse de dissolution.
- ✓ Plus la concentration des fluorures présents dans la solution augmente, plus la quantité de protons consommés diminue pour atteindre l'équilibre de dissolution-reminéralisation de l'hydroxyapatite.

En conclusion:

- ✓ La comparaison de ces courbes fait ressortir que l'inhibition de la dissolution de l'CaHAp est importante dans un milieu riche en fluorures. En outre, le taux d'inhibition augmente et le temps d'équilibre diminue avec l'augmentation de la concentration en  $F^-$ . L'inhibition idéale est observée pour une concentration de 1,5 mg/L d'ion Fluorure.

#### IV.I.5.1.a. Taux d'inhibition et coefficient de dissolution d'CaHAp en présence des ions fluorures

Le calcul du taux d'inhibition, a été déterminé par la concentration des ions  $F^-$  restants à la fin de chaque cinétique c'est-à-dire après les dix heures de suivi. Les figures IV.11.a et 11.b représentent la concentration des  $F^-$ , les taux d'inhibitions et les coefficients de dissolutions.

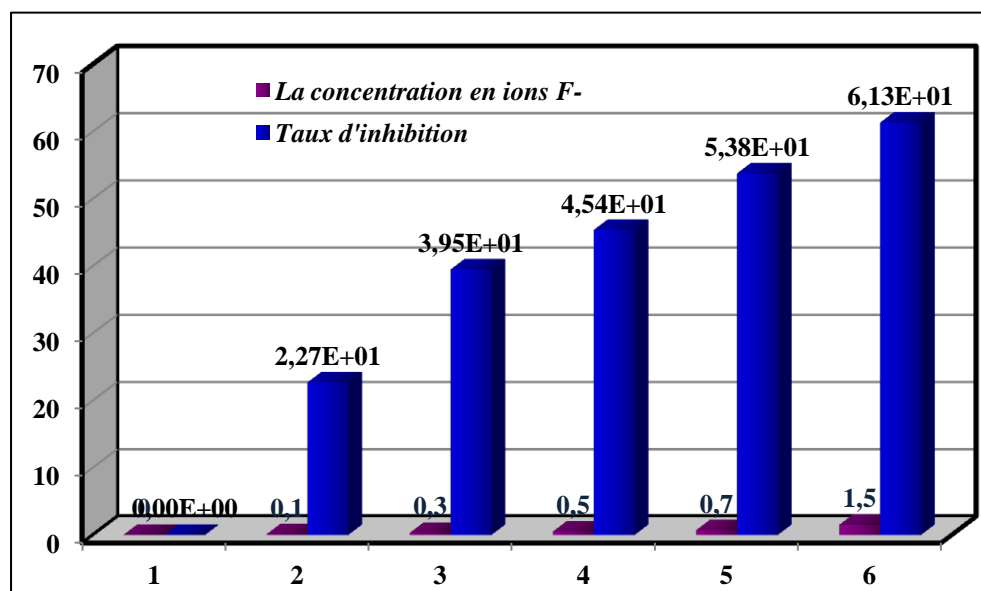


Figure IV.11.a : Taux d'inhibition et les  $[F^-]$  mg/L

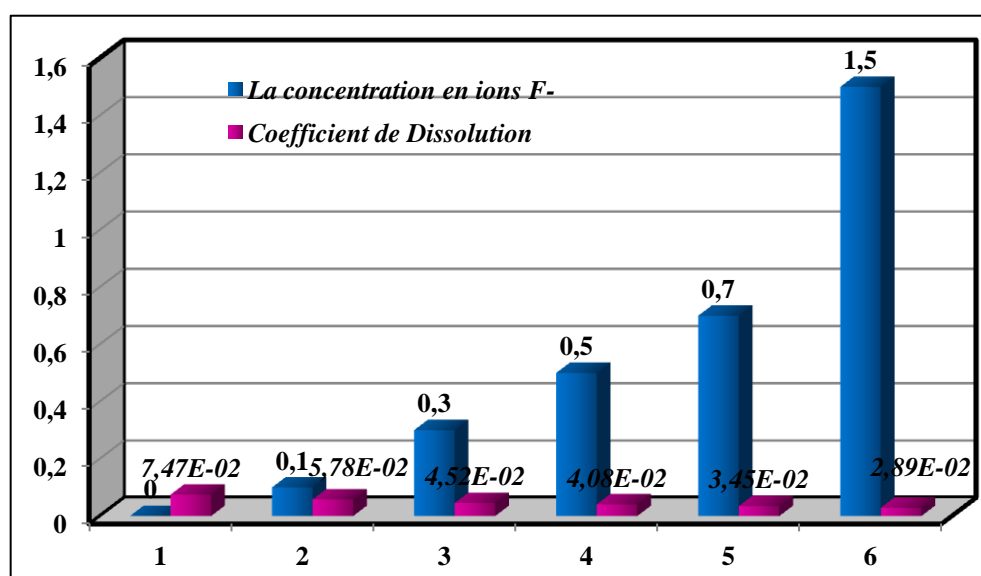


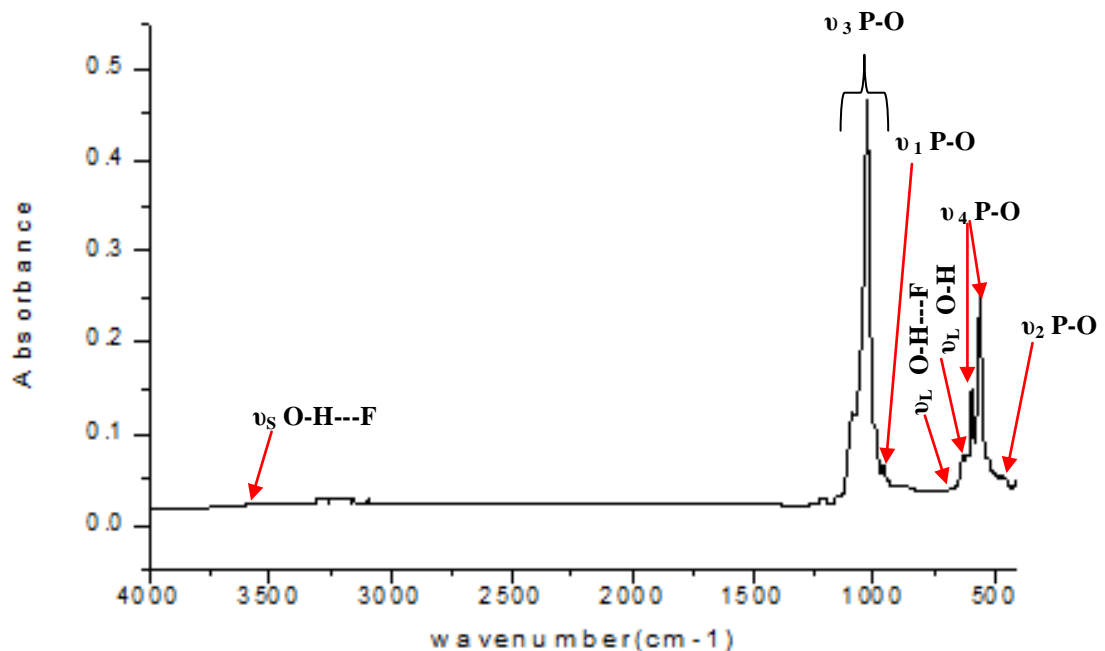
Figure IV.11.b : Coefficient de dissolution et les  $[F^-]$  mg/L

La comparaison des deux Figs. **IV.11.a** et **IV.11.b** ci-dessus, fait ressortir que l'inhibition de la dissolution de l'CaHAp est importante dans un milieu riche en fluorures. L'inhibition idéale est observée (61,3 %) pour une concentration de 1,5 mg/L d'ion Fluorure [1].

En revanche, L'incorporation d'ions  $F^-$  rend l'apatite moins soluble et plus résistante aux attaques acides. Le coefficient de dissolution le plus élevé de  $7,47.10^{-2}$  est remarqué pour une faible teneur de 0,1 mg/L d'ion Fluorure (voir Fig. **IV.11.b**). Ce qui traduit que l'augmentation de la concentration en ion  $F^-$  en milieu réactionnel est inversement proportionnelle au coefficient de la dissolution d'hydroxyapatite, ceci est en accord avec d'autres travaux antérieurs [13].

#### **IV.1.5.1.b. Caractérisation de CaHAp synthétique et présence de $F^-$ en solution**

Le spectre ATR-FTIR de la poudre d'hydroxyapatite en présence de 0,5 mg/L  $F^-$  est représenté comme suit :



**Figure IV.12 :** Spectre ATR-FTIR de la poudre d'hydroxyapatite en présence de 0,5 mg/L  $F^-$  et 20 mg de CaHAp

**Tableau IV.2 :** Position, intensité et attribution des bandes infrarouges de l'CaHAp synthétique en présence de 0,5 mg/L F<sup>-</sup>

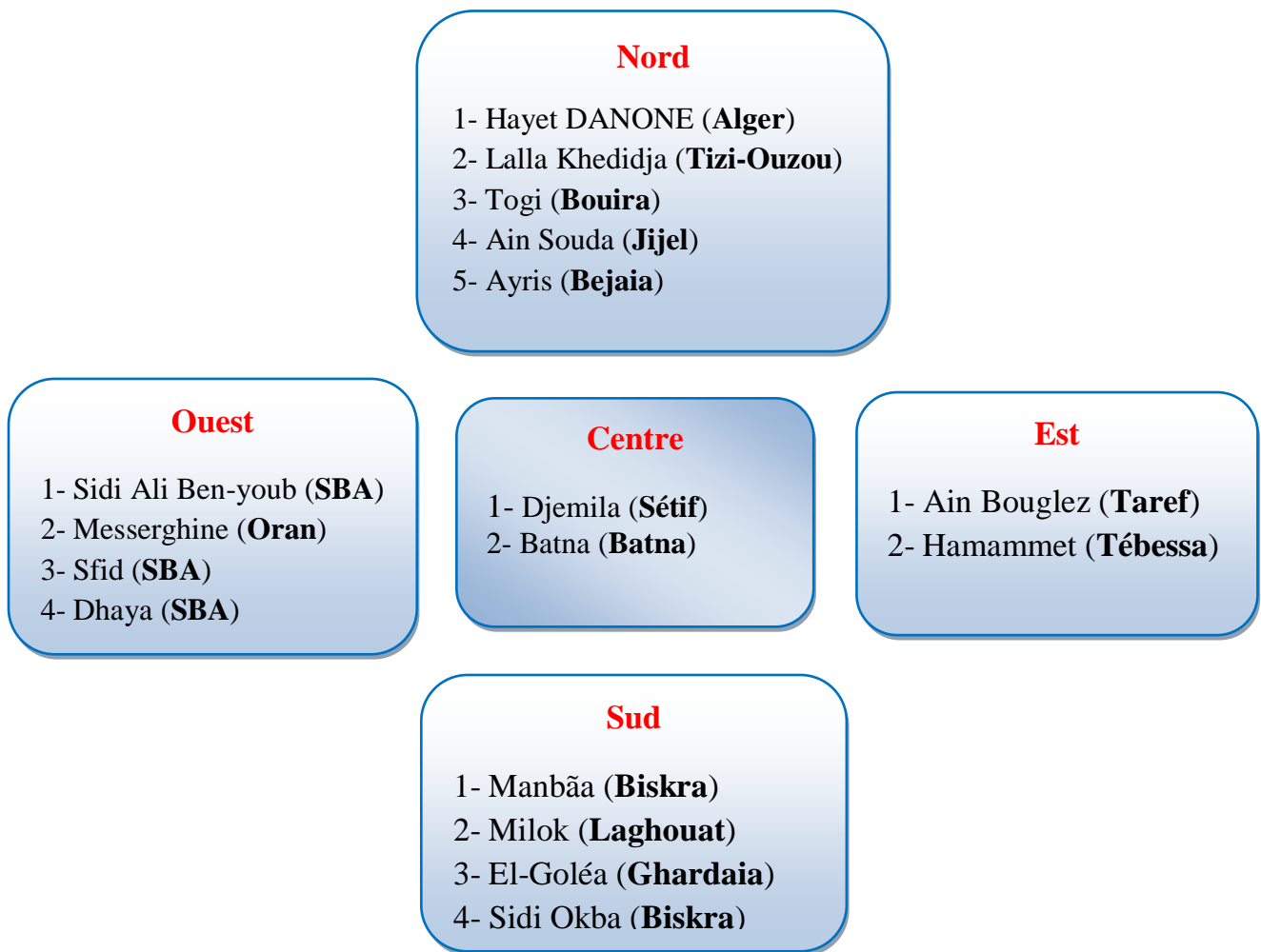
<i>Position et intensité des bandes (cm<sup>-1</sup>)</i>	<i>Attribution</i>
475 (f)	$\nu_2$ P-O
565 (m) 603 (m)	$\nu_4$ P-O
967 (f)	$\nu_1$ P-O
1035 (F) 1091 (F)	$\nu_3$ P-O
715 (f)	$\nu_L$ O-H---F

F : forte intensité. f: faible intensité. m: moyenne intensité

L'analyse du spectre représenté dans le domaine spectral 4000 et 400 cm<sup>-1</sup> sur la Fig. IV.12, met en évidence les bandes caractéristiques des groupements phosphates et hydroxyle similaire à celle de l'CaHAp. Les positions des bandes sont reportées dans le Tab. IV.2. Cependant, on observe l'apparition d'une nouvelle bande supplémentaire sur le spectre à 715 cm<sup>-1</sup>, correspond au mode de libration des ions OH<sup>-</sup> et attribuée à la formation de faible liaison d'hydrogène O-H---F, associées à un affaiblissement d'intensité des bandes O-H de l'hydroxyapatite à 630 et 3570 cm<sup>-1</sup> avec un certain déplacement vers des fréquences un peu basses dans la fluorhydroxyapatite qui peuvent être dues au phénomène d'adsorption/d'échange du fluorure [14].

#### *IV.I.5.2. Cinétique de la dissolution d'CaHAp en présence d'eaux embouteillées*

Dans notre travail, nous avons testé 17 eaux embouteillées dont 9 eaux minérales naturelles et 8 eaux de source du territoire national (Fig. IV.13)



**Figure IV.13 :** Localité des échantillons étudiés

Pour évaluer et apprécier l'effet inhibiteur des fluorures dans les eaux embouteillées, nous avons suivi les cinétiques de dissolution de l'CaHAp en présence de l'eau et dans un milieu synthétique reconstitué proche de l'échantillon étudié mais ne contenant pas d'ions fluorures.

Les résultats sont représentés dans les figures suivantes:

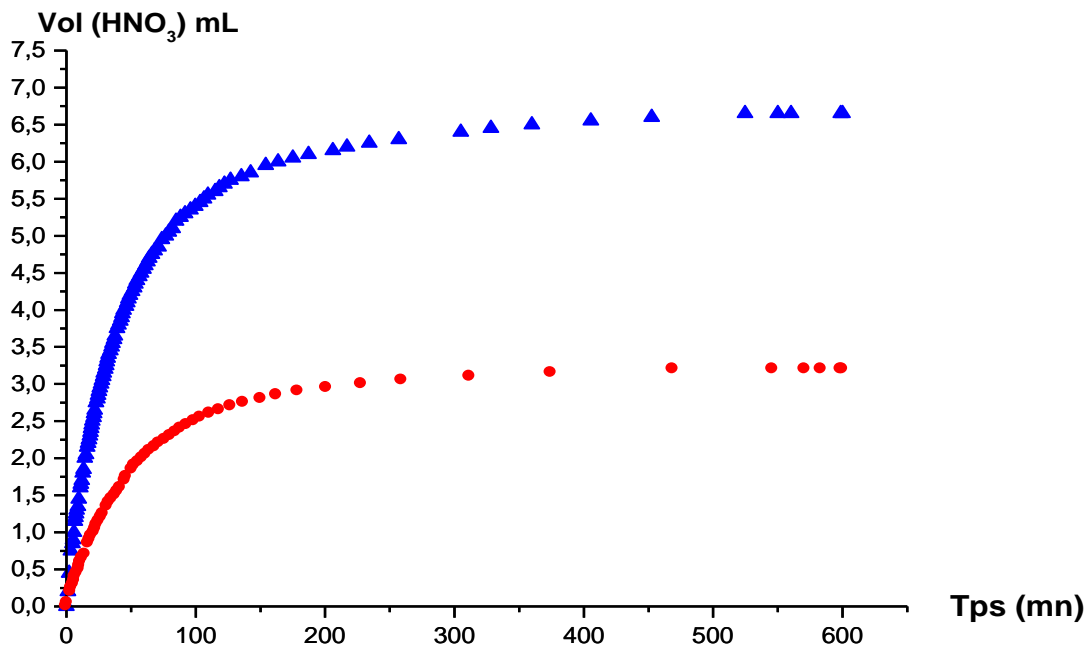


Figure IV.14 : Cinétique de dissolution de l'hydroxyapatite Manbaã

- ▲ Milieu synthétique proche de l'eau Manbaa
- Eau de Manbaã 1,07 mg/L de F<sup>-</sup>

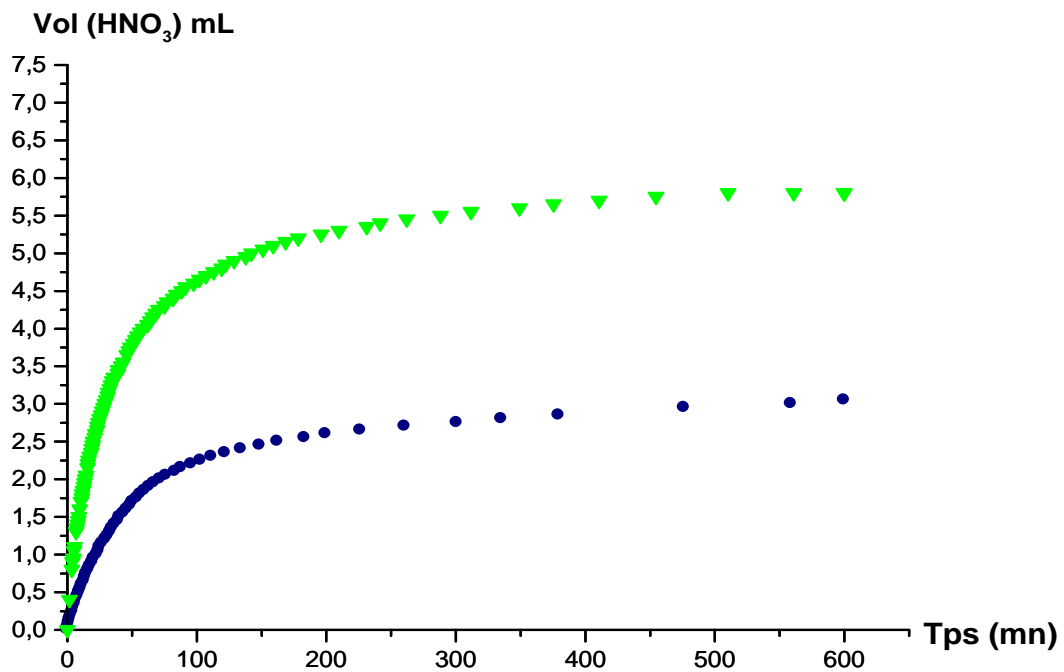


Figure IV.15 : Cinétique de dissolution de l'hydroxyapatite El-Goléa

- ▼ Milieu synthétique proche de l'eau El-Goléa
- Eau d'El-Goléa 0,3 mg/L de F<sup>-</sup>

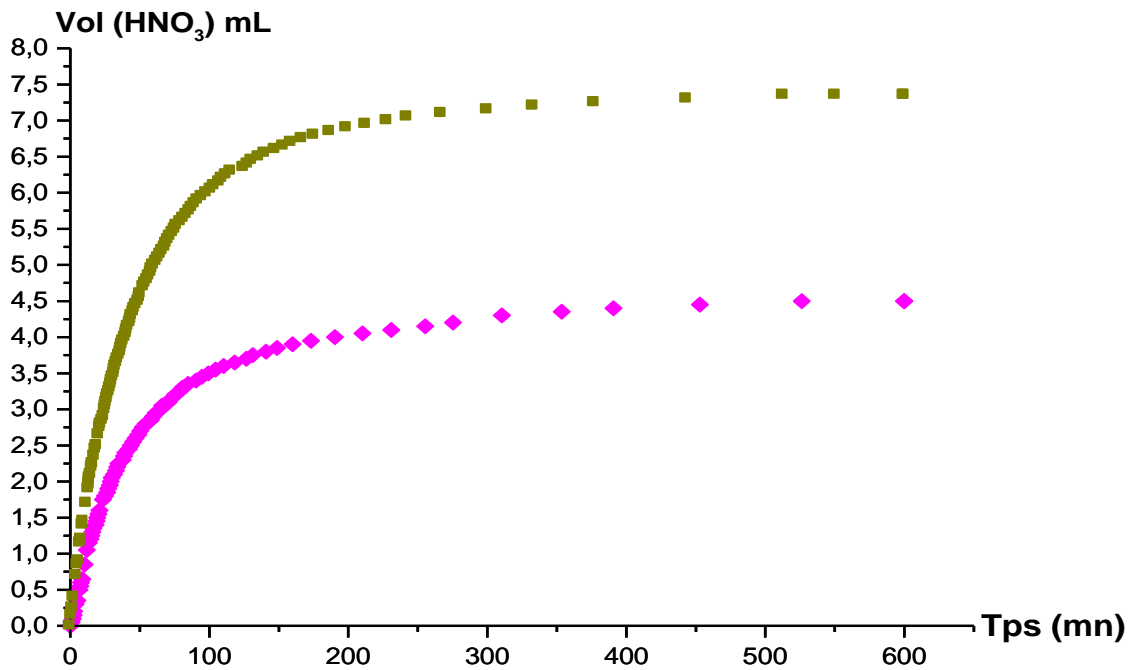


Figure IV.16 : Cinétique de dissolution de l'hydroxyapatite Hayet 'Danone'

- Milieu synthétique proche de l'eau Hayet 'DANONE'
- ◆ Eau de Hayet 'DANONE' 0,32 mg/l de F<sup>-</sup>

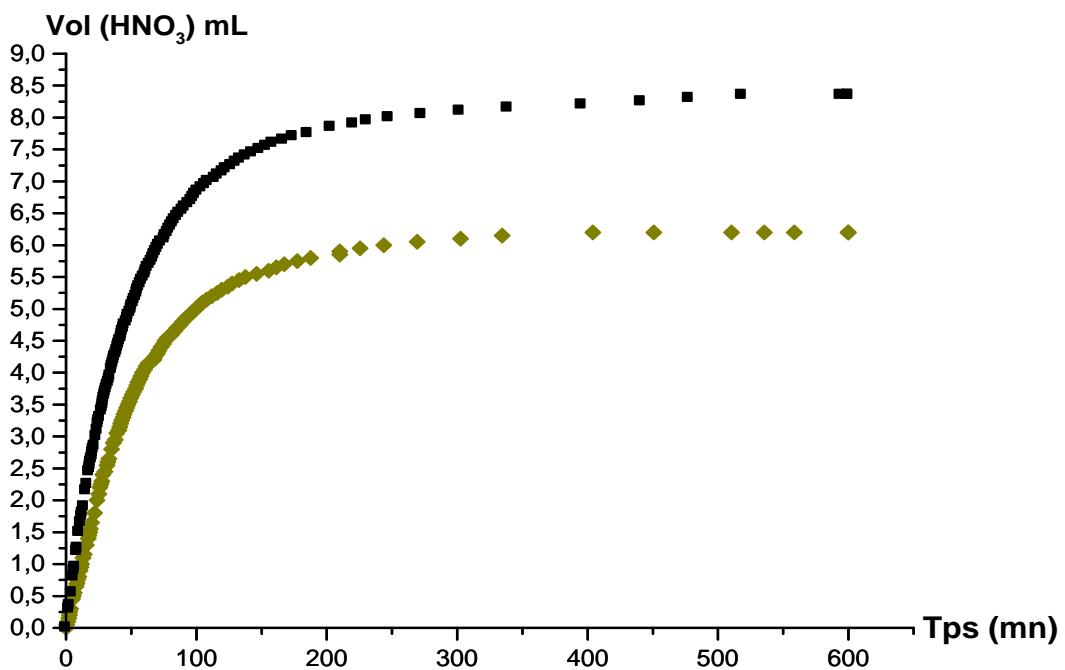
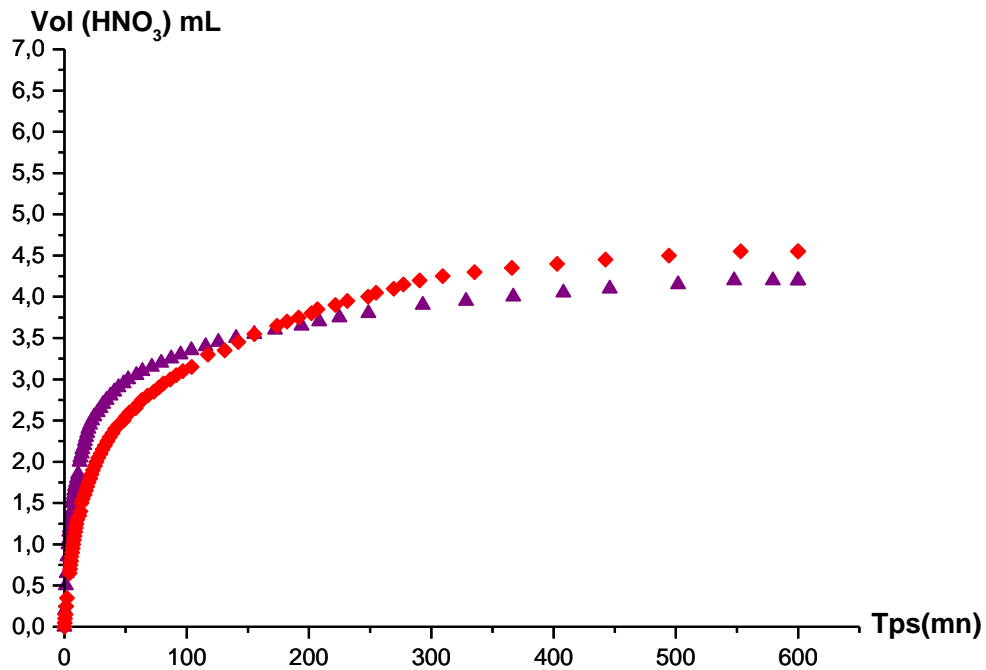


Figure IV.17 : Cinétique de dissolution de l'hydroxyapatite Messerghine

- Milieu synthétique proche de l'eau Messerghine
- ◆ Eau de Messerghine 0,44 mg/L de F<sup>-</sup>



**Figure IV.18** : Cinétique de dissolution de l'hydroxyapatite Aïn Bouglez

- ◆ Milieu synthétique proche de l'eau Aïn Bouglez
- ▲ Eau de Aïn Bouglez 0,2 mg/L de F<sup>-</sup>

La comparaison des courbes fait ressortir les constats suivants:

- La consommation des protons dans les milieux synthétiques proches aux eaux embouteillées est plus élevée que dans l'eau minérale ceci est justifié par la présence des fluorures qui ralentissent le processus de dissolution dans les eaux embouteillées.

En effet, la présence des fluorures dans l'eau minérale entraîne la formation de la fluorapatite en surface de l'apatite. La constante de solubilité  $K_{sp}$  de FAp est supérieure à celle de l'CaHAp et donc plus résistante aux attaques acides que l'apatite.

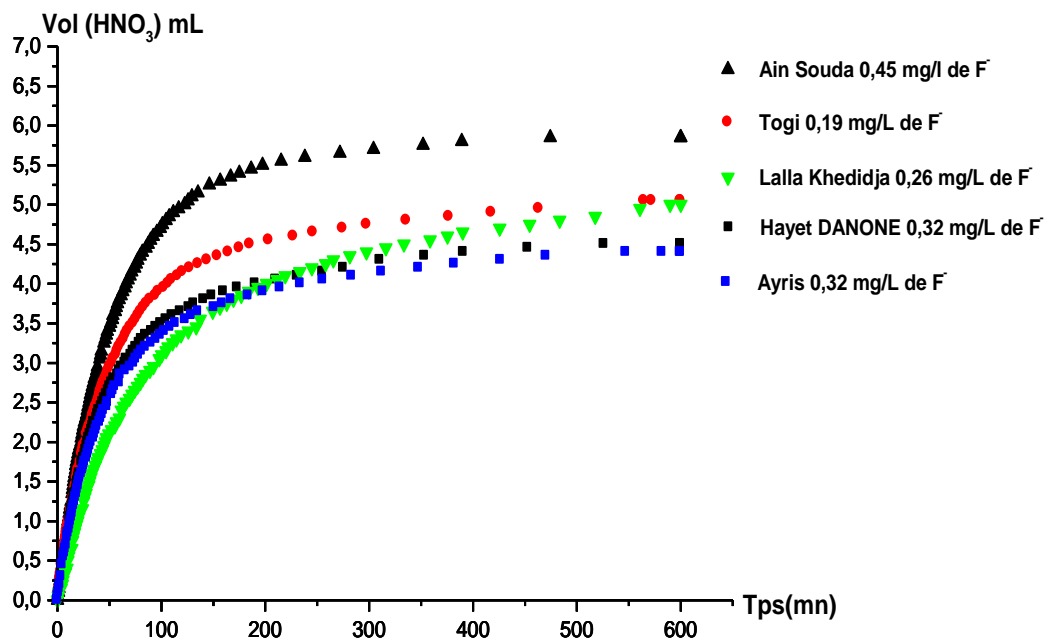
- On remarque que le taux d'inhibition de l'eau Aïn-Bouglez sur la dissolution de l'CaHAp est faible. Ceci est en accord avec la concentration faible des fluorures dans cette eau.

### IV.1.5.3. Evaluation de l'effet inhibiteur des eaux embouteillées Algériennes

Le suivi cinétique de dissolution/inhibition de l'hydroxyapatite en présence des eaux embouteillées Algériennes est illustré dans les courbes ci-dessous :

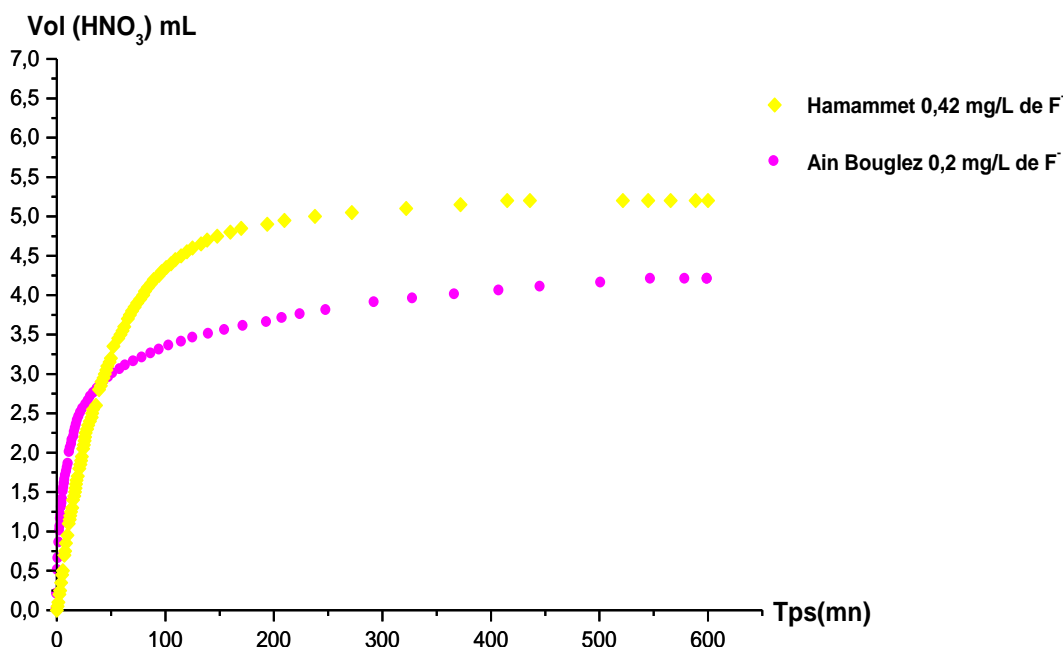
#### a. Eaux embouteillées du Nord Algérien

#### b. Eaux embouteillées du l'Est Algérien



**Figure IV.19:** Cinétique de dissolution de l'hydroxyapatite en présence des eaux embouteillées du Nord Algérien

- Les eaux embouteillées Hayet (Danone) et Ayriss présentent un taux d'inhibition presque égal en accord avec leurs teneurs en fluorures 0,32 mg/L.



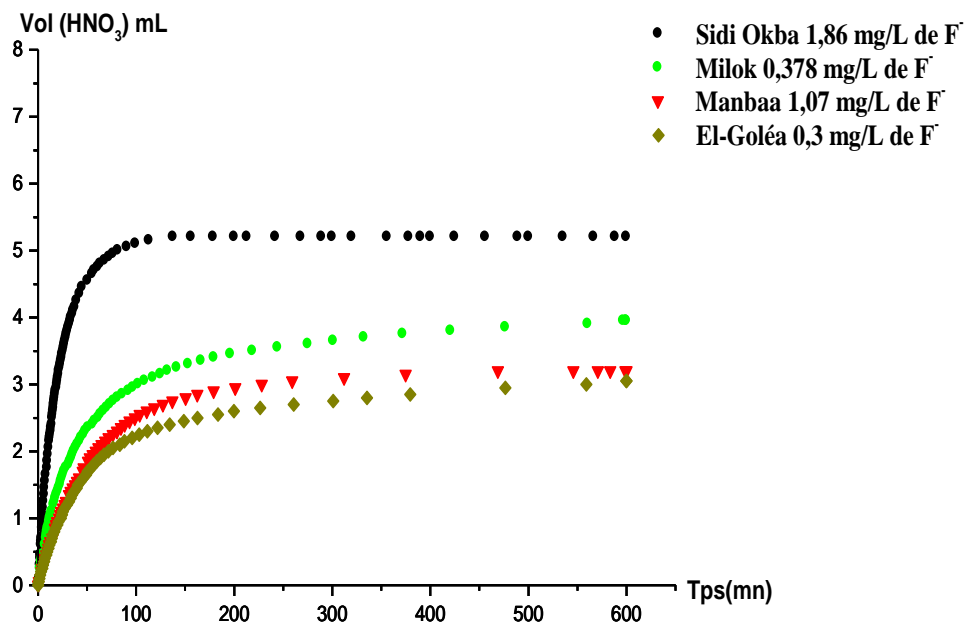
**Figure IV.20:** Cinétique de dissolution de l'hydroxyapatite en présence des eaux embouteillées du l'Est Algérien

- Il est intéressant de remarquer que les eaux embouteillées, Ain Souda (du Nord) ainsi que Hammamet (du l'Est) caractérisées par des teneurs en fluorures les plus élevées possèdent un effet inhibiteur le plus faible sur la dissolution de l'CaHAp. On pense à l'interférence d'autres ions ayant un effet contraire à celui des fluorures sur la dissolution de l'CaHAp [4,15].

L'analyse physico-chimique de ces 2 échantillons a donné les résultats suivants:

<i>C mg/L</i> Échant	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>
Ain Souda	73,18	15,12	15,19	1,03	37,27	251,02	7,81	15,86	0	0,45
Hammamet	71,67	4,60	28,60	1,17	17,75	210,15	44,03	9,56	0	0,42

Les eaux minérales d'Ain Souda et de Hammamet ont montré une dissolution plus rapide de l'hydroxyapatite. En analysant les différents constituants de ces eaux, on note que le taux du bicarbonate est impliqué dans cette réaction.

*c. Eaux embouteillées du Sud Algérien*

**Figure IV.21** : Cinétique de dissolution de l'hydroxyapatite en présence des eaux embouteillées du Sud Algérien

La figure ci-dessus montre que l'eau embouteillée El-Goléa, bien qu'elle soit pauvre en fluorures possède un effet inhibiteur sur la dissolution de l'CaHAp plus important. Ceci peut être expliqué par l'interférence et la concurrence d'autres effets qui l'emportent sur l'effet des fluorures [9, 16,17].

d. Eaux embouteillées du l'Ouest Algérien

e. Eaux embouteillées du centre Algérien.

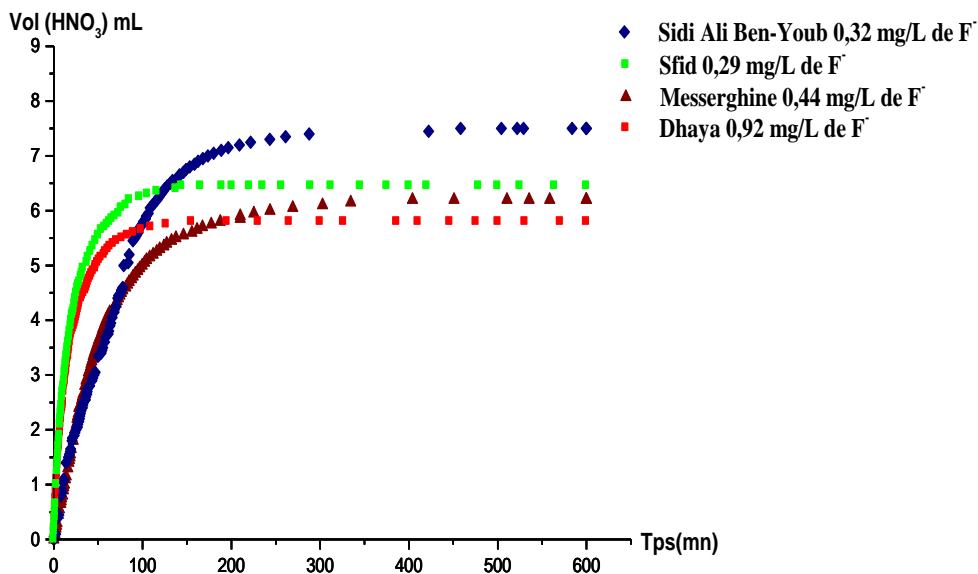


Figure IV.22: Cinétique de dissolution de l'hydroxyapatite en présence des eaux embouteillées du l'Ouest Algérien

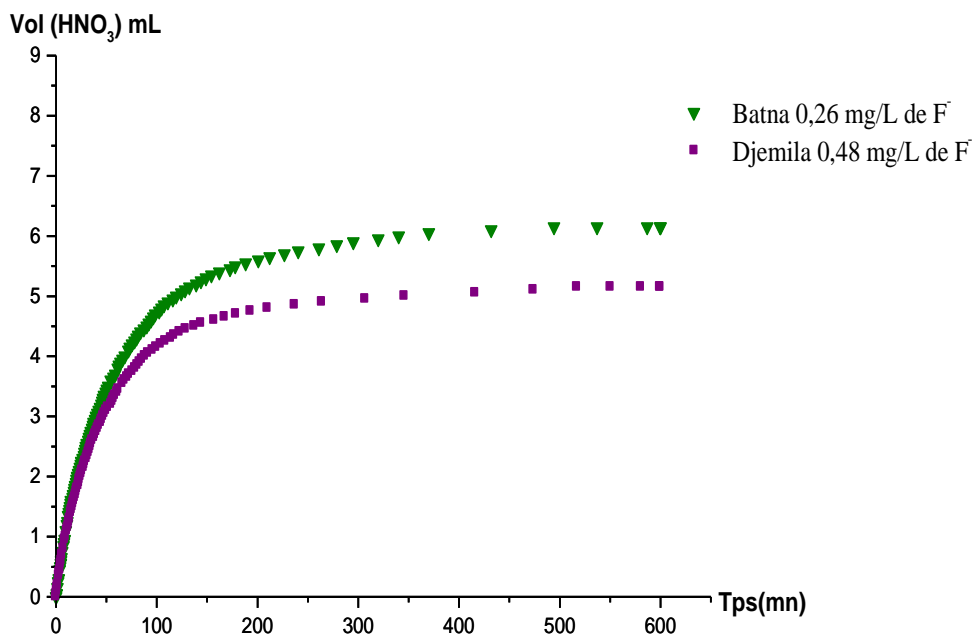
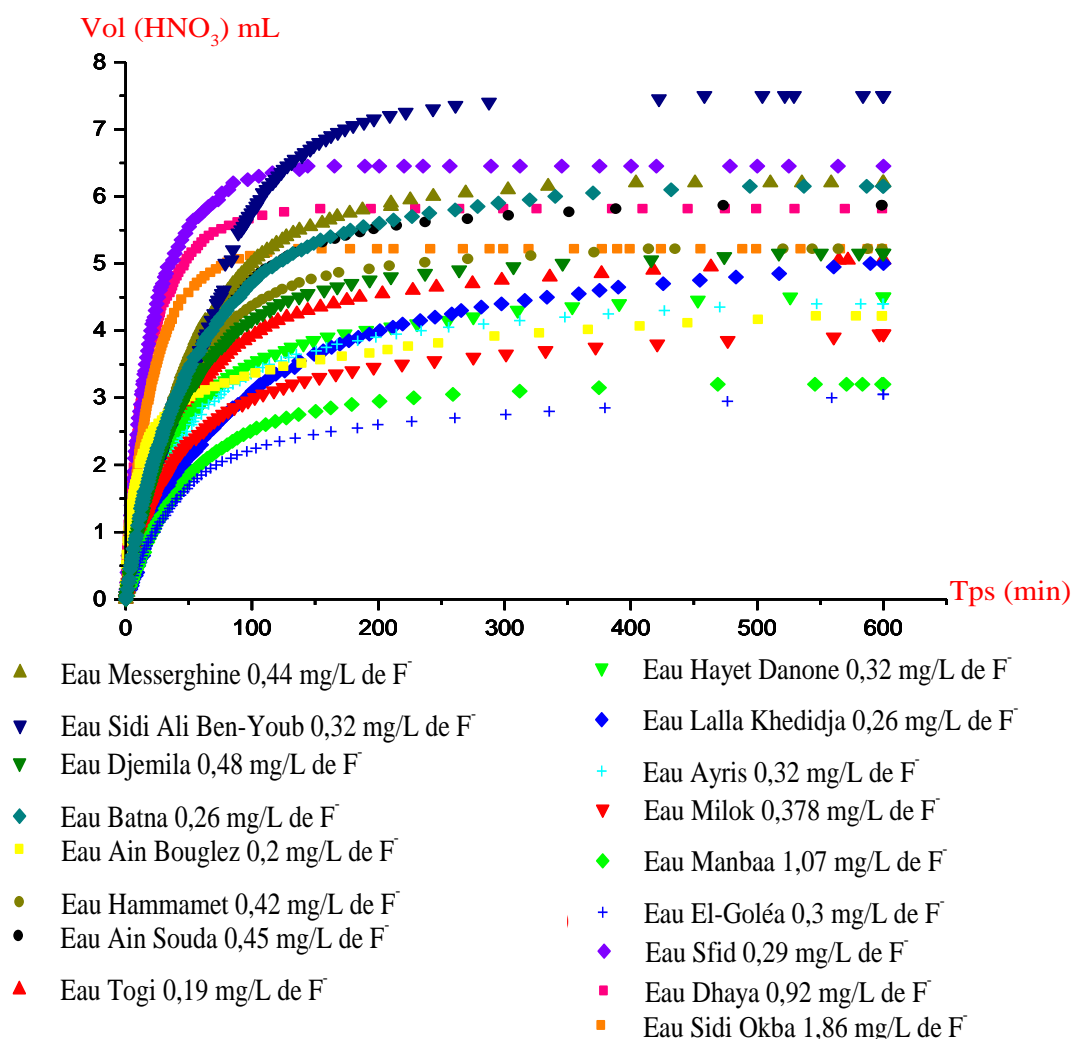


Figure IV.23: Cinétique de dissolution de l'hydroxyapatite en présence des eaux embouteillées du Centre Algérien

A travers ces 2 courbes, le rôle de l'ion fluorure est bien mis en évidence. Les eaux embouteillées Djemila et Mersserghine sont caractérisées par des teneurs en fluorures proches à la dose prophylactique (0,5 mg/L), ralentissent d'une manière significative la dissolution de l'CaHAp et exerce un effet inhibiteur.

En outre, l'eau embouteillée Dhaya, possède une teneur de 0,92 mg/L en ions fluorures et exerce un effet inhibiteur plus important sur la dissolution d'hydroxyapatite. A l'exception des deux échantillons, Sidi Ali Ben-Youb de concentration 0,32 mg/L exerce un effet inhibiteur moins important par rapport à l'eau de Sfid qui a une teneur de 0,29 mg/L de F<sup>-</sup>. Ceux-ci s'expliquent par l'effet d'interférence et la concurrence d'autres ions présents en solution qui l'emportent sur l'effet des ions fluorures.



**Figure IV.24 :** Cinétiques de dissolution de l'hydroxyapatite en présence de l'ensemble des eaux embouteillées

En conclusion :

Au vu de ces résultats, les eaux embouteillées Algériennes peuvent être classées en fonction de leur incidence sur la dissolution de l'CaHAp : constituant chimique de l'émail dentaire comme suit:

<i>Eaux embouteillées</i>	<i>L'effet inhibiteur sur la dissolution de l'CaHAp</i>
El-Goléa, Manbaã, Milok, Ain Bouglez et Dhaya	Important
Ayris, Hayet (DANONE), Lalla Khedidja, Togi, Hammamet et Djemila	Moyen
Ain Souda, Batna, Messerghine, Sidi Ali Ben-Youb, Sfid et Sidi Okba	Faible

- ❖ Les eaux ayant un pouvoir inhibiteur important et net sur la cinétique de dissolution de l'CaHAp doivent être conseillées comme eau de boisson pour la prévention de la carie dentaire.
- ❖ Pour les eaux de faible effet inhibiteur, une supplémentation en sel fluoré est nécessaire pour réduire l'incidence carieuse en milieu scolaire.

#### ***IV.I.6. Conclusion***

En conclusion, l'eau potable est un milieu qui contient plusieurs anions et cations qui peuvent interfères avec les ions F<sup>-</sup> sur le phénomène d'inhibition de la dissolution de notre biomatériau.

#### ***IV.II. Etude d'effet d'interférence des ions présents en solution avec les ions fluorures sur le processus de dissolution d'hydroxyapatite « CaHAp » en milieu acide***

Dans le cadre de notre étude, l'une des principales caractéristiques de chaque groupement ionique, présent au niveau de la structure de l'hydroxyapatite, est susceptible d'être remplacé en substitution par un autre groupement ionique de même valence ou de valence différente. L'introduction de nouveaux ions influent sur les propriétés physico-chimiques et biologiques de l'hydroxyapatite. A l'exception de la substitution des ions hydroxyde ( $\text{OH}^-$ ) par les ions fluorures ( $\text{F}^-$ ), qui génère une augmentation de la cristallinité de la structure et une réduction de la solubilité de l'Hydroxyapatite avec la formation de la Fluorapatite [11]. L'incorporation de nouveaux groupements anioniques tels que  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et cationiques  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,...etc dans la structure de l'hydroxyapatite engendre une modification des paramètres de la maille cristalline : un changement de la forme et de la taille des cristallites, une baisse de la cristallinité, une diminution de la stabilité thermique et une augmentation de la solubilité [18].

L'évaluation de l'influence des anions et cations interférant avec les ions fluorures est représenté dans les résultats suivants:

IV.II.1. Effet d'interférence des ions Aluminium ( $Al^{3+}$ )

La Cinétique de dissolution de l'hydroxyapatite en présence de différentes concentrations en  $F^-$  et  $Al^{3+}$  est illustrée dans les figures suivantes :

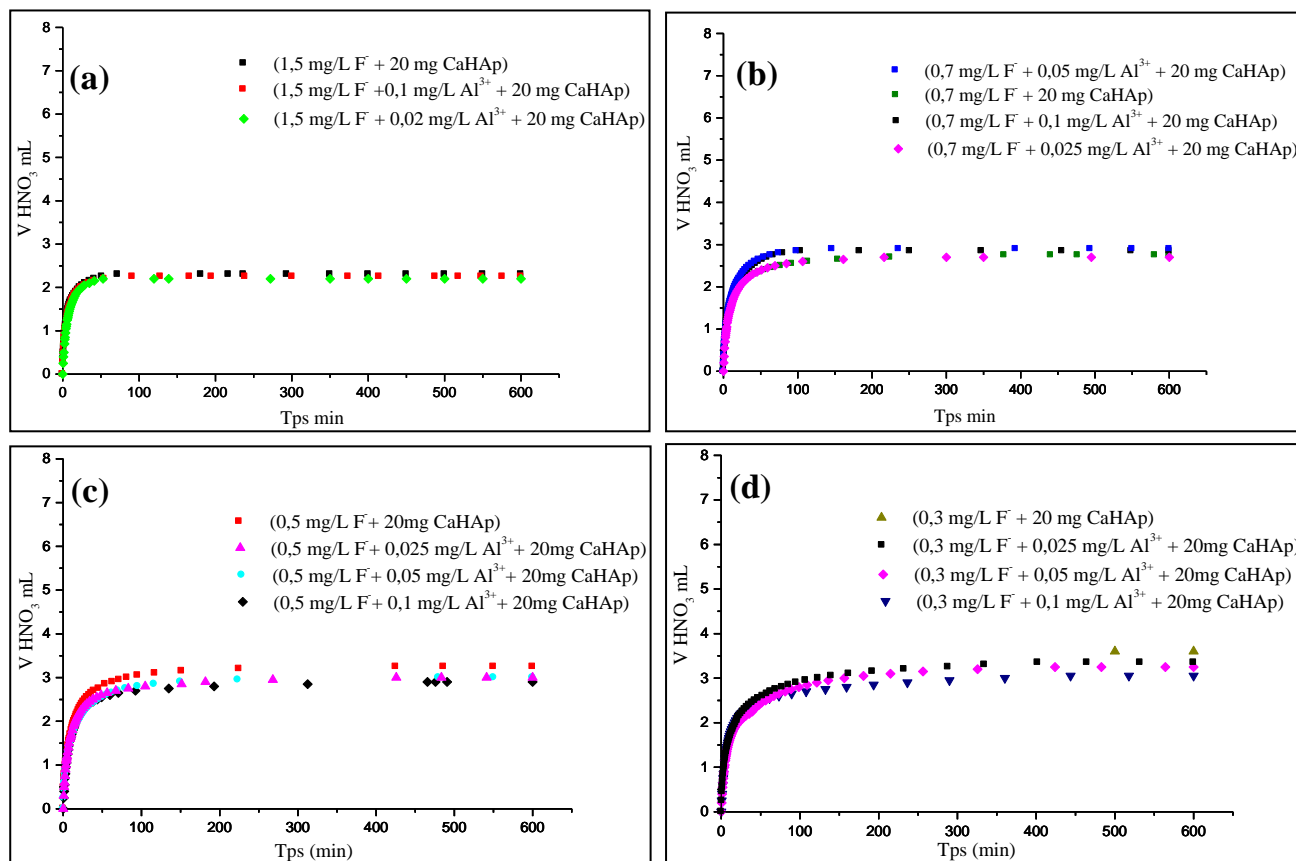
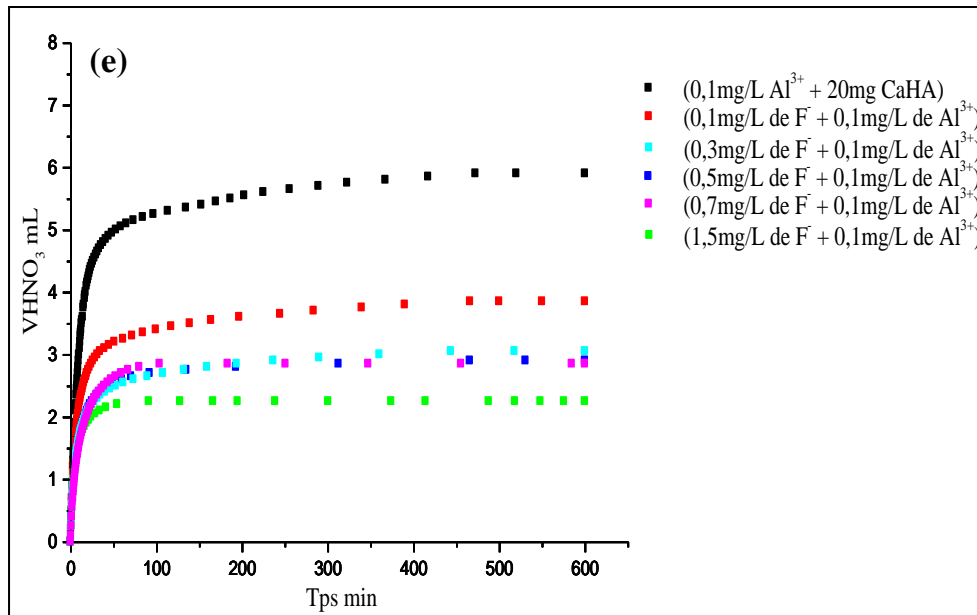


Figure IV.25 : (a-d) Cinétique de dissolution de l'hydroxyapatite en présence de différentes concentrations en  $F^-$  et  $Al^{3+}$

Au vu des résultats obtenus, nous remarquons de la Fig. IV.25 (a) à (d) que la présence d'ions  $Al^{3+}$  avec  $F^-$  en milieu réactionnel présente un effet d'interférence important sur la dissolution d'CaHAp quelque soit la concentration de  $F^-$  (0,3 mg/L-1,5 mg/L).



**Figure IV.26 :** Cinétique de dissolution de l'hydroxyapatite en présence de différentes concentrations en  $F^-$  et  $0,1 \text{ mg/L}$  de  $Al^{3+}$

Dans les conditions expérimentales actuelles, l'Aluminium combiné au fluorure présente un effet inhibiteur d'une efficacité similaire par rapport au fluorure seul. Ceci est en accord avec ce qui a été prouvé expérimentalement par Haroula Koletsi-Kouanari et al. L'incorporation des ions  $F^-$  dans l'hydroxyapatite est accompagnée d'un changement de paramètre de la maille. Ce type de substitution provoque une augmentation de la cristallinité et de la stabilité structurale de l'hydroxyapatite, ainsi qu'une diminution de sa solubilité et de sa vitesse de dissolution dans les solutions acides [19].

IV.II.1.a. Taux d'inhibition et coefficient de dissolution d'CaHAp en présence de  $F^-$  et  $Al^{3+}$

Le calcul du taux d'inhibition et le coefficient de dissolution est représenté comme suit:

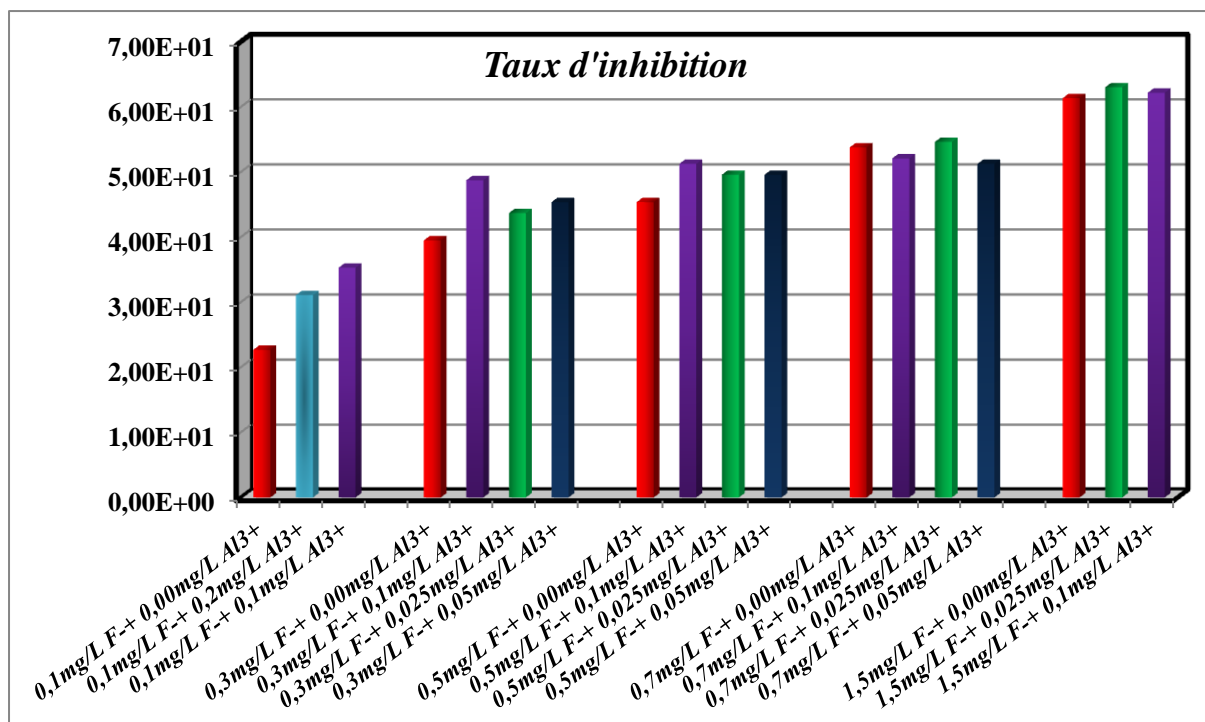


Figure IV.27.a : Taux d'inhibition en présence des ions Fluorures-Aluminium

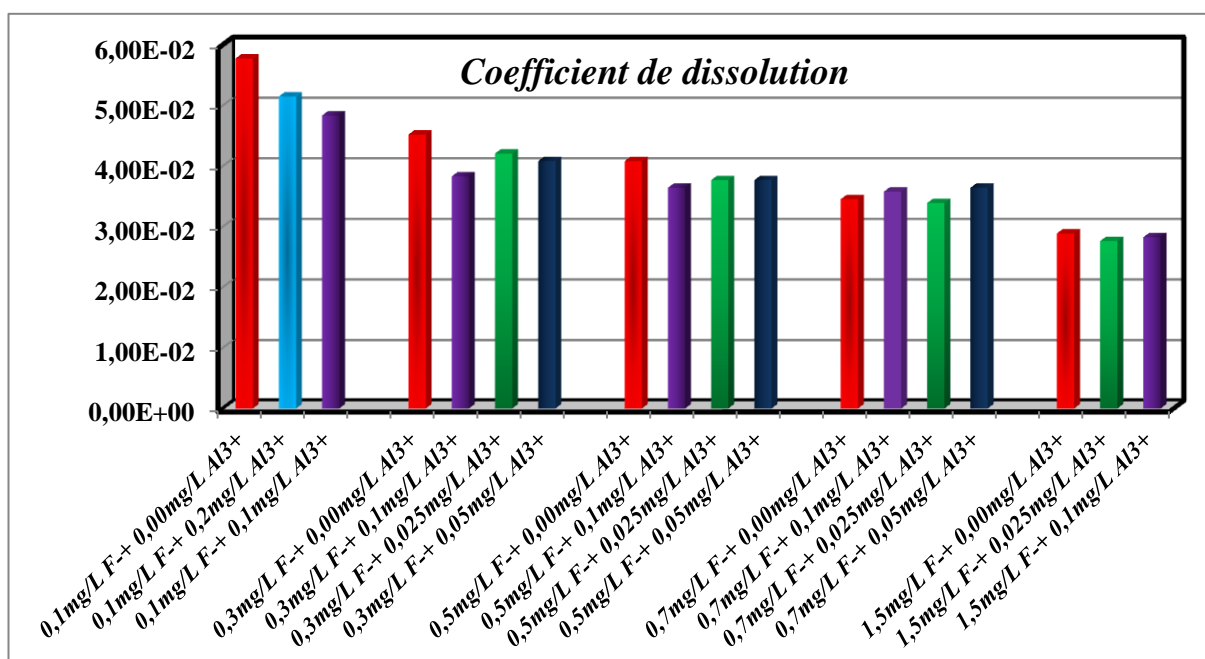


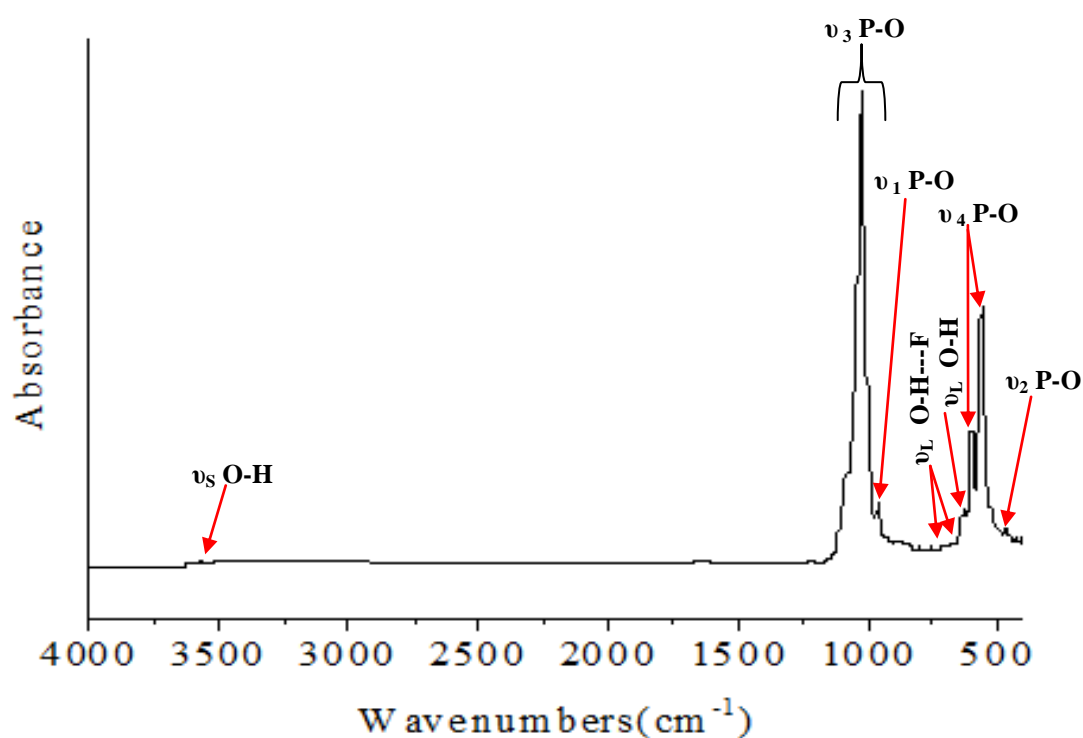
Figure IV.27.b : Coefficient de dissolution en présence des ions Fluorures-Aluminium

En fait, selon la figure ci-dessus (**a et b**) la teneur en  $F^-$  influe fortement sur le comportement des ions  $Al^{3+}$  et leurs réactivités. Une forte teneur de 1,5 mg/L de  $F^-$  et 0,025 mg/L de  $Al^{3+}$  exercent un effet inhibiteur plus important et conduit à une plus faible solubilité du biomatériau avec un coefficient de dissolution de  $2,76 \cdot 10^{-2}$ , ce qui est en concordance avec les travaux de Haroula Koletsi-Kouanari et al. [19]. Sachant que l'ion Aluminium 'ion métallique' existe dans nos échantillons avec une teneur non détectable à l'échelle de nano par absorption atomique (Four-graphite), vu ces effets indésirables sur la santé du consommateur à des fortes concentrations, exemple maladie d'Alzheimer.

Vu les résultats trouvés, il est important de noter que plus la concentration en ions  $F^-$  augmentent dans notre milieu en compétition avec les ions  $Al^{3+}$  plus le taux d'inhibition augmente et le coefficient de dissolution diminue. Cependant, deux problèmes de santé graves ont été associés à des concentrations élevées de fluorure dans les eaux souterraines, à savoir, la fluorose dentaire et la fluorose osseuse, alors dans ce cas l'aluminium ne présente pas une influence significative sur le taux d'inhibition de la dissolution de CaHAp qu'avec les ions fluorures.

#### ***IV.II.1.b. Caractérisation de CaHAp synthétique en présence de $F^-$ et $Al^{3+}$***

Le Spectre ATR-FTIR de la poudre d'hydroxyapatite en présence de 0,5 mg/L  $F^-$  et 0,1 mg/L  $Al^{3+}$  est présenté sur la figure **IV.28**:



**Figure IV.28 :** Spectre ATR-FTIR de la poudre d'hydroxyapatite en présence de 0,5 mg/L  $F^-$  et 0,1 mg/L  $Al^{3+}$

Les résultats du spectromètre ATR-FTIR ont été utilisés pour confirmer les groupes fonctionnels présents dans l'hydroxyapatite sont représentés comme suit :

Le spectre représenté sur la Fig. **IV.28**, on observe l'apparition de nouvelles bandes à 715 et 677  $cm^{-1}$ . Ces deux bandes sont attribuables aux interactions par liaison hydrogène entre les ions hydroxyles et fluorures, localisés dans les tunnels du réseau apatitique. Position, intensité et attribution des bandes ATR-FTIR de l'CaHAp sont représentés dans le Tab. **IV.3**. On note également l'absence de bande supplémentaire attribuable au mode de vibration de l'ion  $Al^{3+}$  adsorbé à la surface des particules d'apatite.

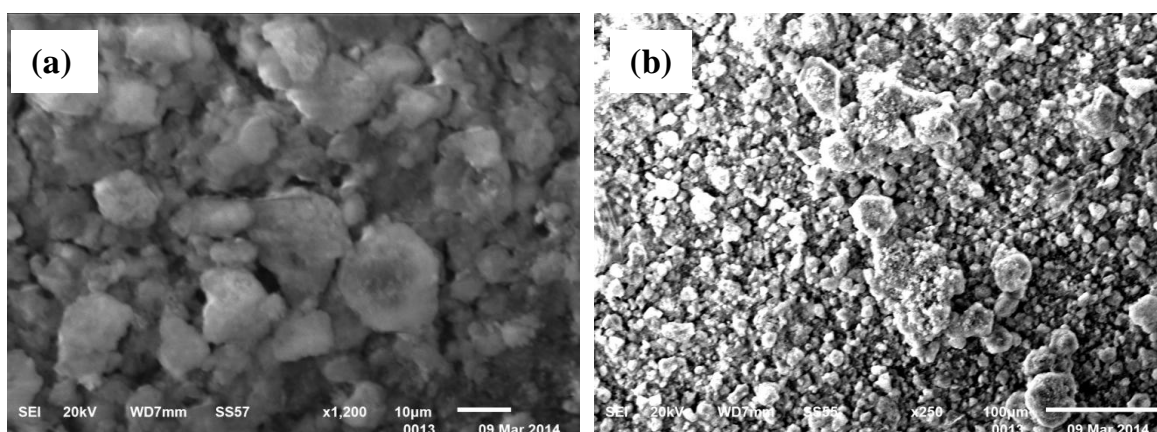
**Tableau IV.3 :** Position, intensité et attribution des bandes infrarouges de l'CaHAp synthétique en présence de 0,5 mg/L F<sup>-</sup> et 0,1 mg/L Al<sup>3+</sup>

<i>Position et intensité des bandes (cm<sup>-1</sup>)</i>	<i>Attribution</i>
480 (f)	$\nu_2$ P-O
565 (m) 603 (m)	$\nu_4$ P-O
967 (f)	$\nu_1$ P-O
1035 (F) 1091 (F)	$\nu_3$ P-O
632 (m)	$\nu_L$ O-H
3573 (f)	$\nu_S$ O-H
677 (f) 715 (f)	$\nu_L$ O-H---F

F : forte intensité. f: faible intensité. m: moyenne intensité

### 1. Caractérisation de CaHAp synthétique par microscope électronique à balayage (MEB)

Les images MEB des dépôts réalisés à partir de la poudre d'CaHAp en présence des ions F<sup>-</sup> et Al<sup>3+</sup> sont présentées sur la Figure IV.29 :



**Figure IV.29:** (a) 1,5 mg/ L F<sup>-</sup> + 0,00 mg/L Al<sup>3+</sup> + 20 mg CaHap x1,200; 10 µm  
(b) 1,5 mg/ L F<sup>-</sup> + 0,1 mg/L Al<sup>3+</sup> + 20 mg CaHa x250, 100 µm

Suite aux figures IV.28 et IV.29, il est clairement remarquable que les ions Al<sup>3+</sup> ne présentent aucun effet d'interférence qu'avec les ions F<sup>-</sup> présents en solution, ce qui

a été confirmé par les deux techniques d'analyses présentés ci-dessus. Nous observons l'insertion du fluor dans l'apatite conduit à la formation de la Fluorhydroxyapatite.

#### IV.II.2. Effet d'interférence des ions chlorures (Cl<sup>-</sup>)

Les ions Cl<sup>-</sup> ont également la capacité de s'incorporer au niveau de la structure de l'hydroxyapatite, jusqu'à remplacement total ou partiel des groupements hydroxyles, pour donner lieu à la formation de la Chlorapatite ou de la Chlorhydroxyapatite de formules chimiques respectives Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub> et Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>ClOH.

Le suivi cinétique de la dissolution d'hydroxyapatite en présence du mélange des solutions de F<sup>-</sup> et Cl<sup>-</sup> est représenté dans les figures suivantes :

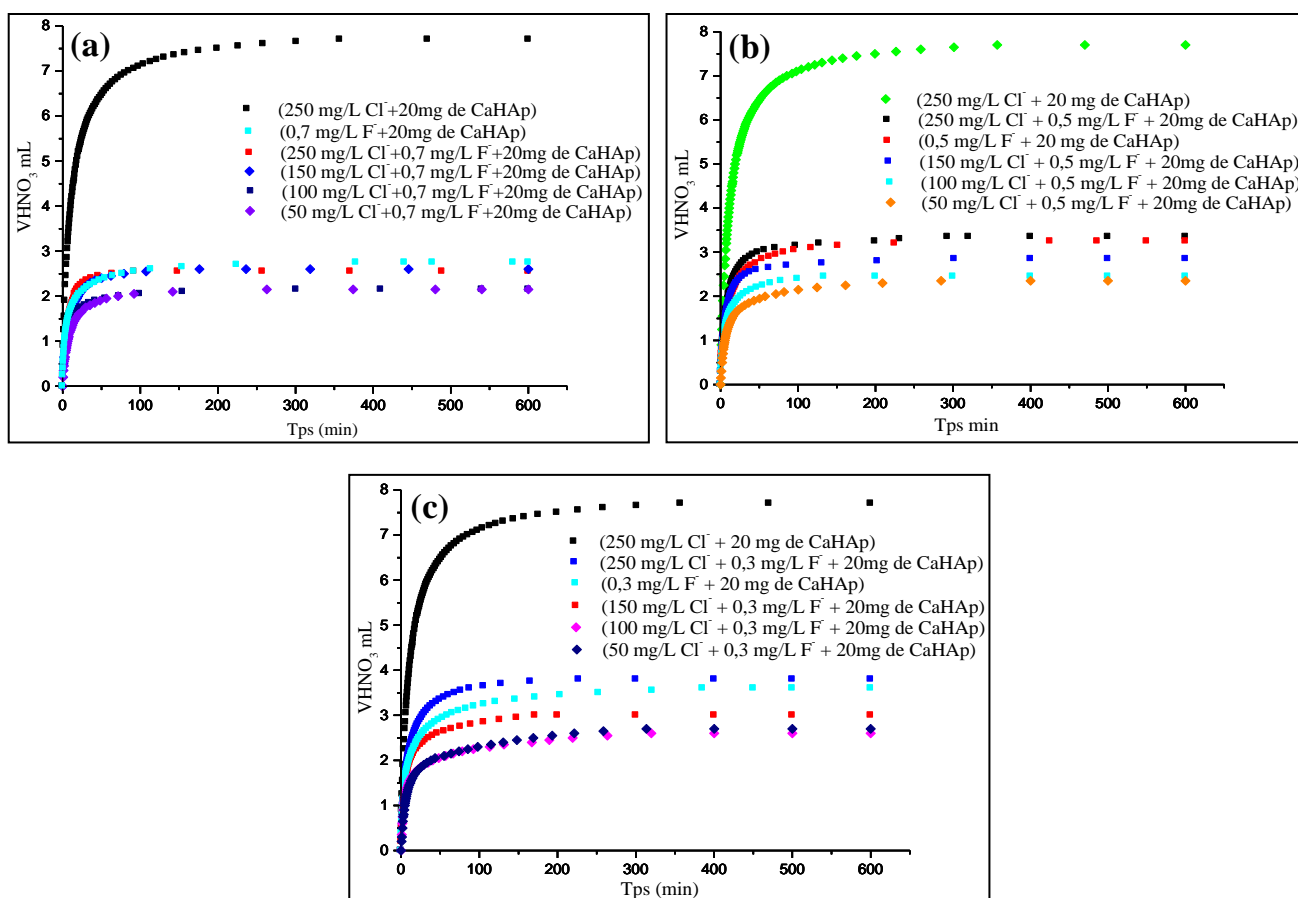
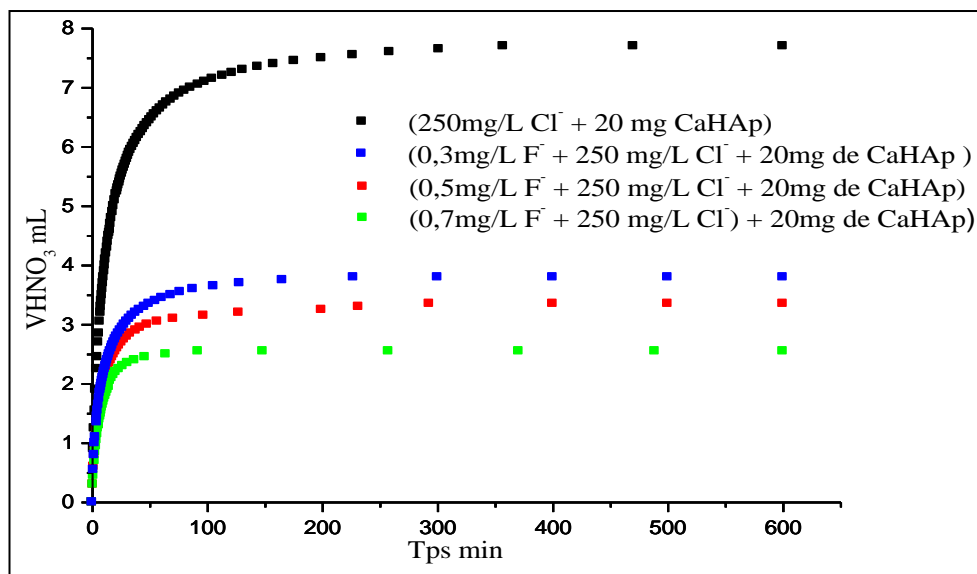


Figure IV.30 : (a-c) Cinétiques de dissolutions de l'hydroxyapatite en présence de différentes concentrations en F<sup>-</sup> et Cl<sup>-</sup>

- Selon la figure IV.30 (a-c), le suivi cinétique de la dissolution de CaHAp en présence de 0,3 ; 0,5 et 0,7 mg/L en Fluorures et des concentrations en ions Chlorures allant de 50 à 250 mg/L, nous a permis de déduire que les ions chlorures présentent une légère interférence sur le processus de la dissolution de CaHAp. Il apparaît que un taux d'inhibition modérément significatif a été observé pour le mélange constitué de 0,5 mg/L de  $F^-$  (dose prophylactique établie par le ministère de la santé) et 50 mg/L de  $Cl^-$ .
- La figure IV.31 ci-dessous explique clairement l'effet d'interférence et la concurrence des ions  $F^-$  qui l'emportent sur l'effet des chlorures [4]. Ce qui exprime que le rôle du fluor est bien mis en évidence, à travers ces courbes.



**Figure IV.31 :** Cinétique de dissolution de l'hydroxyapatite en présence de différentes concentrations en  $F^-$  et 250 mg/L de  $Cl^-$

#### *IV.II.2.a. Taux d'inhibition et coefficient de dissolution d'CaHAp en présence de $F^-$ et $Cl^-$*

Le taux d'inhibition et le coefficient de dissolution sont représentés dans les figures ci-dessous :

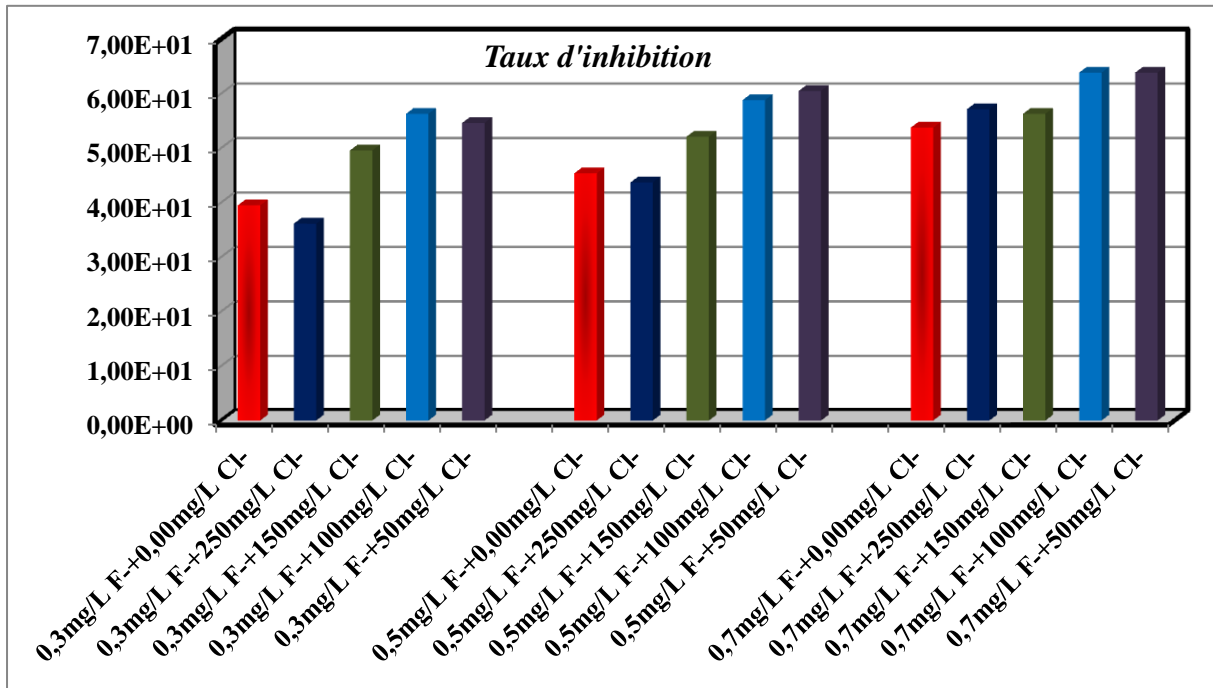


Figure IV.32.a : Taux d'inhibition en présence des ions Fluorures-Chlorures

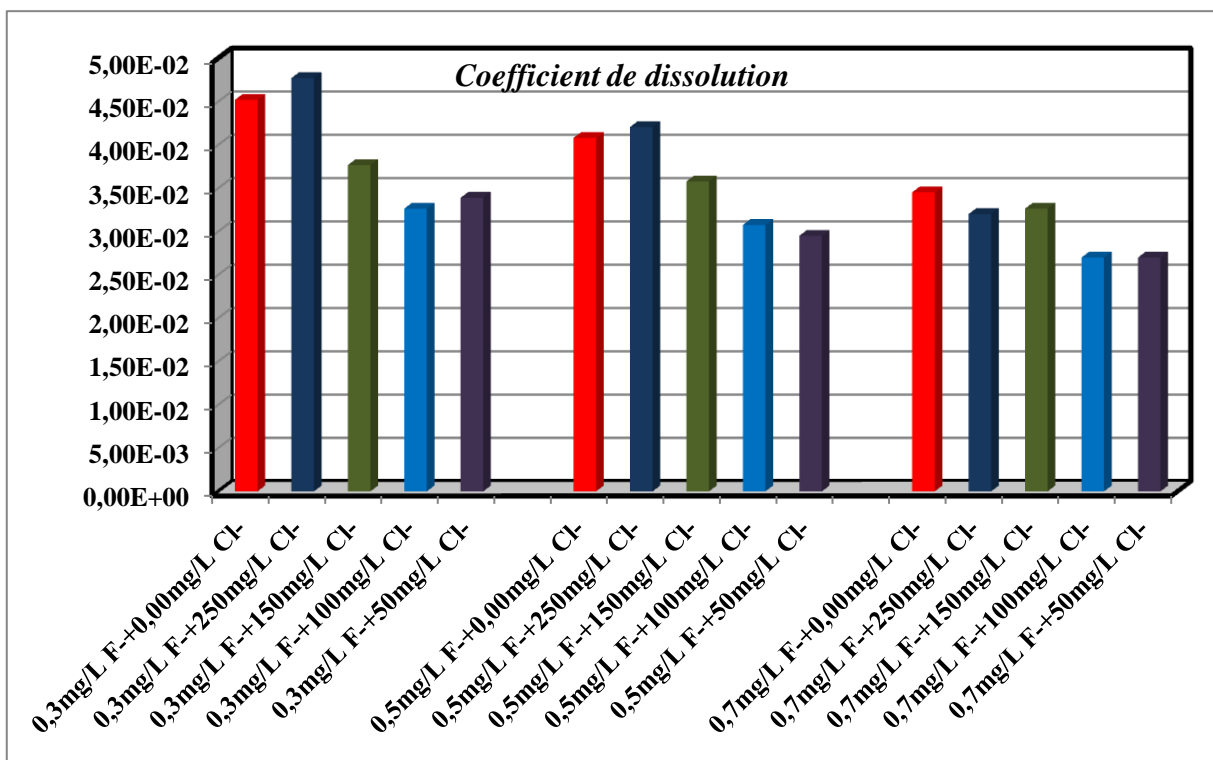


Figure IV.32.b : Coefficient de dissolution en présence des ions Fluorures-Chlorures

Il apparaît de nos résultats que le taux d'inhibition de 63,9 % a été observé pour des teneurs de 0,7 mg/L de F<sup>-</sup> et 50 mg/L en ions chlorures. L'évolution du pourcentage d'inhibition est en fonction de la teneur en ions fluorures présents en solution voir la Fig. (IV.32.a). Ceci est en accord avec les travaux antérieurs [4].

En outre, d'après d'autres travaux [20], la chlorapatite et la chlorhydroxyapatite sont moins soluble que l'hydroxyapatite, ce qui traduit que l'insertion totale ou partielle d'un halogène dans le réseau apatitique réduit sa solubilité dans un milieu acide.

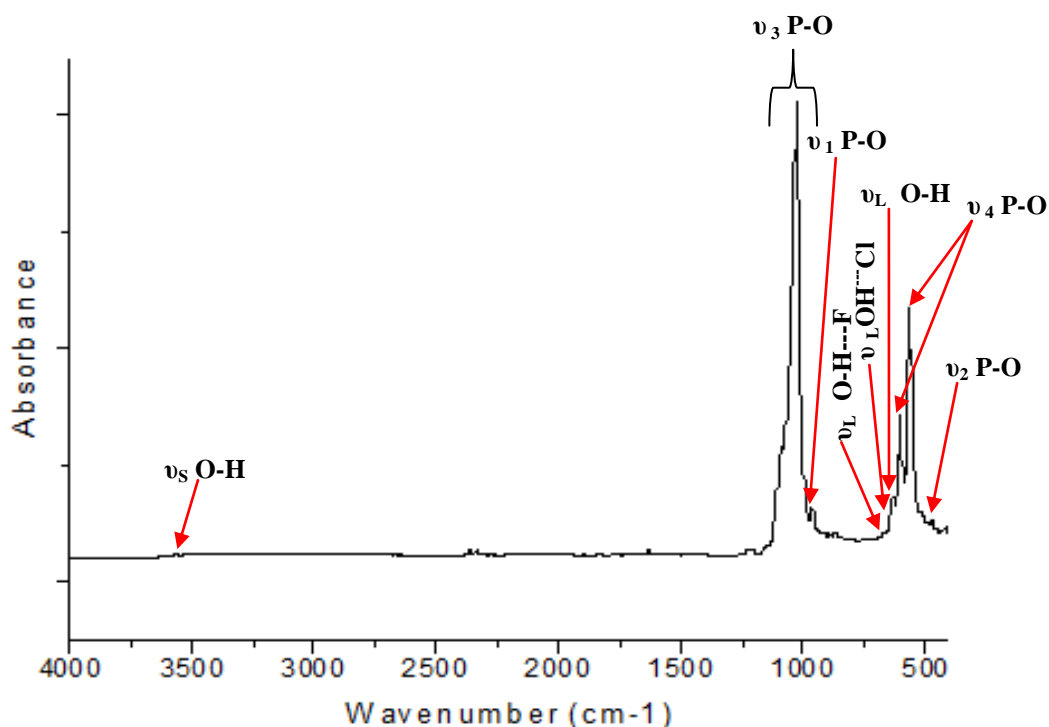
**Produits de solubilité :**  $pK_{sCaHAp} = 110,6$ ,  $pK_{sClCaHAp} = 113,5$ ,  $pK_{sClAp} = 115,4$

Il est reconnu aussi dans la littérature que la substitution des groupements OH<sup>-</sup> par des ions Cl<sup>-</sup> est accompagnée d'une expansion de la maille selon l'axe a et d'une contraction de ses dimensions selon l'axe c. L'importance des ions Cl<sup>-</sup> réside dans leur capacité à développer un environnement légèrement acide au niveau de la surface de l'os. Cet environnement est convenable pour la solubilisation des sels alcalins du minéral osseux et l'activation des enzymes acides sécrétées par ostéoclastes lors du remodelage osseux. Cependant les fortes teneurs en ions F<sup>-</sup> et/ou bien en Cl<sup>-</sup> (supérieures à celles de l'os naturel) posent des problèmes de toxicité; par conséquent la Fluorapatite et la Chloapatite (composés où les ions hydroxyde sont tous remplacés par des ions fluorures ou des ions chlorures) ne sont pas de bons biomatériaux [21].

Le taux d'échange d'ions OH<sup>-</sup> en CaHAp par Cl<sup>-</sup> doit dépendre de la concentration de F<sup>-</sup> dans la dissolution de l'hydroxyapatite.

#### ***IV.2.b. Caractérisation de CaHAp synthétique en présence de F<sup>-</sup> et Cl<sup>-</sup>***

Le Spectre ATR-FTIR de la poudre d'hydroxyapatite en présence de 0,5 mg/L F<sup>-</sup> et 50 mg/L Cl<sup>-</sup> est présenté sur la figure IV.33:



**Figure IV.33:** Spectre ATR-FTIR de la poudre d'hydroxyapatite en présence de 0,5 mg/L  $F^-$  et 50 mg/L  $Cl^-$

Les positions des bandes d'absorption relatives aux groupements  $PO_4^{3-}$  sont reportées dans le Tab. IV.4. On constate que ces bandes sont semblables à celles observées pour l'hydroxyapatite synthétique de référence. Il s'agit des bandes d'absorption situées entre  $1092-960\text{ cm}^{-1}$  et  $603-480\text{ cm}^{-1}$  dans la Fig. IV.33. Les bandes d'absorption qui correspondent aux O-H à  $3560\text{ cm}^{-1}$  et à  $630\text{ cm}^{-1}$  sont aussi présentes attestant ainsi d'une chloruration partielle de l'CaHAp.

Suite à la présence de  $F^-$  et l'incorporation progressive de  $Cl^-$  a généré une nouvelle bande fine à  $669\text{ cm}^{-1}$  qui est due à la présence d' $OH^-$  voisin du  $Cl^-$  dans une configuration hydrogénée O-H---Cl avec la formation de chlorhydroxyaptite ( $Ca_{10}(PO_4)_6ClOH$ ) [22]. Nous remarquons que la bande O-H---F de  $\nu_L = 674\text{ cm}^{-1}$  est toujours présente.

**Tableau IV.4 :** Position, intensité et attribution des bandes infrarouges de l'CaHAp synthétique en présence de 0,5 mg/L F<sup>-</sup> et 50 mg/L Cl<sup>-</sup>

<i>Position et intensité des bandes (cm<sup>-1</sup>)</i>	<i>Attribution</i>
480 (f)	$\nu_2$ P-O
565 (m) 603 (m)	$\nu_4$ P-O
967 (f)	$\nu_1$ P-O
1035 (F) 1092 (f)	$\nu_3$ P-O
630 (m)	$\nu_L$ O-H
3560 (f)	$\nu_S$ O-H
669 (f)	$\nu_L$ O-H---Cl
674 (f)	$\nu_L$ O-H---F

F : forte intensité. f: faible intensité. m: moyenne intensité

### ***IV.II.3. Effet d'interférence des ions sulfates (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)***

Le suivi cinétique de la dissolution d'hydroxyapatite en présence du mélange de solutions de F<sup>-</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> est représenté dans les figures suivantes :

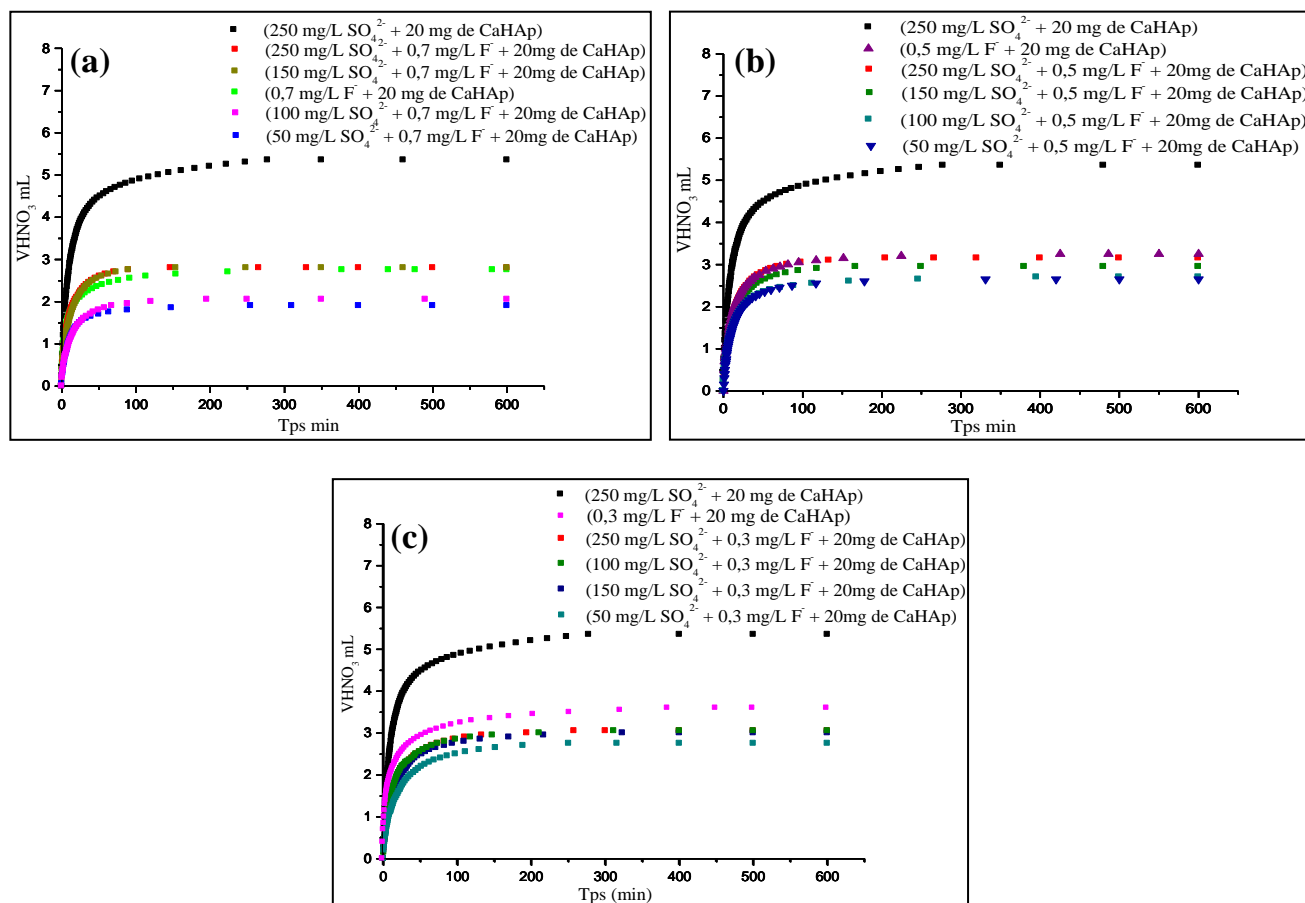


Figure IV.34 : (a-c) Cinétique de dissolution de l'hydroxyapatite en présence de différentes concentrations en F<sup>-</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

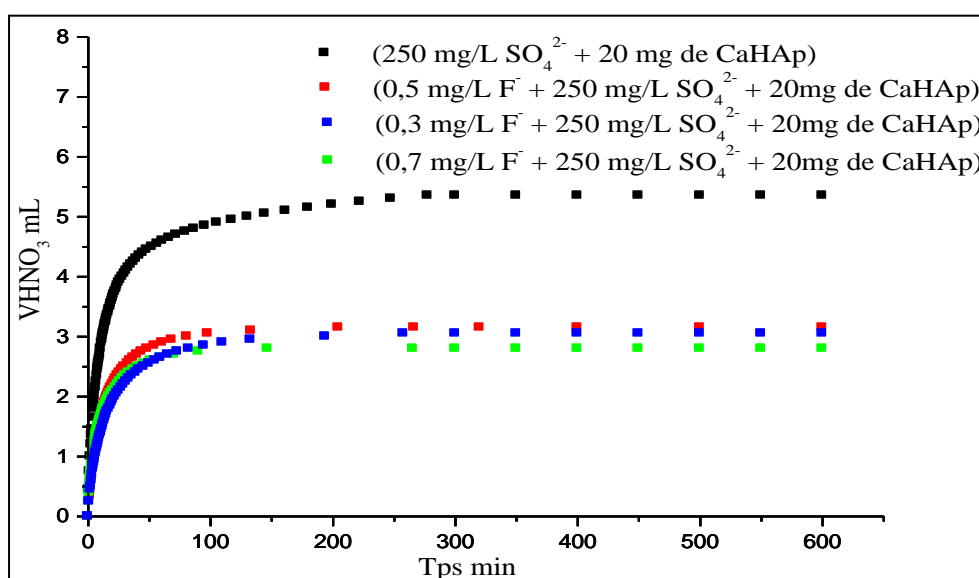


Figure IV.35 : Cinétique de dissolution de l'hydroxyapatite en présence de différentes concentrations en F<sup>-</sup> et 250 mg/L de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

A travers les résultats représentés ci-dessous (IV.34 et IV.35), il est clairement remarquable que les ions sulfates ne présentent aucun effet d'interférence avec les ions fluorures sur le phénomène de dissolution. Ce qui explique que les ions  $SO_4^{2-}$  n'interfèrent pas avec les ions  $F^-$  en même sites dans la structure cristallographique d'apatite.

**IV.II.3.a. Taux d'inhibition et coefficient de dissolution d'CaHAp en présence de  $F^-$  et  $SO_4^{2-}$**

Le calcul du taux d'inhibition et le coefficient de dissolution est illustré dans les figures ci-dessous :

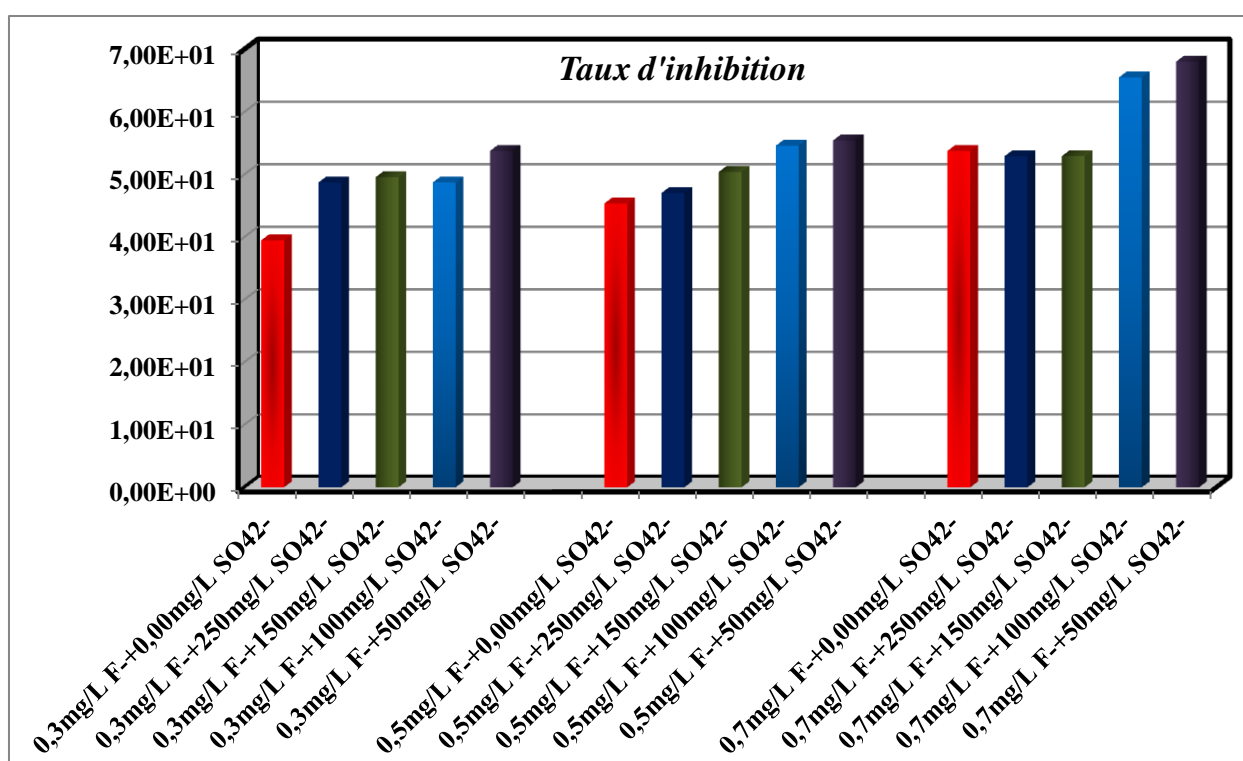


Figure IV.36.a : Taux d'inhibition en présence des ions fluorures-Sulfates

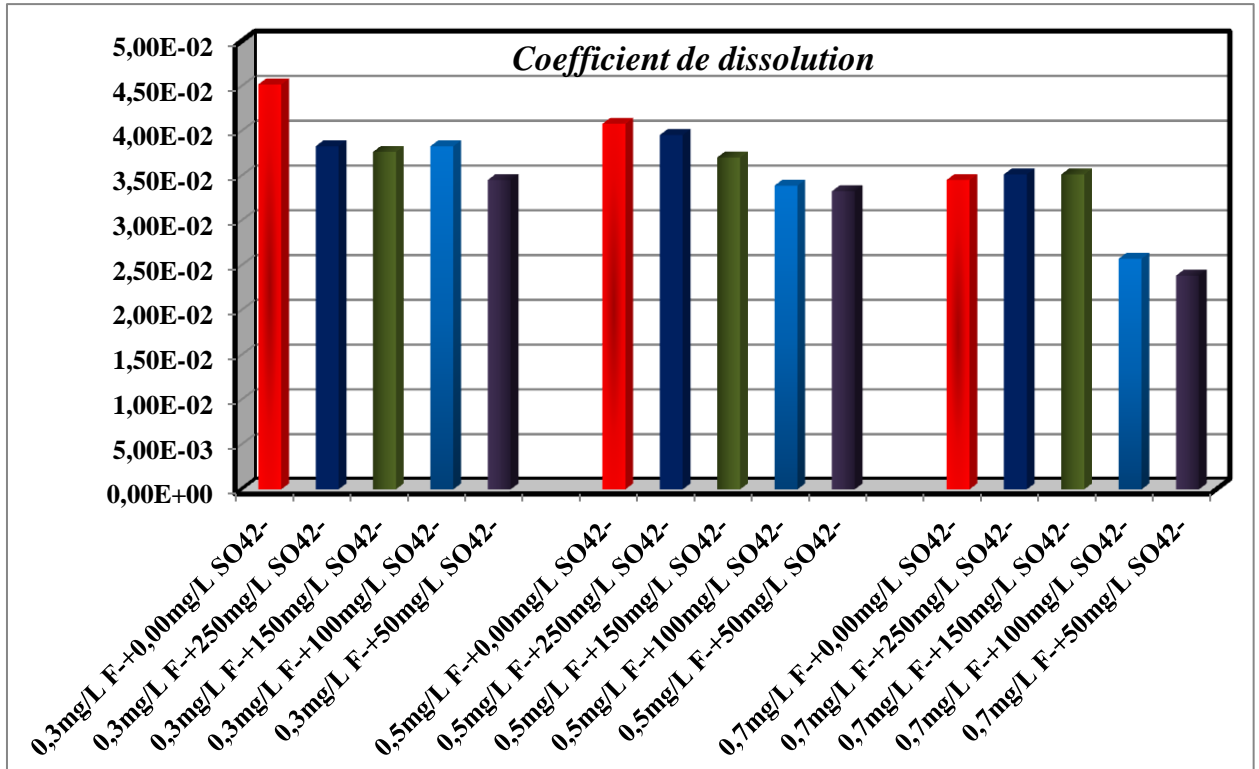
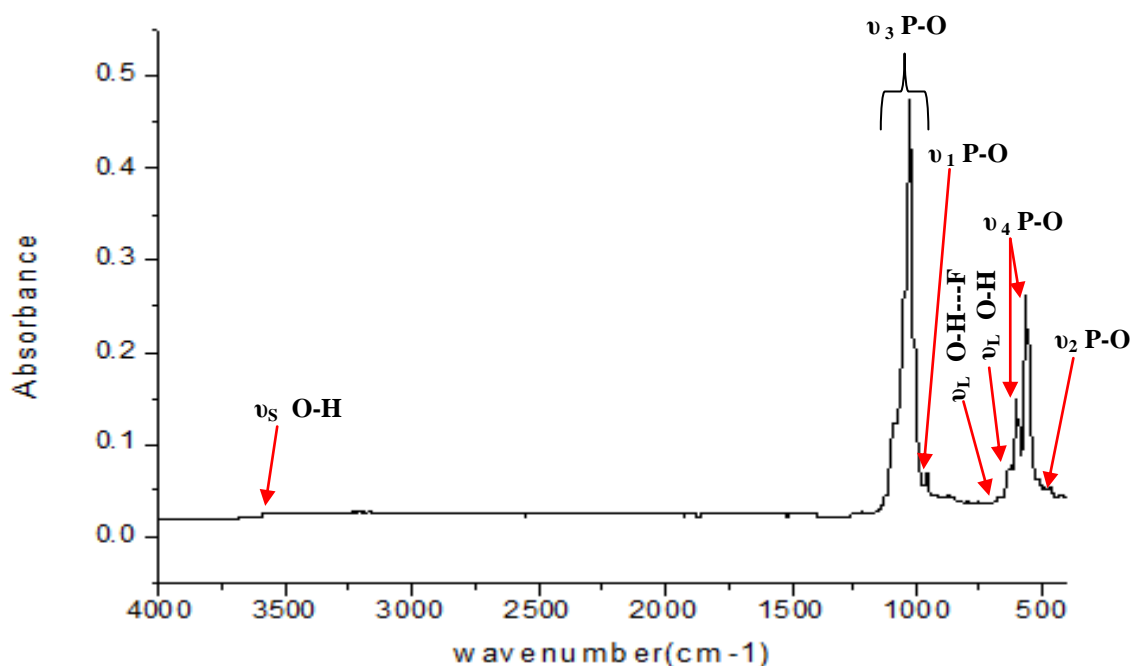


Figure IV.36.b : Coefficient de dissolution en présence des ions fluorures-Sulfates

#### IV.II.3.b. Caractérisation de CaHAp synthétique en présence de F<sup>-</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

Le Spectre ATR-FTIR de la poudre d'hydroxyapatite en présence de 0,5 mg/L F<sup>-</sup> et 100 mg/L SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> est illustré sur la figure IV.37:



**Figure IV.37:** Spectre ATR-FTIR de la poudre d'hydroxyapatite en présence de 0,5 mg/L F<sup>-</sup> et 100 mg/L SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

**Tableau IV.5 :** Position, intensité et attribution des bandes infrarouges de l'CaHAp synthétique en présence de 0,5 mg/L F<sup>-</sup> et 100 mg/L SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

<i>Position et intensité des bandes (cm<sup>-1</sup>)</i>	<i>Attribution</i>
480 (f)	ν <sub>2</sub> P-O
565 (m) 603 (m)	ν <sub>4</sub> P-O
970 (f)	ν <sub>1</sub> P-O
1035 (F) 1092 (f)	ν <sub>3</sub> P-O
632 (m)	ν <sub>L</sub> O-H
3570 (f)	ν <sub>s</sub> O-H
677 (f)	ν <sub>L</sub> O-H---F

F : forte intensité. f: faible intensité. m: moyenne intensité

Le spectre ATR-FTIR ainsi que le tableau **IV.5** ci-dessus ne présentent aucun pic significatif de la combinaison ou l'insertion des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  avec les ions  $\text{OH}^-$ .

Il a été démontré que les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  substituent des ions  $\text{PO}_4^{3-}$  au sein du réseau de l'apatite. L'incorporation de  $\text{SO}_4^{2-}$  dans la structure apatitique entraîne une augmentation de trouble de la structure et par conséquent, provoque une diminution de la cristallinité, comme été confirmé par diffraction des rayons X et par spectroscopie ATR-FTIR réalisés dans des travaux antérieurs [23]. Ceux-ci confirment nos résultats trouvés expérimentalement.

#### ***IV.II.4. Effet d'interférence des ions bicarbonates ( $\text{HCO}_3^-$ )***

Le suivi cinétique de la dissolution d'hydroxyapatite en présence du mélange des solutions de  $\text{F}^-$  et  $\text{HCO}_3^-$  est illustré dans la figure **IV.38 (a-c)**.

Au vu des résultats obtenus, les bicarbonates ont montré un effet d'interférence extrêmement négatif avec les différentes concentrations d'ions fluorures sur le taux d'inhibition de la dissolution d'hydroxyapatite Fig. **IV.38 (a-c)**, Cela peut être attribué à la force de répulsion coulombienne élevée, ce qui réduit les interactions de mobilité des ions fluorures avec les sites actifs d' $\text{OH}^-$ . Cette interférence des ions de bicarbonates peut être due à la libération d'ions  $\text{OH}^-$  de l'hydrolyse de  $\text{NaHCO}_3$  qui augmente le pH du milieu et qui sera en concurrence avec des ions fluorures dans les sites actifs de la poudre d'hydroxyapatite. Une interférence parallèle a également été observée dans d'autres travaux de recherches [24].

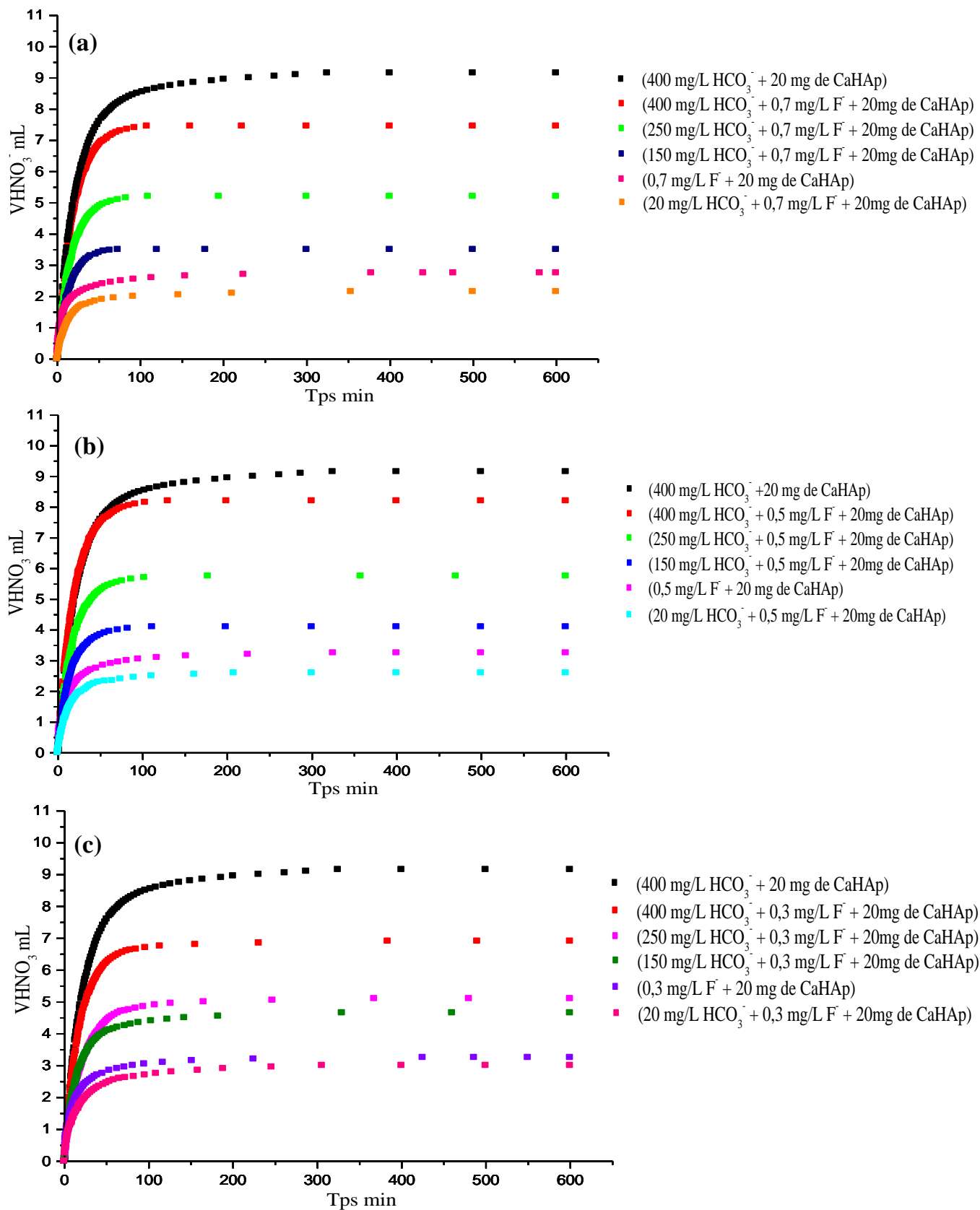


Figure IV.38 : (a-c) Cinétique de dissolution de l'hydroxyapatite en présence de différentes concentrations en  $\text{F}^-$  et  $\text{HCO}_3^-$

IV.II.4.a. Taux d'inhibition et coefficient de dissolution d'CaHAp en présence de  $F^-$  et  $HCO_3^-$

Le taux d'inhibition et le coefficient de dissolution sont illustrés dans les figures suivantes :

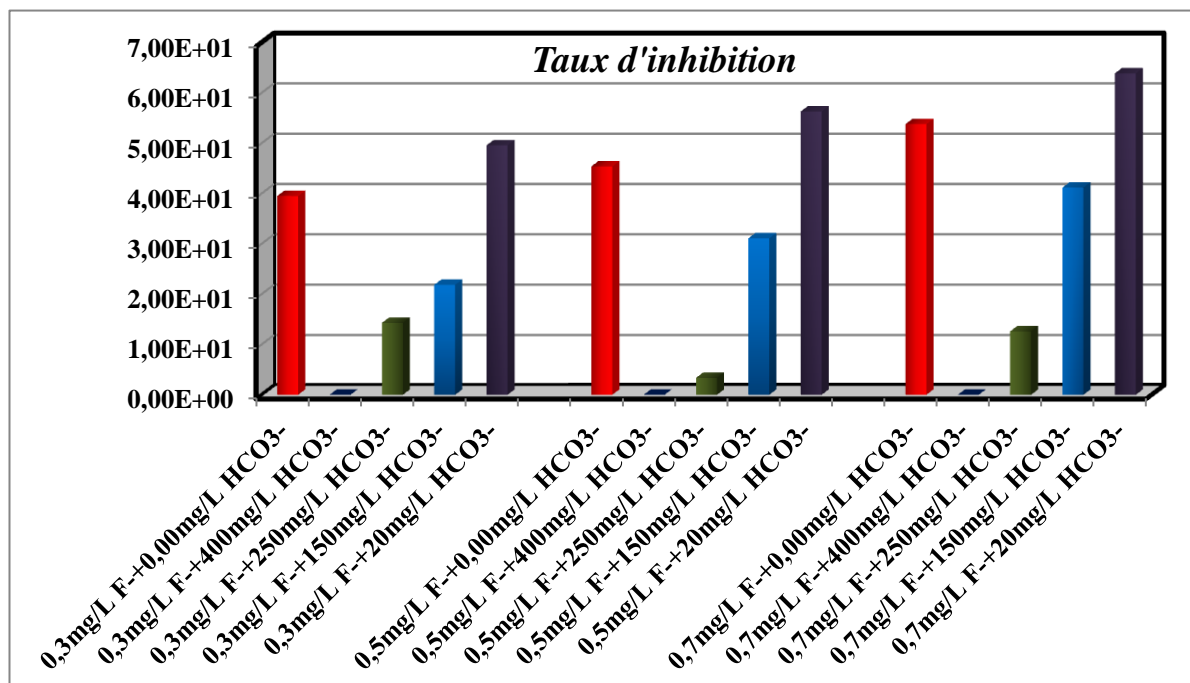


Figure IV.39.a : Taux d'inhibition en présence des ions Fluorures-Bicarbonates

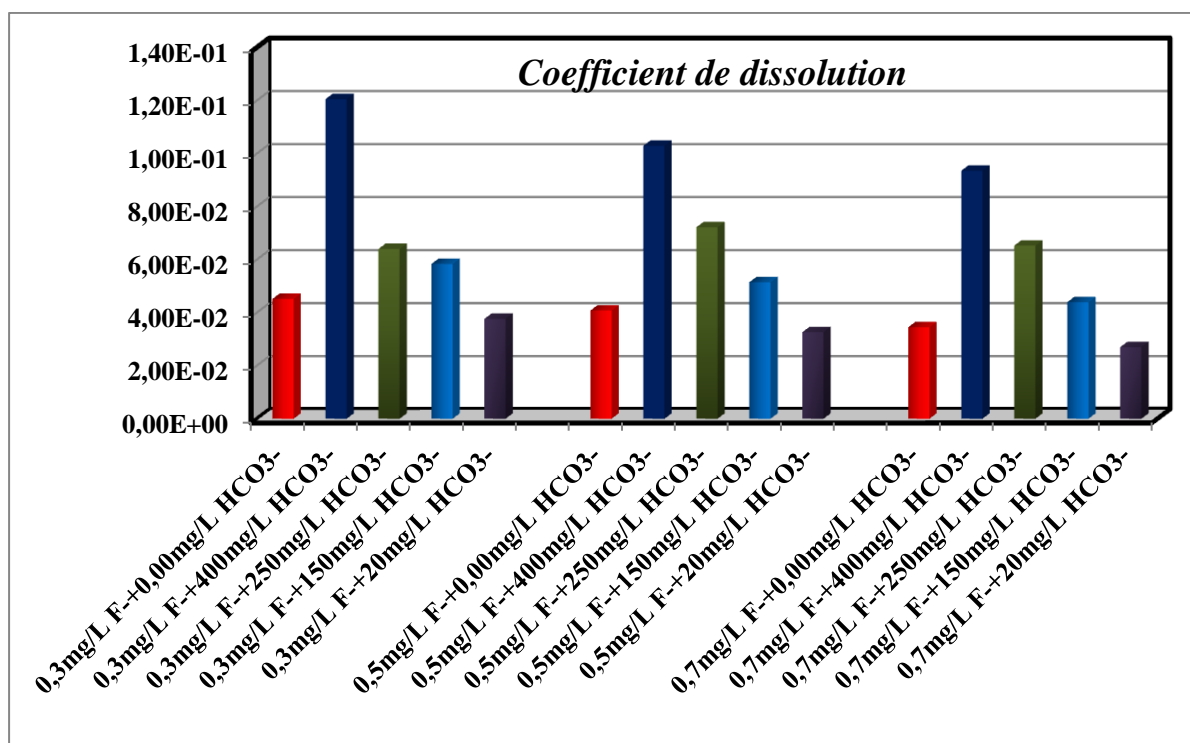


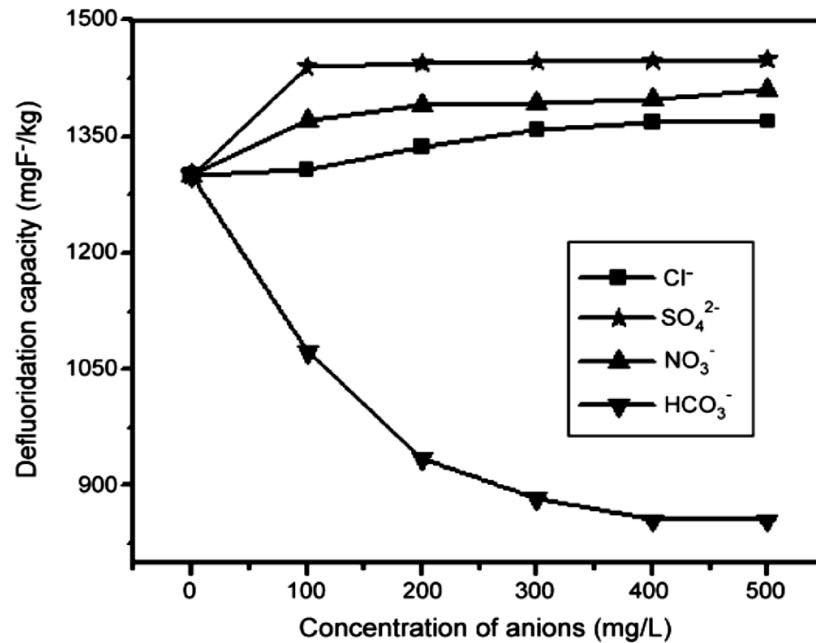
Figure IV.39.b : Coefficient de dissolution en présence des ions Fluorures-Bicarbonates

A travers les résultats mentionnés dans les figures ci-dessus, le taux d'inhibition idéal est observé pour des faibles teneurs de 20 mg/L en ions bicarbonates, ce qui explique clairement la compétition existante entre les deux ions et leurs insertions dans les sites actifs d' $\text{OH}^-$  et  $\text{PO}_4^{3-}$ .

Il est important de signaler qu'au cours de nos cinétiques, il a été observé que plus on diminue à un certain minimum de concentrations en  $\text{HCO}_3^-$ , ces ions perdent leurs effets d'interférences avec les ions fluorures c'est ce qui a été remarqué dans les mélanges de 0,3 ; 0,5 et 0,7 mg/L  $\text{F}^-$  avec 20 mg/L de  $\text{HCO}_3^-$ . Ceux-ci peuvent être dus à la quantité ou au rayon ionique des ions  $\text{HCO}_3^-$  en solution et leurs préférences d'insertions dans la structure d'apatite.

En outre, le taux de la dissolution d'hydroxyapatite diminue progressivement avec l'augmentation de la concentration de  $\text{F}^-$  en solution. Il apparaît que dans les cinétiques de 0,3 ; 0,5 et 0,7 mg/L  $\text{F}^-$  avec 400 mg/L de  $\text{HCO}_3^-$ , on retrouve le même phénomène, plus le milieu réactionnel est riche en  $\text{HCO}_3^-$  plus le coefficient de dissolution et l'effet d'interférence sont importants voir les figures ci-dessus.

Dans la littérature, C. Sairam Sundaram et al. [4], ont réalisé des études de défluoration chimique de composite n-CaHAp en présence d'ions concurrents tels que les sulfates, chlorures, nitrates et bicarbonates qui sont éventuellement présents dans l'eau ont été vérifié expérimentalement ce qui sont reportés sur la figure suivante :



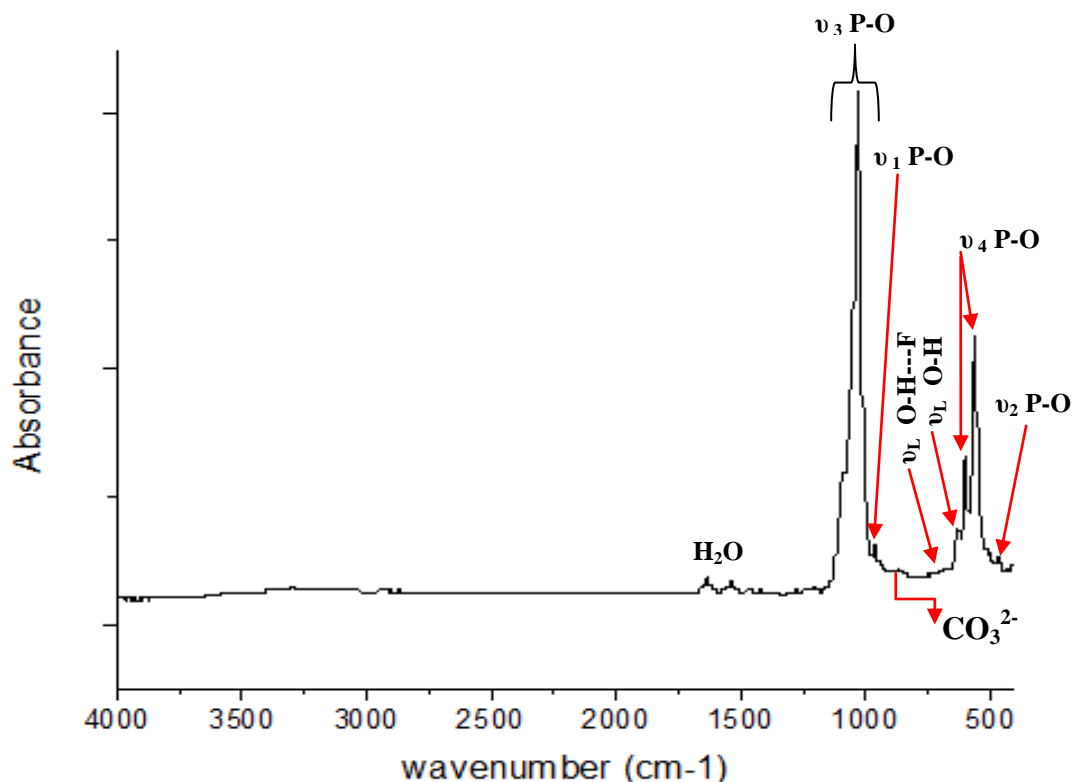
**Figure IV.40** : Effet des anions interférents dans la défluoruration chimique de n-CaHAp [4].

Selon les résultats trouvés, il a été déduit que la présence d'ions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{NO}_3^-$  ne présentent pas d'influence significative sur le taux d'inhibition du composite.

Cependant la présence d'ions bicarbonates a entraîné une diminution de défluoruration. Cela est dû à la compétition des ions bicarbonates avec du fluorure sur les sites d'adsorption. En effet, une tendance similaire a été remarquée pendant l'étude de l'alumine activée et l'argile montmorillonite comme sorbant pour l'élimination du fluorure [16,17].

#### **IV.II.4.b. Caractérisation de CaHAp synthétique en présence de $\text{F}^-$ et $\text{HCO}_3^-$**

Le Spectre ATR-FTIR de la poudre d'hydroxyapatite en présence de 0,5 mg/L  $\text{F}^-$  et 20 mg/L  $\text{HCO}_3^-$  est illustré sur la figure IV.41:



**Figure IV. 41:** Spectre ATR-FTIR de la poudre d'hydroxyapatite en présence de 0,5 mg/L F<sup>-</sup> et 20 mg/L HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>

**Tableau IV.6 :** Position, intensité et attribution des bandes infrarouges de l'CaHAp synthétique en présence de 0,5 mg/L F<sup>-</sup> et 20 mg/L HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>

<i>Position et intensité des bandes (cm<sup>-1</sup>)</i>	<i>Attribution</i>
480 (f)	ν <sub>2</sub> P-O
565 (m) 603 (m)	ν <sub>4</sub> P-O
970 (f)	ν <sub>1</sub> P-O
1035 (F) 1092 (f)	ν <sub>3</sub> P-O
1631 (f)	ν <sub>L</sub> O-H
632 (m)	ν <sub>L</sub> O-H
864 (f)	νCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )
677 (f)	ν <sub>L</sub> O-H---F

F : forte intensité. f: faible intensité. m: moyenne intensité

Vu des résultats obtenus, Fig. **IV.41** et Tab. **IV.6** une observation intéressante est l'apparition d'une nouvelle bande à  $864\text{ cm}^{-1}$ , elle s'agit de la substitution des ions carbonates avec les ions  $\text{OH}^-$ . On note également l'apparition de deux bandes supplémentaires vers  $1525\text{ cm}^{-1}$  et  $1631\text{ cm}^{-1}$  attribuables aux modes de vibration des molécules d'eau adsorbée à la surface des particules d'apatite [22].

La substitution rapide peut être associée à la vitesse initiale d'insertion plus élevée qui est à son tour reliée aux taux des bicarbonates en solution comme confirmé par la variation rapide initiale du pH de la solution préparé au cours du temps d'immersion du CaHAp dans la cellule (Fig. **IV.38 (a-c)**).

#### **IV.II.5. Discussion générale**

Suite aux résultats obtenus, nous constatons que :

- L'Aluminium combiné au fluorure présente un effet inhibiteur d'une efficacité similaire par rapport à l'effet en présence de fluorure seul. Ainsi que l'incorporation des ions  $\text{F}^-$  dans l'hydroxyapatite est accompagnée d'un changement de paramètre de la maille.
- la teneur en  $\text{F}^-$  influe fortement sur le comportement des ions  $\text{Al}^{3+}$  et leurs réactivités: une forte teneur de  $1,5\text{ mg/L}$  de  $\text{F}^-$  et  $0,025\text{ mg/L}$  de  $\text{Al}^{3+}$  exerce un effet inhibiteur plus important et conduit à une plus faible solubilité du biomatériau avec un coefficient de dissolution de  $2,76.10^{-2}$ .
- le suivi cinétique de la dissolution de CaHAp en présence de  $0,3$  ;  $0,5$  et  $0,7\text{ mg/L}$  en Fluorures et des concentrations en ions Chlorures allant de  $50$  à  $250\text{ mg/L}$ , nous a permis de déduire que les ions chlorures présentent une légère interférence sur le processus de la dissolution de CaHAp. Il apparaît qu'un taux d'inhibition modérément significatif a été observé pour le mélange constitué de  $0,5\text{ mg/L}$  de  $\text{F}^-$  (dose prophylactique établie par le ministère de la santé) et  $50\text{ mg/L}$  de  $\text{Cl}^-$ .
- Il apparaît de nos résultats que le taux d'inhibition de  $68,1\%$  a été observé pour des teneurs de  $0,7\text{ mg/L}$  de  $\text{F}^-$  et  $50\text{ mg/L}$  en ions chlorures. L'évolution du pourcentage d'inhibition est en fonction de la teneur en ions fluorures présents en solution.

- L'importance des ions  $\text{Cl}^-$  réside dans leur capacité à développer un environnement légèrement acide au niveau de la surface de l'os. Cet environnement est convenable pour la solubilisation des sels alcalins du minéral osseux et l'activation des enzymes acides sécrétées par ostéoclastes lors du remodelage osseux. Cependant les fortes teneurs en ions  $\text{F}^-$  et/ou bien en  $\text{Cl}^-$  (supérieures à celles de l'os naturel) posent des problèmes de toxicité.
- L'incorporation de  $\text{SO}_4^{2-}$  dans la structure apatitique entraîne une augmentation du trouble de la structure et par conséquent, provoque une diminution de la cristallinité, comme été confirmé par diffraction des rayons X et par spectroscopie ATR-FTIR.
- A travers les résultats mentionnés dans les figures ci-dessus, le taux d'inhibition idéal est observé pour des faibles teneurs de 20 mg/L en ions bicarbonates, ce qui explique clairement la compétition existante entre les deux ions et leurs insertions dans les sites actifs d' $\text{OH}^-$  et  $\text{PO}_4^{3-}$ .

En conclusion, les capacités d'adsorption de fluorure en présence des anions coexistant augmentent dans l'ordre de chlorure < sulfate < carbonate. L'affinité relative pour le fluorure adsorbant par rapport à d'autres anions est susceptible d'être lié à des rayons ioniques. L'ordre des rayons ioniques est le fluorure (0,133 nm) < ion hydroxyle (0,137 nm) < chlorure (0,167 nm) < sulfate (0,230 nm) < bicarbonate (0,350 nm) [25]. En raison du rayon ionique plus petit, l'ion fluorure est mieux adapté à la structure cristalline d'apatite et peut se substituer à l'ion hydroxyle dans CaHAp, ce qui donne la fluorapatite plus stable thermodynamiquement ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ), tandis que d'autres anions sont trop volumineux pour être facilement accommodés.

### *IV.III. Simulation du fluide biologique avec possibilité d'application dans la dissolution de l'hydroxyapatite dentaire et formation de biofilm à la surface*

#### *IV.III. Introduction*

Les biomatériaux sont des matériaux non vivants conçus et utilisés dans un dispositif médical destinés à interagir avec les systèmes biologiques à des fins thérapeutiques ou préventives. La santé bucco-dentaire est un élément essentiel d'une bonne santé et une bonne santé bucco-dentaire est un droit humain fondamental. L'amélioration de l'état de santé buccodentaire est essentiellement attribuée à la consommation de doses modérées en fluor. L'eau de boisson reste le vecteur principal de l'apport de cet oligo-élément qui inhibe la dissolution des cristaux d'hydroxyapatite CaHAp de formule  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  : constituant chimique de l'émail dentaire par formation de la Fluoroapatite FAp, biomatériau plus résistant aux attaques acides [26]. La variation du pH buccal joue un rôle fondamental dans la dissolution de l'CaHAp et en conséquence sur l'évolution de la carie dentaire [27].

Dans ce contexte, ce travail consiste à évaluer in vitro l'effet de la variation du pH dans un dispositif microfluidique [28] sur la dissolution de l'hydroxyapatite dans des conditions opératoires similaires à celles de la cavité buccale, dans différents milieux, à savoir :

- ❖ un milieu de différents pH allant de 4,32 à 7,00;
- ❖ présence de la bactérie dans une solution nutritive avec et sans glucose.

Nous vivons dans un monde peuplé de bactéries. Notre corps est un réservoir où se mêlent des micro-organismes commensaux et parfois des pathogènes. Depuis Pasteur, les progrès des techniques modernes de la biologie moléculaire ont évolués. C'est ainsi qu'aujourd'hui il a été identifié environ 1000 espèces différentes de bactéries dans la cavité buccale. Celle-ci est colonisée par des bactéries qui adhèrent sur les dents et forment la plaque dentaire qui prend le nom aujourd'hui de *biofilm*.



**Figure IV.42** : Biofilm bactérien sur une surface dentaire [29]

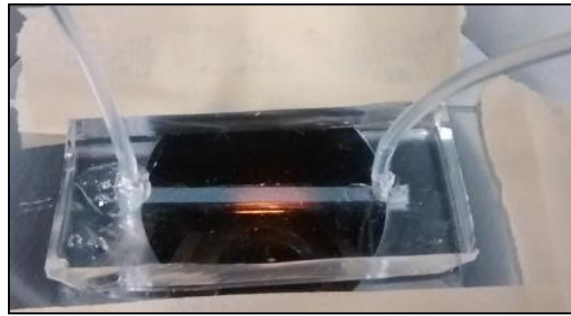
### *IV.III.1. Protocole expérimental*

#### *IV.III.1.a. Dispositif Microfluidique*

La microfluidique est la science qui traite le contrôle et la manipulation de liquide dans les canaux avec, au moins une dimension inférieure à 1000  $\mu\text{m}$ . Les dispositifs microfluidiques présentent une plateforme prometteuse pour les études de biofilms bactériens parce qu'ils fournissent un système fermé dans lequel les biofilms bactériens peuvent interagir avec les environnements hydrodynamiques. Le fluide qui circule dans ces dispositifs est très stable et le rendement de réponse est rapide en raison du faible nombre de Reynolds. En outre, dans les dispositifs microfluidiques, on peut créer des modèles *in vivo* avec des conditions précises [30] dans les plates formes de culture en trois dimensions. L'approche microfluidique peut potentiellement révéler le mécanisme de formation d'un Biofilm sous-jacent et de résoudre un certain nombre de problèmes lors de sa croissance [31].

Notre expérimentation a pour but de fabriquer un dispositif microfluidique permettant de confiner l'analyte au fond du micro-canal à partir de 10 gr du PDMS (Sylgard184, Dow Corning, Canada) et un 1 gr du solidifiant en utilisant un moule standard pour le construire sur une lame de verre.

Le dispositif expérimental est représenté comme suit :



**Figure IV.43 :** Dispositif microfluidique

Le montage microfluidique permet de réaliser les étapes suivantes:

- 1- Manipulation de liquides dans des canaux dont une des dimensions est de 2 mm.
- 2- Contrôler efficacement l'environnement chimique et physique à l'intérieur du microcanal.

#### ***IV.III.1.b. Souches bactériennes et conditions de culture***

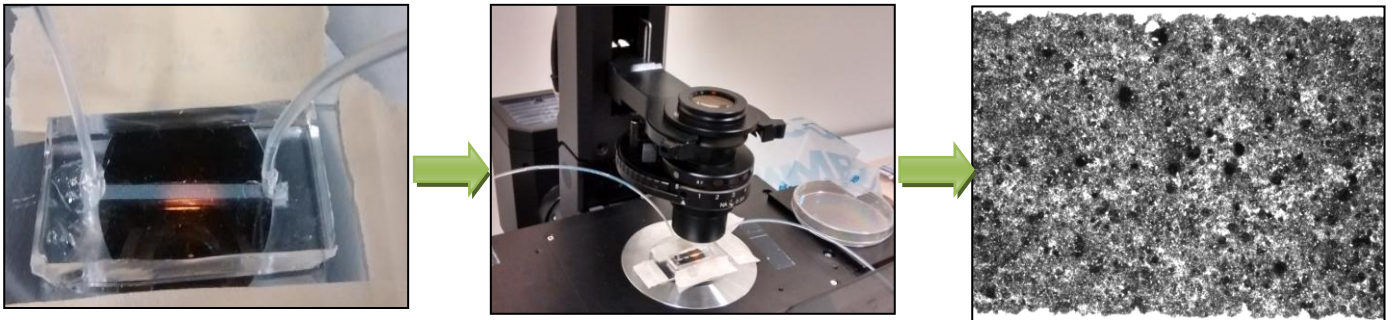
La bactérie *Streptococcus Salivarius* a été choisie en fonction de sa capacité à former un biofilm et à changer le pH autour de son environnement. De plus, le micro-organisme étudié joue un rôle important dans la santé buccale. Cette souche est de Gram positif et de forme sphérique. Elle était cultivée dans le dispositif microfluidique, en utilisant un milieu de Luria-Bertani (LB) de croissance modifiée, contenant 0,1 % en poids de NaCl, 0,1 % de tryptone et 0,05 % en poids de levure extrait. Certaines solutions de croissance pourraient contenir 0,1 % en poids de glucose.

#### ***IV.III.2. Matériaux et procédure expérimentale***

##### ***1. Suivi cinétique, in vitro, de la dissolution de Biomatériau par Microscopie optique à lumière blanche (1<sup>er</sup> volet)***

Le suivi cinétique de la dissolution de CaHAp dans un canal microfluidique en PDMS à différents pH a été réalisé à l'aide d'un microscope optique à lumière blanche '*OLYMPUS IX73*' [28], en présence de la *Streptococcus Salivarius* dans 2 milieux avec et sans glucose. La figure IV.44, montre le dispositif microfluidique qui va suivre le dépôt de l'hydroxyapatite, le microscope optique couplé qui va mesurer

l'intensité de la lumière blanche qui va traverser le milieu et en fin la photo obtenue après chaque cinétique.

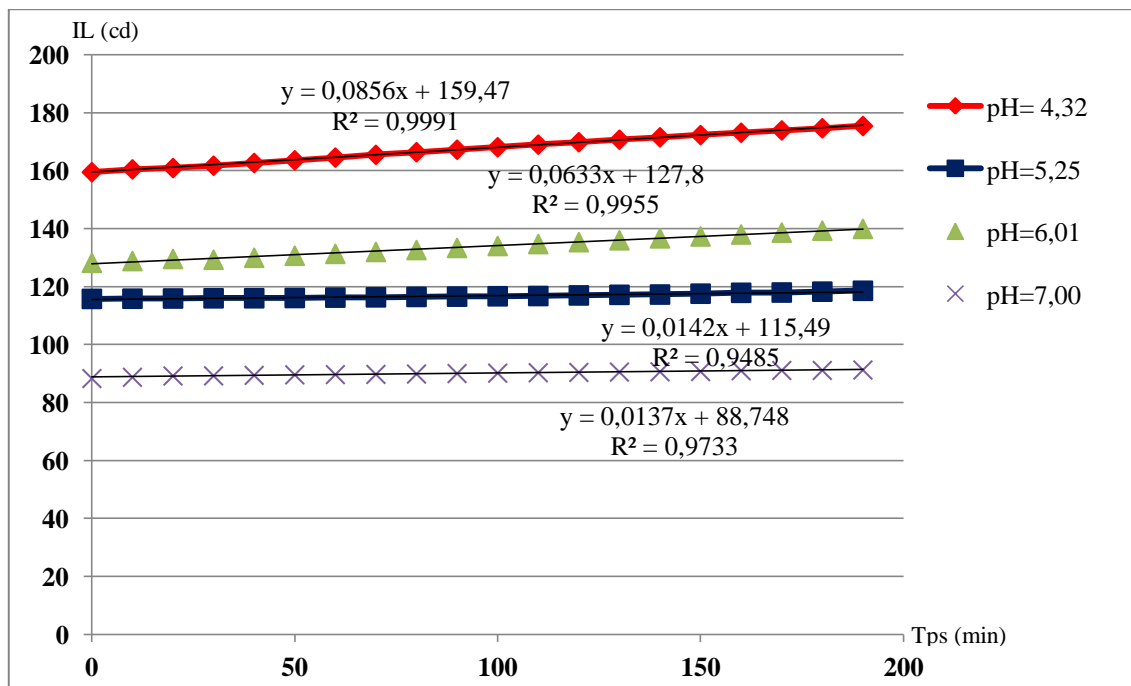


**Figure IV.44:** Dispositif microfluidique du dépôt d'hydroxyapatite sous microscope optique à lumière blanche

## A. Résultats et discussions

### a. A différents pH

Les résultats obtenus, ont montré que toutes les cinétiques sont extrêmement sensibles aux pH, l'intensité de lumière commence à augmenter progressivement, comme le montre la figure IV.45.

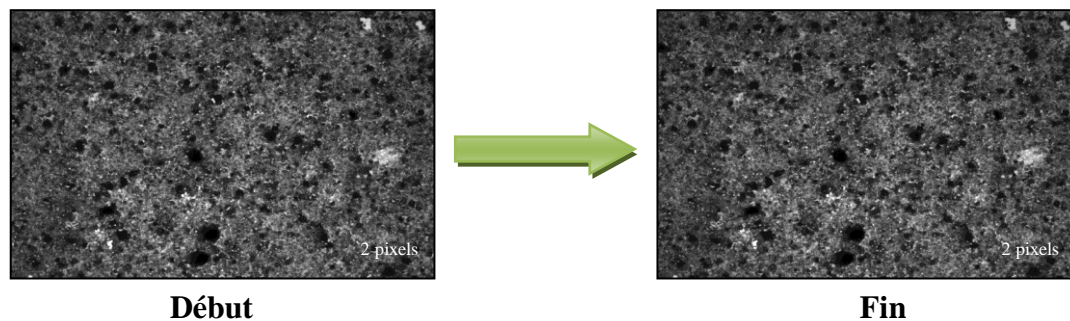


**Figure IV.45:** Mesure d'intensité de la lumière moyenne à différents pH avec un débit de 0,2 mL/min en fonction du temps.

A travers nos résultats représentés dans la Fig. **IV.45**, expliquent l'influence du pH sur le mécanisme de la dissolution de l'hydroxyapatite. A pH acide l'intensité de la lumière En faite l'analyse des courbes cinétiques montre que l'acidité du milieu environnant permet de créer des liaisons fortement polarisées, favorisant ainsi la dissolution partielle ou totale d'hydroxyapatite en solution, conduisant à la libération d'ions  $\text{OH}^-$ . Le pH 4,32 au dessous du pH critique 5,5 de l'émail des dents traduit significativement le phénomène de dissolution de CaHAp.

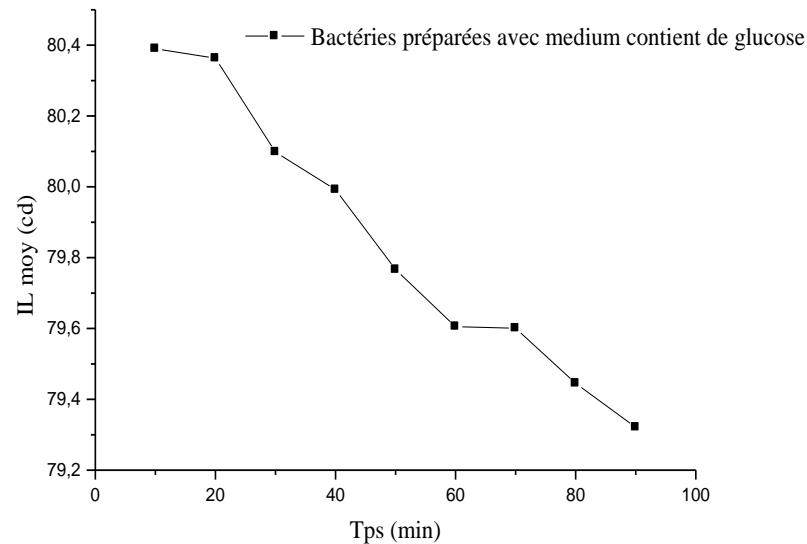
### ***b. Présence de Bactéries Streptococcus Salivarius***

Le même suivi cinétique a été effectué pendant une durée de 100 minutes pour déposer la bactérie à la surface de notre hydroxyapatite. Cette étape est une opération primaire pour des cinétiques in-vitro. La figure IV.46 montre les photos obtenues, de l'adhésion de la bactérie sur l'CaHAp.



**Figure IV.46:** Photos obtenues sous microscope optique à lumières blanches montrant l'adhésion de la couche bactérienne.

Selon le suivi cinétique sous microscope optique, il est clairement remarquable dans le canal microfluidique en présence de la bactérie, l'intensité de la lumière diminue en fonction du temps. Le pH du milieu reste constant du début et à la fin de la cinétique (pH=9). Ce phénomène est dû à la formation d'une couche bactérienne à la surface du dépôt d'hydroxyapatite ce qui est rapporté dans la figure **IV.47** ci-dessous.

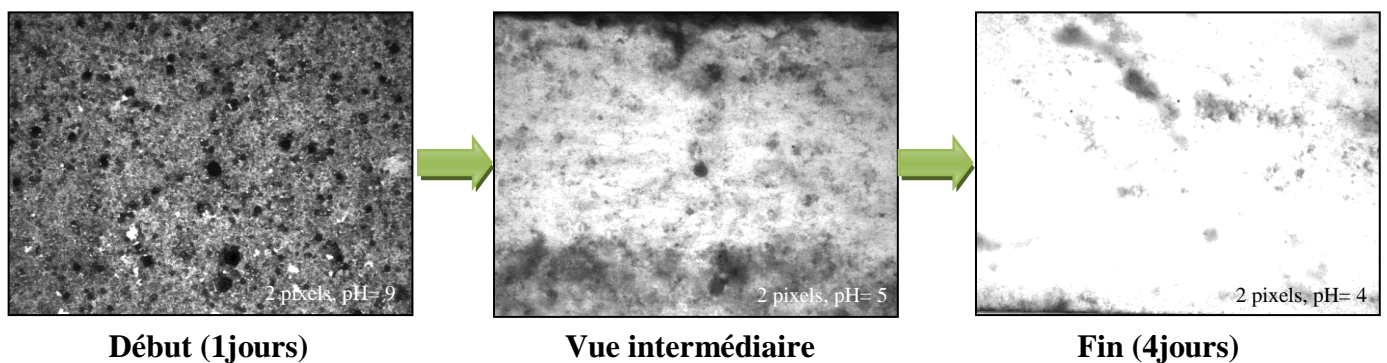


**Figure IV.47:** Mesure de l'intensité moyenne de la lumière de surface obtenue suite au test d'adhésion de la couche bactérienne en fonction du temps.

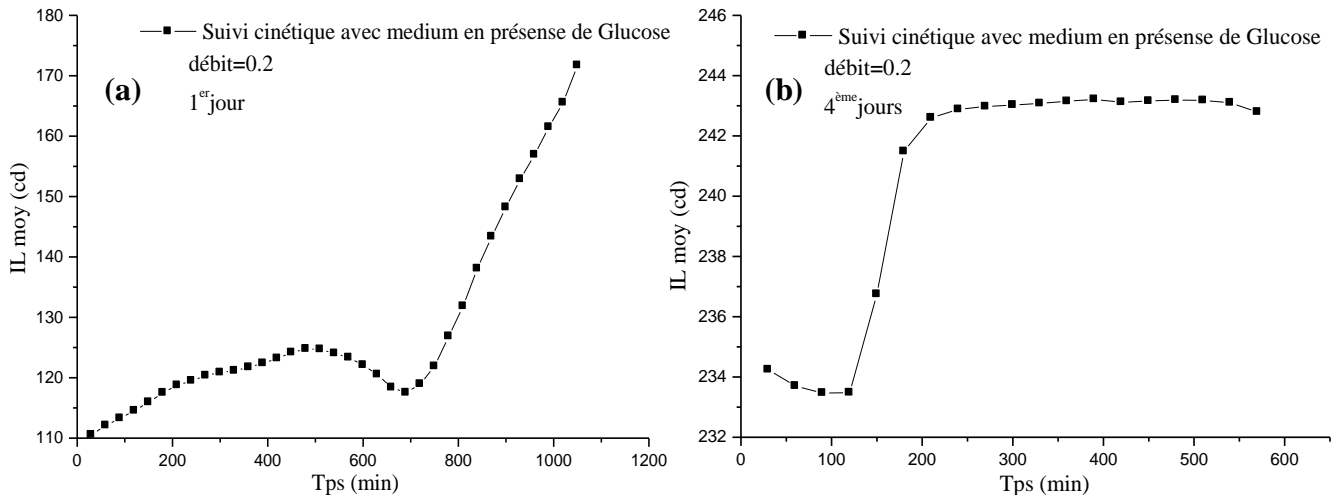
Suite aux résultats obtenus, on remarque que la couche bactérienne de *Streptococcus Salivarius* déposée sur le dépôt d'apatite dans le microcanal, présente une bonne adhérence, suite à la diminution d'intensité de lumière en fonction du temps et l'opacité de notre dépôt.

**c. Présence de la Bactérie *Streptococcus Salivarius* dans un milieu contient du Glucose avec un débit de 0,2 mL/min**

Le suivi cinétique de 1 à 4 jours de l'hydroxyapatite en présence de la bactérie dans un milieu glucosé est illustré dans la figure IV.48 et IV.49.



**Figure IV.48:** Des photos représentant une cinétique de 1 à 4 jours, le dépôt de l'apatite en présence de la *Streptococcus Salivarius* et un milieu glucosé



**Figure IV.49: (a-b)** Mesure d'intensité moyenne de la lumière de surface obtenue en fonction du temps.

Après un suivi de 4 jours du même dispositif expérimental en présence d'un milieu Glucosé, les résultats obtenus ont montré que le phénomène de dissolution d'hydroxyapatite a été approuvé. L'intensité moyenne de la lumière augmente en fonction du temps, ce qui est remarqué dans la Fig. (a). Cette courbe montre après 700 mn une remonté brusque. Dans la Fig. (b) l'intensité de la lumière traversante remonte rapidement après les 130 mn, ce qui est dû à la dissolution directe de l'effet de notre bactérie en milieu glucosé. Ceci ouvre la voie à l'analyse des contributions séparées à la carie due à l'acidification localisée directement à l'interface dentaire.

#### ***d. Présence de la Bactérie Streptococcus Salivarius dans un milieu ne contient pas de Glucose avec un débit de 0,2 mL/min***

Le suivi cinétique a été effectué dans les mêmes conditions expérimentales citées ci-dessus figures **IV. 50 et 51** :

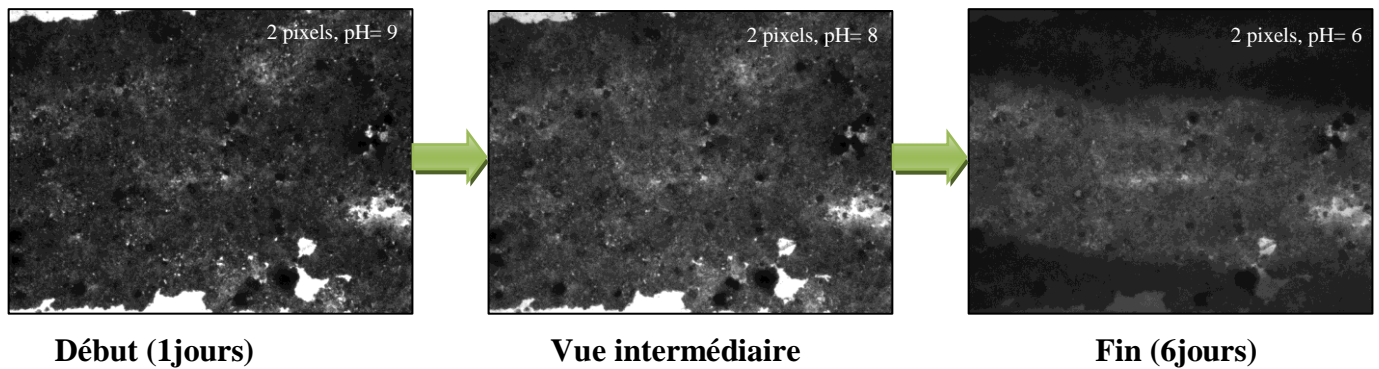


Figure IV.50: Des photos représentant une cinétique de 1 à 6 jours, le dépôt de l'apatite en présence de la *Streptococcus Salivarius* et un milieu non glucosé

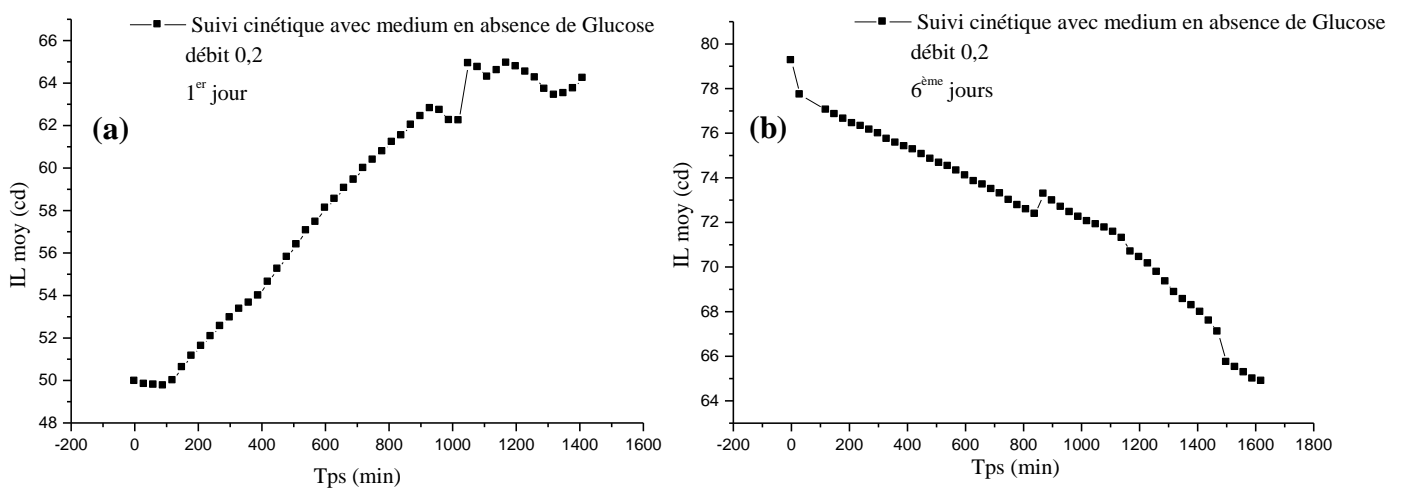


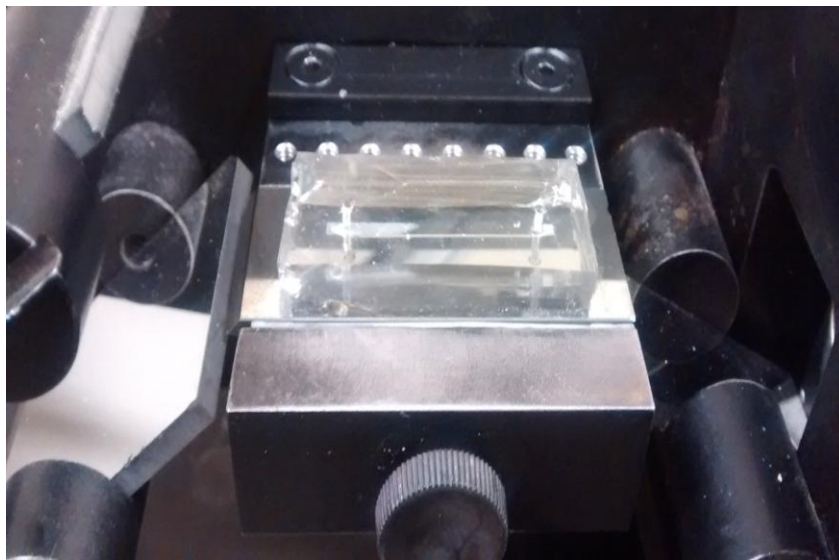
Figure IV.51: (a-b) Mesure d'intensité moyenne de la lumière en fonction du temps.

Les mesures de l'intensité de la lumière ont montré que après 6 jours de suivi, une decente progressive, ceci a été expliquée par l'opacité du milieu.

Après une validation complète, le dispositif a été utilisé pour surveiller les changements de pH à la surface d'attachement d'un biofilm de la bactérie buccale *Streptococcus Salivarius*. En contrôlant l'écoulement et les conditions de concentration chimique dans le microcanal. Ceci ouvre aussi la même voie à l'analyse des contributions séparées à la carie dentaire due à l'acidification localisée directement à l'interface dentaire du biofilm.

## 2. Suivi cinétique, *in vitro*, de la dissolution de biomatériau par ATR-FTIR sur une surface de Germanium (2<sup>ème</sup> volet)

Le suivi cinétique de la dissolution de CaHAp dans un canal microfluidique en PDMS à différents pH. La spectrophotométrie IRTF-ATR est utilisée pour suivre et analyser le développement des microorganismes via la croissance d'un biofilm à la surface d'un dépôt d'CaHAp et en présence de la bactérie *Streptococcus Salivarius* dans 2 milieux: avec et sans glucose. Les analyses ont été effectuées à l'aide un spectromètre infrarouge Magna-850 (Thermo Nicolet, Madison, WI) à transformée de Fourier munit d'un détecteur MCT (mercure de tellure-cadmium) refroidit à l'azote liquide ainsi qu'une lame séparatrice en bromure de potassium. Nous avons utilisé un accessoire une plaque de Germanium [28]. Le logiciel qui contrôle le spectromètre est OMNIC 3,1 (ThermoElectron, Madison, WI). Les spectres étaient enregistrés à une résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$  et comptent l'accumulation de 128 interférogrammes.

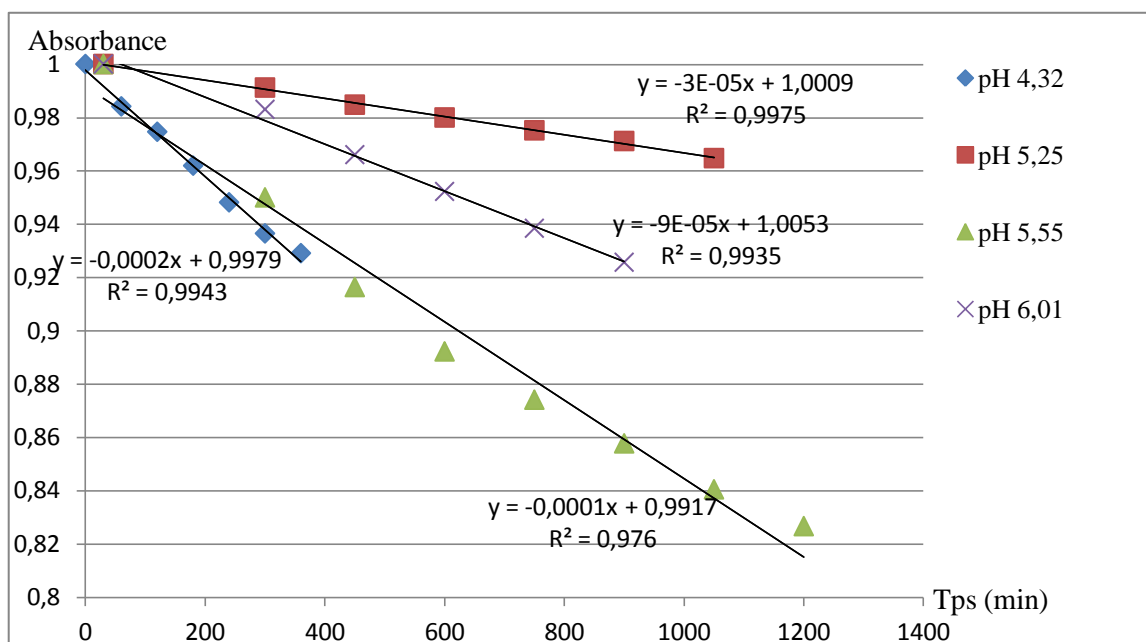


**Figure IV.52:** Dispositif microfluidique du dépôt d'apatite sur une plaque de Germanium

## B. Résultats et discussions

### a. A différents pH

Au vu des résultats obtenus, nous ont permis d'observer que toutes les cinétiques sont extrêmement sensibles aussi aux pH, l'absorbance diminue progressivement en fonction de temps, la figure est comme suit:

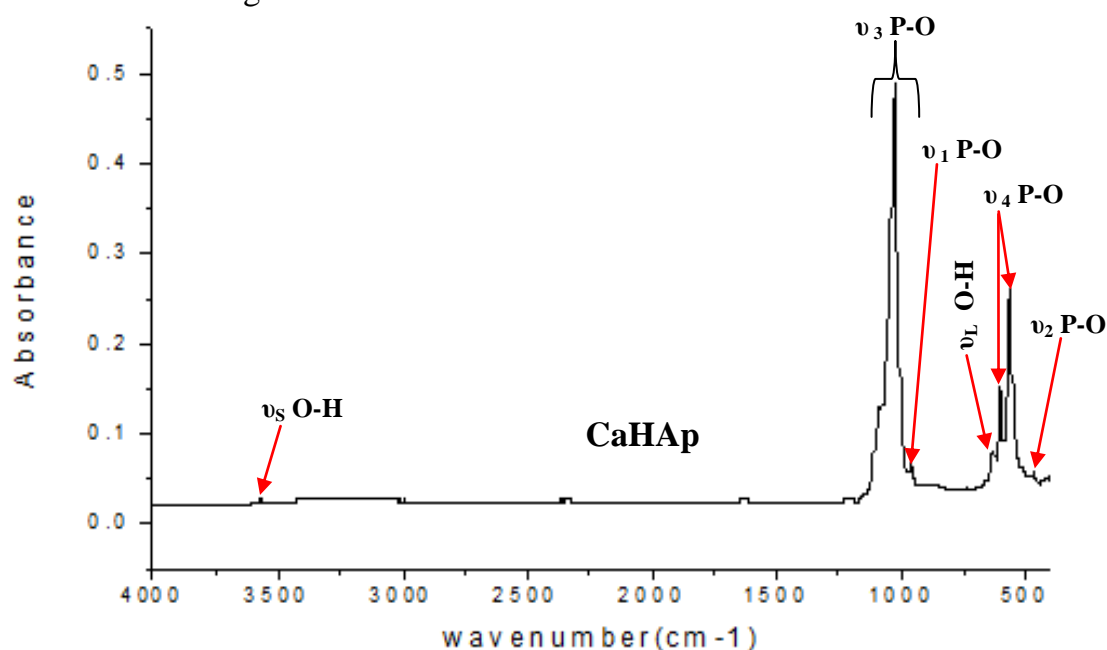


**Figure IV.53:** Mesure de l'absorbance moyenne à différents pH avec un débit de 0,2 mL/min en fonction du temps.

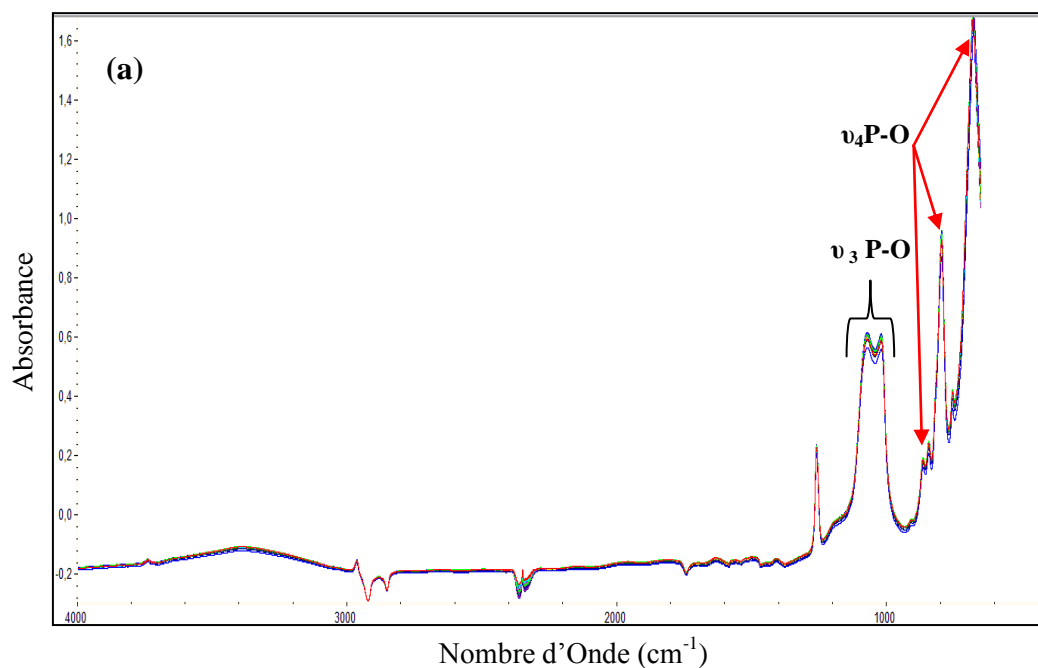
Ce processus de suivi cinétique est basé sur les mêmes étapes, que nous avons adoptées par microscope optique à lumière blanche. D'après la Fig. **IV.53**, nous avons remarqué une diminution d'absorbance dans le microcanal sauf que il y'a eu un petit changement d'emplacement de courbes, cela peut être dû aux conditions expérimentales et/ou la fiabilité de la technique d'analyse pour ce type de suivi cinétique aux différents pH, en comparaison à l'analyse par microscope optique.

**b. Présence de la Bactérie *Streptococcus Salivarius* dans un milieu contient de Glucose**

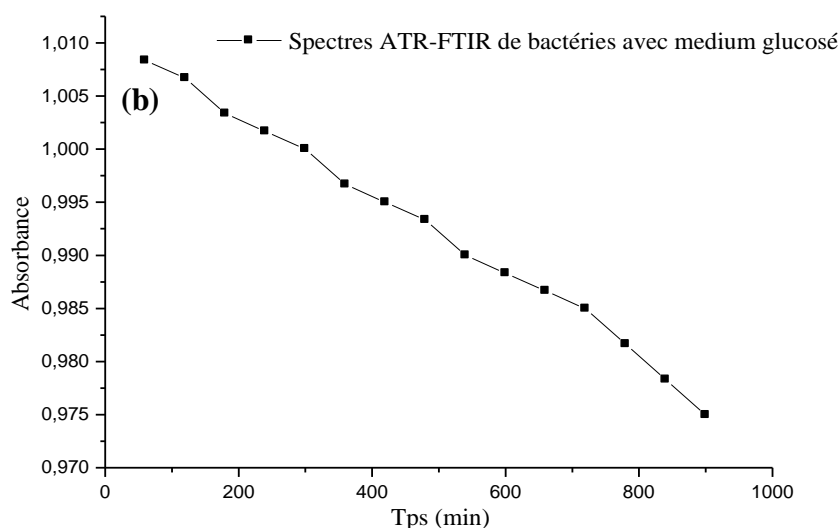
Le Spectre ATR-FTIR du dépôt d'hydroxyapatite sur une plaque de Germanium en présence de la bactérie et un milieu nutritif glucosé avec un débit de 0,2 mL/min est illustré sur la figure **IV.54.a** ci-dessous:



**Figure.** Spectre ATR-FTIR de la poudre d'hydroxyapatite synthétique



**Figure IV.54.a:** Spectre ATR-FTIR du dépôt d'hydroxyapatite sur une plaque de Germanium en présence de la bactérie dans un milieu nutritif glucosé avec un débit 0,2 mL/min



**Figure IV.54.b:** Mesure de l'absorbance moyenne de surface obtenue en fonction du temps dans un milieu nutritif glucosé.

Après un suivi presque de 2 jours du dépôt d'apatite sur une plaque de germanium en présence de *Streptococcus Salivarius* et par l'addition de 0,1% en poids de glucose de la solution nutritive par ATR-FTIR (Fig. IV.54.a). Les résultats obtenus ont montré que le phénomène de dissolution d'hydroxyapatite est représenté clairement dans la Fig. IV.54.b, ce qui détermine aussi la diminution d'absorbance de la lumière au sein du dispositif microfluidique et une descente progressive de pH du milieu environ de 4. Ceci explique la dissolution partielle ou totale du dépôt avec la proportionnalité entre les deux paramètres l'absorbance et le pH.

### *c. Présence de la Bactéries Streptococcus Salivarius dans un milieu ne contient pas de Glucose*

Le Spectre ATR-FTIR du dépôt d'hydroxyapatite sur une plaque de Germanium en présence de la bactérie et un milieu nutritif non glucosé avec un débit de 0,2 mL/min est représenté sur la figure IV.55.a suivante :

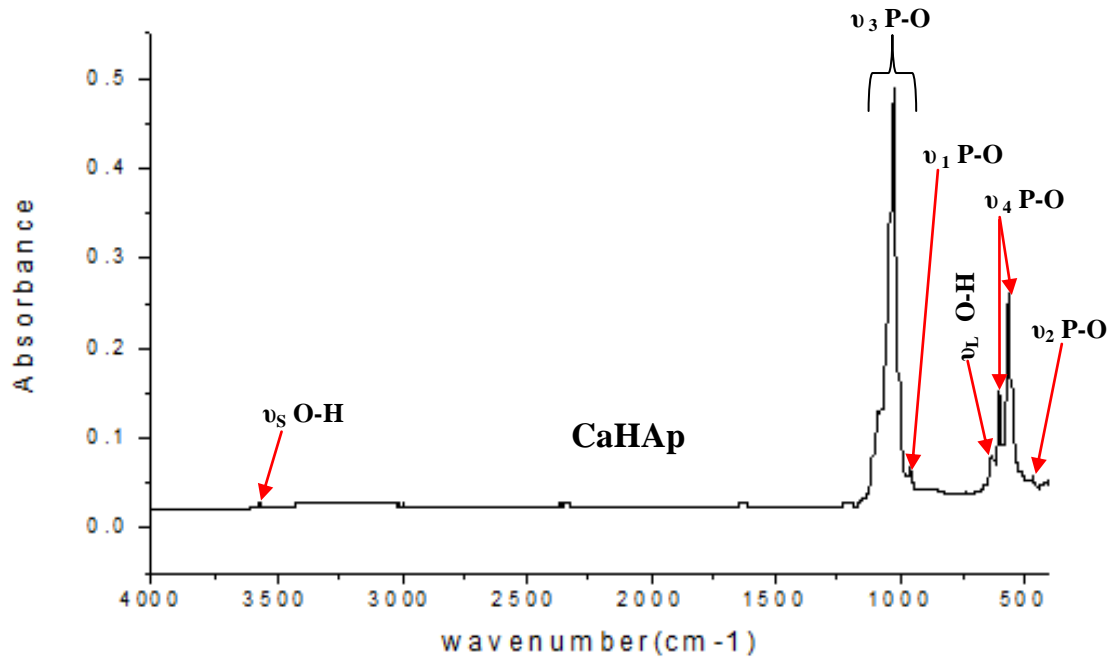


Figure. Spectre ATR-FTIR de la poudre d'hydroxyapatite synthétique

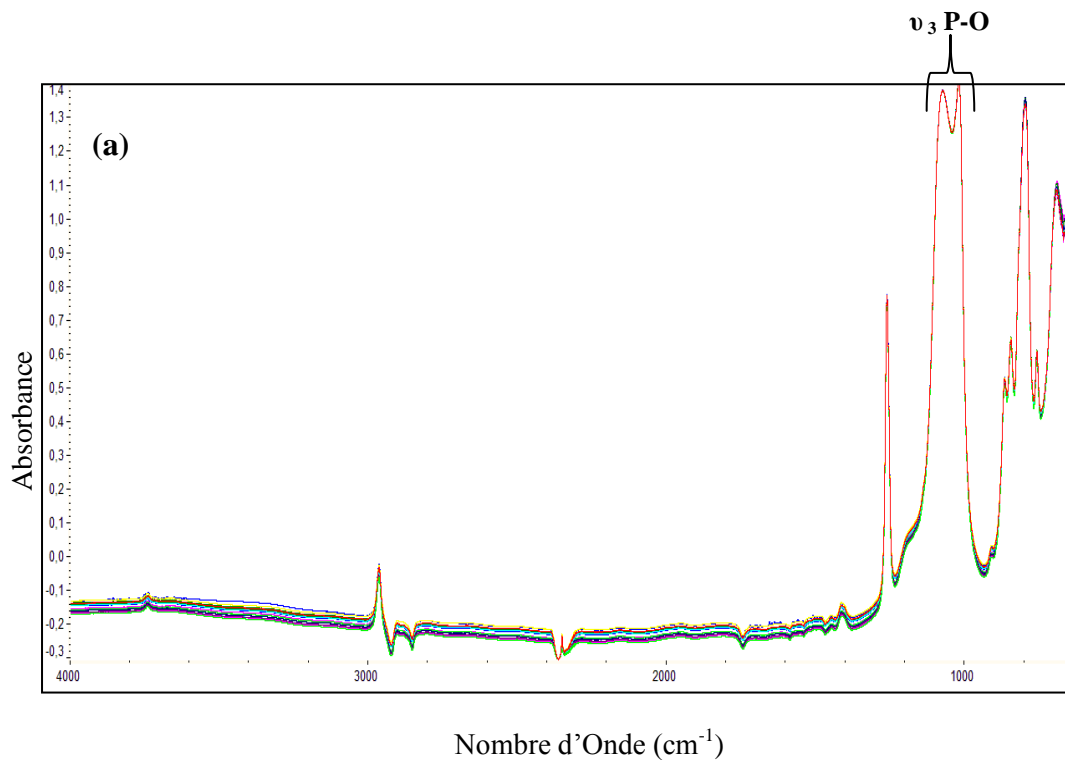
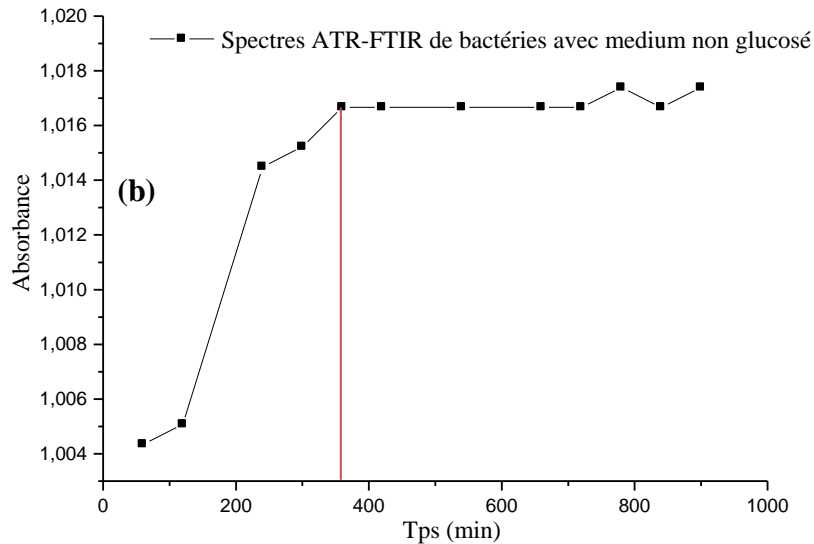


Figure IV.55.a: Spectre ATR-FTIR du dépôt d'hydroxyapatite sur une plaque de Germanium en présence de la bactérie et un milieu nutritif non glucosé avec un débit 0,2 mL/min

Le spectre ATR-FTIR, montre une déformation des pics des liaisons P-O par rapport à ceux de références.



**Figure IV.55.b:** Mesure de l'absorbance moyenne de surface obtenue et la formation de biofilm en fonction du temps dans un milieu nutritif non glucosé.

Nos résultats représentés dans les Figs. **IV.55.a** et **IV.55.b**, expliquent l'influence bactérienne sur le dépôt d'apatite et le pH du milieu environnant par l'élimination de 0,1% en poids de solution nutritive contenant du glucose dans le mécanisme de la formation du Biofilm à la surface de l'hydroxyapatite. Le tracé de la courbe de mesure d'absorbance de la lumière en fonction du temps génère la même signification que la courbe typique de Stephan qui présente l'évolution du pH en fonction du temps selon la nature du milieu environnant (glucosé ou non glucosé) [32].

Comme on le voit sur la Fig. **IV.55.b**, suite à l'élimination d'un 0,1% en poids de glucose de la solution nutritive à  $t = 0$  a abouti à une lente récupération du pH local à des conditions presque ambiantes après environ 350 minutes. La stabilité d'absorbance au sein du dispositif microfluidique due à la formation du Biofilm à la surface du dépôt ce qui reflète l'augmentation du pH environ de 7 à 8. Ceci correspond parfaitement aux analyses réalisées par microscope optique à lumière blanche.

*IV.III.3. Discussion générale*

A travers nos résultats trouvés, il est important de montrer que :

- ✓ La bactérie *Streptococcus Salivarius* a été choisie en fonction de sa capacité à former un Biofilm et à changer le pH autour de son environnement. De plus, le micro-organisme étudié joue un rôle important dans la santé buccale. Cette souche est de Gram positif et de forme sphérique (Cocci).
- ✓ A travers nos résultats trouvés expérimentalement, expliquent l'influence du pH sur le mécanisme de la dissolution de l'hydroxyapatite. En faite l'analyse des courbes cinétiques montre que l'acidité du milieu environnant permet de créer des liaisons fortement polarisées, favorisant ainsi la dissolution partielle ou totale d'hydroxyapatite en solution, conduisant à la libération d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{OH}^-$ . Le pH 4,32 au dessous du pH critique 5,5 de l'émail des dents représente significativement le phénomène de dissolution de CaHAp.
- ✓ Selon le suivi cinétique sous microscope optique, il est clairement remarquable que dans le canal microfluidique en présence des bactéries, l'intensité de la lumière diminue en fonction du temps. Le pH du milieu reste constant du début et à la fin de la cinétique (pH=9). Ce phénomène est dû à la formation d'une couche bactérienne à la surface du dépôt d'hydroxyapatite ce qui est rapporté dans la courbe expérimentale.
- ✓ Suite aux résultats obtenus, nous remarquons que la couche bactérienne de *Streptococcus Salivarius* déposée sur le dépôt d'apatite dans le microcanal, présente une bonne adhérence, à travers la diminution d'intensité de lumière en fonction du temps et l'opacité de notre dépôt.
- ✓ Les résultats obtenus nous ont permis la mise au point d'un dispositif microfluidique. Il est réalisé dans le but de se rapprocher un environnement similaire à celui de la cavité buccale, pour l'étude du phénomène de dissolution du biomatériau. Le suivi cinétique de la formation du biofilm est d'une durée de 6 jours. Après une validation complète, le dispositif a été utilisé pour surveiller les changements de pH à la surface d'attachement d'un biofilm de la bactérie buccale

*Streptococcus Salivarius*. En contrôlant l'écoulement et les conditions de concentration chimique dans le microcanal.

- ✓ De même, le suivi cinétique de la dissolution de CaHAp dans un canal microfluidique en PDMS à différents pH. La spectrophotométrie IRTF-ATR a été utilisée pour suivre et analyser le développement des microorganismes via la croissance d'un Biofilm à la surface d'un dépôt d'CaHAp et en présence de bactéries *Streptococcus Salivarius* dans deux milieux à savoir: avec et sans glucose.
- ✓ D'après les résultats obtenus, nous avons remarqué une diminution d'absorbance dans le microcanal. Sauf que il y'a un petit changement d'emplacement de courbes, cela peut être dû aux conditions expérimentales et/ou la fiabilité de la technique d'analyse pour ce type de suivi cinétique aux différents pH, en comparaison à l'analyse par microscope optique.
- ✓ On expliquera l'influence bactérienne sur le dépôt d'apatite et le pH du milieu environnant par l'élimination de 0,1% en poids de solution nutritive contenant du glucose dans le mécanisme de la formation du biofilm à la surface de l'hydroxyapatite. Le tracé de la courbe de mesure d'absorbance de la lumière en fonction du temps génère la même signification que la courbe typique de Stephan qui présente l'évolution du pH en fonction du temps selon la nature du milieu environnant (glucosé ou non glucosé) [32].

En conclusion les Biofilms ont des compositions hétérogènes de microorganismes et sont connus par leurs influences spécifiquement dans le maintien de l'équilibre du pH. Leur intérêt dans le domaine de médecine dentaire et la biocatalyse est bien établi, Leurs sensibilités et leurs réactivités aux différents environnements hydrodynamiques a récemment commencé à attirer plus l'attention des chercheurs en microfluidique. Comme par exemple, le biofilm buccal de notre bactérie *Streptococcus Salivarius* est connu par le changement du pH environnant, ceci est bien établi expérimentalement. Lorsque cette dernière est cultivée dans un milieu enrichi en glucose dans un dispositif microfluidique, il est noté que le pH à proximité du biofilm varie rapidement lorsque la concentration du glucose dans la phase liquide augmente ou diminue.

## Références bibliographiques

- [1] T. Kanazawa et T. Umegaki. Heats of solutions in systems of calcium phosphates acid solutions. *Nippon Kagaku Kaishi.*, **1972**, vol. 2, p. 335.
- [2] S. Elasri, A. Ben Cherifa, A. Bouhaouss, M. Ferhat et M. Jemal. Dissolution mechanism of  $\beta$ -tricalcium phosphate and hydroxyapatite in phosphoric acid solutions. *Thermochim. Acta.*, **1995**, vol. 249, p. 121-126.
- [3] H. Mc Dowell, T.M. Gregory et W.E. Brown. Solubility of  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  in the System  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$  at 5, 15, 25, and 37 °C. *J. Res. Nat. Bur. Stand. Physics and Chemistry*, **1977**, vol. 81A, p. 273-281.
- [4] C. S. Sundaram, N. Viswanathan et S. Meenakshi. Defluoridation chemistry of synthetic hydroxyapatite at nano scale: Equilibrium and kinetic studies. *Journal of Hazardous Materials*, **2008**, vol. 155, p. 206–215, India.
- [5] V. Sanyal et C.R. Raja. Synthesis, characterization and in-vitro studies of strontium-zinc co-substituted fluorohydroxyapatite for biomedical applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2016**, vol. 445–446, p. 81–87.
- [6] H. Bouyarmane, A. Gouza, S. Masse, S. Saoiabi, A. Saoiabi, T. Coradin et A. Laghzizil. Nanoscale conversion of chlorapatite into hydroxyapatite using ultrasound irradiation. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. **2016**, vol. 495, p. 187–192.
- [7] B. Goldoff, J.D. Webster et D. E. Harlov. Characterization of fluor-chlorapatites by electron probe microanalysis with a focus on time-dependent intensity variation of halogens. *American Mineralogist*, **2012**, Vol. 97, p. 1103–1115.
- [8] M. Triller. Fluoride, a preventive agent of caries: mechanisms, sources, risks *Archives de Pédiatrie.*, **1998**, vol. 5(10), p.1149-1152.
- [9] J. Christoffersen, M. R. Christoffersen, J. Arends et M. Höök. Effects of aluminium (III) and fluoride on the demineralization of bovine enamel powder and hydroxyapatite; in vitro kinetic studies showing synergistic inhibition. *Journal of Crystal Growth.*, **1994**, vol. 137, p. 545-552, Denmark.
- [10] H. Salah et N. Arab. Application of PIGE to Determine Fluorine Concentration in Human Teeth: Contribution to Fluorosis Study. *Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences.*, **2007**, vol. 8(1), p. 31-34, Algeria.

- [11] N.R. Mohammed, R.J.M. Lynch et P. Anderson. Effects of fluoride concentration on enamel demineralization kinetics in vitro. *Journal of dentistry*, **2014**, vol. 42, p. 613–618, United Kingdom.
- [12] P. Gasser, Y. Haikel, J.-C. Voegel et Ph. Gramain. Role of adsorbed fluoride ions on the dissolution of synthetic hydroxyapatite. *Journal of materials science: materials in medicine.*, **1995**, vol. 6, p. 105-109.
- [13] A. Bianco, I. Cacciotti, M. Lombardi, L. Montanaro, E. Bemporad et M. Sebastiani. F-substituted hydroxyapatite nanopowders: thermal stability, sintering behaviour and mechanical properties. *Ceram Int.*, **2010**, vol. 36(1), p. 313–322.
- [14] I. Demnati, D. Grossin, F. Errassifi, C. Combes, C. Rey, N. Le Bolay. Synthesis of fluor-hydroxyapatite powder for plasma sprayed biomedical coatings: Characterization and improvement of the powder properties. *Powder Technology*, **2014**, vol. 255, p. 23–28
- [15] C. S. Sundaram, N. Viswanathan et S. Meenakshi. Defluoridation of water using magnesia/chitosan composite. *Journal of Hazardous Materials.*, **2009**, vol. 163, p. 618-624
- [16] G. Karthikeyan, A. Shummuga Sundarraj, S. Meenakshi et K.P. Elango. Adsorption dynamics and the effect of temperature of fluoride at aluminasolution interface, *J. Indian. Chem. Soc.*, **2004**, vol. 81, p. 461–466.
- [17] G. Karthikeyan, A. Pius et G. Alagumuthu, Fluoride adsorption studies on montmoillonite clay, *Indian J. Chem. Tech.*, **2005**, vol. 12, p. 263–272.
- [18] I. Cacciotti. Cationic and Anionic Substitutions in Hydroxyapatite. I.V. Antoniac (ed.), *Handbook of Bioceramics and Biocomposites. Springer International Publishing Switzerland 2015.*
- [19] H. Koletsi-Kounari, E. Mamai-Homata et I. Diamanti. An In Vitro Study of the Effect of Aluminum and the Combined Effect of Strontium, Aluminum, and Fluoride Elements on Early Enamel Carious Lesions. *Biol Trace Elem Res.*, **2012**, vol. 147, p. 418–427
- [20] T. S. B. Narasaraju, K. K. Rao. et U. S. Ra. Determination of solubility products of hydroxylapatite, chlorapatite, and their solid solutions. *Can. J. Chem.*, **1979**, vol. 57, p. 1919.

- [21] Y. Belmamouni, thèse de Doctorat, (2014). Contribution à l'élaboration et à la caractérisation de biocéramiques nanocomposites à base d'hydroxyapatite substituée en silicium / nanotubes de carbone multiparois. Université mohammed V.
- [22] B. Nasiri-Tabrizi, E. Zalnezhad, B. Pinguan-Murphy, W. Jeffrey Basirun c , A.M.S. Hamouda, S. Baradaran. Structural and morphological study of mechanochemically synthesized crystalline nanoneedles of Zr-doped carbonated chlorapatite. *Materials Letters*, 2015, vol.149, p.100-104
- [23] A.Z. Alshemary, Y.F. Goh, M. Akram, I.R. Razali, M.R.A. Kadir et R. Hussain. Microwave assisted synthesis of nano sized sulfate doped hydroxyapatite. *Mater Res Bull.*, 2013, vol. 48, p. 2106–2110.
- [24] S. Muthu Prabhu et S. Meenakshi. Synthesis of surface coated hydroxyapatite powders for fluoride removal from aqueous solution. *Powder Technology.*, 2014, vol. 268, p. 306–315
- [25] X. Yu, S. Tong, M. Ge, J. Zuo. Removal of fluoride from drinking water by cellulose@hydroxyapatite nanocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 2013, vol. 92, p. 269–275
- [26] F.W. Yang, Y. Liu, G.F. Zuo, Y.C. Zhu, B.J. Zhang et P.N. Hua. Biomimetic fluorapatite films for conservation of historic calcareous stones. *Chin. Sci. Bull.*, 2012, vol. 57(13), p. 1590–1594
- [27] S. Soi, V. Vinayak, A. Singhal et S. Roy. Fluorides and Their Role in Demineralization and Remineralization. *Journal of Dental Sciences & Oral Rehabilitation*, July – September 2013
- [28] F. Paquet-Mercier, N. Babaei Aznavah, M. Safdar et J. Greener. A microfluidic bioreactor with in situ SERS imaging for the study of controlled flow patterns of biofilm precursor materials, *Sensors* 2013, vol. 13(11), p. 14714-14727.
- [29] J.-P. Dedet. *La Microbiologie, de ses origines aux maladies émergentes*. Dunod, Paris, 2007. Institut Pasteur
- [30] S.M. Spearing. Materials issues in microelectromechanical systems (MEMS), *Acta Materialia*, 2000, vol. 48, p.179-196.
- [31] J. Kim, H.-D. Park et S. Chung. Microfluidic Approaches to Bacterial Biofilm Formation. *Molecules*, 2012, vol. 17, p. 9818-9834.

[32] M. Parvinzadeh Gashti, J. Asselin, J. Barbeau, D. Bourdeau et J. Greener. A microfluidic platform with pH imaging for chemical and hydrodynamic stimulation of intact oral biofilms. *The Royal Society of Chemistry.*, **2013**, vol. 00, p. 1-3



*Conclusion Générale*

## *CONCLUSION GENERALE*

L'objectif de cette étude était d'évaluer le pouvoir inhibiteur des eaux embouteillées (minérales naturelles et eaux de sources) disponibles dans le marché Algérien sur le mécanisme de la dissolution de l'hydroxyapatite: Principale constituant chimique de l'émail dentaire comme une mesure de prévention de la carie dentaire, ce pouvoir fortement lié à la composition quantitative et qualitative de l'eau et particulièrement aux fluorures. En effet, au cours des dernières décennies du 20<sup>ème</sup> siècle, les déclin de la carie dentaire parmi les populations jeunes ont été décrits dans plusieurs pays développés. L'expansion de l'utilisation des fluorures a été considérée comme la cause la plus importante de cet événement épidémiologique.

Le travail a été abordé par une campagne d'échantillonnage qui a concerné 31 eaux embouteillées dont 19 eaux minérales naturelles et 12 eaux de source. Le suivi des paramètres physico-chimiques a été effectué selon les normes internationales.

Les résultats des analyses représentés par le diagramme de Piper, montrent une variabilité des faciès chimiques des eaux embouteillées. Ces derniers sont identifiés en quatre classes :

- La première catégorie regroupe 67,741 % des eaux relativement riches en bicarbonates de calcium-magnésium, proviennent probablement des aquifères calcaires.
- 12,903 % des eaux sont riches en chlorure de calcium-magnésium
- 3,226 % des marques d'eaux analysées présentent des taux élevés en chlorure de sodium-potassium et de trace des sulfates
- 16,130 % des eaux embouteillées se trouvaient avec des compositions chimiques mixtes en calcium, magnésium, sodium, potassium, bicarbonates et sulfates.

Au vu de cette classification, les eaux embouteillées Algériennes sont globalement de type bicarbonaté calcique plus ou moins magnésique.

La répartition des eaux embouteillées en fonction de la minéralisation fait ressortir que plus de la moitié des eaux (64,516 %) sont de type oligo-minérales alors que le reste (35,484 %) sont modérément minéralisées.

Les résultats des analyses du fluor pour les 31 eaux embouteillées font apparaître que la concentration des ions fluorures varie dans un domaine de  $0,196 \pm 0,011$  à  $1,86 \pm 0,026$  mg/L. 11 marques d'eaux/31 étudiées (**35,48%**) présentent des teneurs en fluorures **< 0,3 mg/L**, quantité insuffisante de fluor augmentant le risque de la carie dentaire. **45,161%** des eaux embouteillées révèlent des concentrations en fluorures inférieur à 0,5 mg/L : dose prophylactique établie par le ministère de la santé et de l'éducation nationale dans leur stratégie de lutte contre la carie dentaire en milieu scolaire. Ces eaux n'assurent donc pas aux enfants la dose adéquate de fluorures pour une meilleure santé bucco-dentaire. Seulement **16,12 %** des eaux embouteillées sont dans les normes avec un taux en fluorures :  **$0,5 < [F^-] < 1,5$  mg/L**. Ces marques sont considérées comme une source importante de fluor pour les jeunes enfants dans le traitement préventif contre la carie dentaire alors qu'elles doivent être interdites sur le marché, au sud du pays, qui constitue une zone endémique de fluorose. Le consommateur doit être averti par une mention d'étiquetage spécifique précisant que ces eaux ne conviennent pas à l'alimentation dans cette région du pays. Une seule marque d'eau (Sidi Okba) présente un taux élevé en  $F^-$  de l'ordre de **1,86 mg/L** exposant ainsi le consommateur aux risques d'intoxication par le fluor. Seulement 4 marques d'eau embouteillée mentionnent le taux du fluor sur l'étiquette contrairement à la réglementation nationale et internationale qui exigent que la teneur en Fluorure doit apparaître sur l'étiquette avec la mention « ne convient pas aux nourrissons et aux enfants de moins de 7 ans pour une consommation régulière » dans le cas où  $[F^-] \geq 1$  mg/L, afin de prévenir la fluorose dentaire et squelettique.

La confrontation des résultats des analyses physico-chimiques aux valeurs mentionnées dans les étiquettes des eaux embouteillées a été réalisée à l'aide de la matrice de corrélation de Pearson qui montre des fortes corrélations entre chaque paire (valeur expérimentale, valeur étiquette) pour les ions  $RS$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $Cl^-$ ,  $HCO_3^-$  et  $SO_4^{2-}$  où  $r > 0,8500$  et  $p < 0,0001$ . Les variables  $pH$ ,  $K^+$  et  $NO_3^-$  n'étaient pas significativement corrélées avec celles indiquées dans les étiquettes et 87,10 % des eaux embouteillées analysées ne reportaient pas la concentration des fluorures dans l'étiquette. Par conséquent, nous avons observé une certaine cohérence entre les valeurs expérimentales et celles des étiquettes ce qui n'a pas été le cas pour le fluor.

Le report de la concentration du fluor dans l'étiquette de l'eau embouteillée est indispensable afin de fournir au consommateur l'information nécessaire pour porter un meilleur jugement sur l'eau embouteillée

Le 2<sup>ème</sup> volet de ce travail a été consacré à l'étude cinétique de la dissolution de l'hydroxyapatite en présence et en absence des eaux analysées afin de tester leur pouvoir inhibiteur sur le processus de dissolution. Un modèle pH-métrique permettant de suivre la consommation des protons en fonction du temps a été adopté; ce modèle se distingue par sa simplicité et sa reproductibilité. Toutes nos cinétiques ont été réalisées in-vitro, dans des milieux reconstitués artificiellement, loin des conditions réelles de la cavité buccale.

Le suivi de la cinétique de dissolution dans un milieu de référence et synthétique en NaF a été d'abord réalisé. La comparaison des courbes indique une différence de comportement cinétique nette entre les deux milieux. Le fluor ralentit de manière significative la dissolution de l'apatite dentaire et exerce un effet inhibiteur qui croît avec la concentration.

Pour évaluer l'effet des eaux embouteillées sur la dissolution de l'CaHAp, les cinétiques ont été suivies en présence de l'échantillon et dans un milieu synthétique reconstitué de composition physico-chimique proche mais ne contenant pas de fluorures.

La vitesse de dissolution de l'CaHAp est ralentie en présence de l'eau embouteillée. Cependant ce résultat n'a pas été observé pour certaines eaux malgré la présence des fluorures à des niveaux considérables, nous avons expliqué ce constat par l'interférence et la compétition d'autres effets qui l'emportent sur l'effet des fluorures.

Ainsi, les eaux analysées ont été classées selon leur taux inhibiteur comme suit:

- El-Goléa, Manbaã, Milok, Ain Bouglez et Dhaya constituent des eaux à effet inhibiteur important et net sur la cinétique de dissolution de l'CaHAp et doivent être conseillées comme eau de boisson pour la prévention de la carie dentaire.

- Ain Souda, Batna, Messerghine, Sidi Ali Ben-Youb, Sfid et Sidi Okba sont des eaux à faible taux inhibiteur, un apport supplémentaire en fluor pour les consommateurs de ces eaux est nécessaire pour réduire l'incidence carieuse.

Le pouvoir inhibiteur des eaux étaient sensibles aux interférences dues à la présence des Chlorures, un effet significatif sur la dissolution de l'CaHAp a été obtenu avec 0,7 mg/L de  $F^-$  / 50 mg/L de  $Cl^-$ . Une faible concentration en bicarbonates de l'ordre de 20 mg/L exerçait une inhibition satisfaisante avec des niveaux de  $F^-$  de 0,3 ; 0,5 et 0,7 mg/L. La présence de traces d'Aluminium ralentissait le phénomène de dissolution de l'CaHAp. Ainsi, La compétition des anions coexistant tels que les chlorures, les hydrogénocarbonates, les sulfates avec les  $F^-$  a été mise en évidence et a affecté considérablement le processus de dissolution, en conséquence l'effet inhibiteur des eaux embouteillées sur le processus est étroitement lié à la qualité globale des eaux et pas seulement à leur teneur en fluorures.

Dans la dernière partie de ce travail, une approche microfluidique a été développée afin d'étudier l'effet de la variation du pH (4,32 à 7,00) et de la nature des bactéries (*Streptococcus Salivarius*) dans un milieu glucosé et sans glucose pour mieux simuler l'environnement buccal sur la dissolution de l'hydroxyapatite. Les résultats ont confirmé la croissance d'un biofilm bactérien dans le milieu glucosé sur la surface de l'CaHAp et le pH de 4,32 qui représente significativement le phénomène de dissolution de CaHAp. Nous souhaitons à l'avenir appliquer cette approche microfluidique et suivre le comportement du biofilm bactérien en présence des fluorures, nous pouvons alors conclure sur le rôle déterminant de fluor à ralentir le processus de dissolution de l'CaHAp.

Le fluor est largement utilisé comme mesure de santé publique dans le monde entier. Néanmoins, la sélection de la meilleure option pour assurer l'accès aux fluorures en terme de stratégie de santé publique dépend de la prévalence et de l'incidence de la carie dentaire, du niveau d'éducation et du niveau économique.



*Annexe*

## Courbes d'étalonnages pour l'évaluation des paramètres chimiques dans les eaux embouteillées

### 1. Fluorures

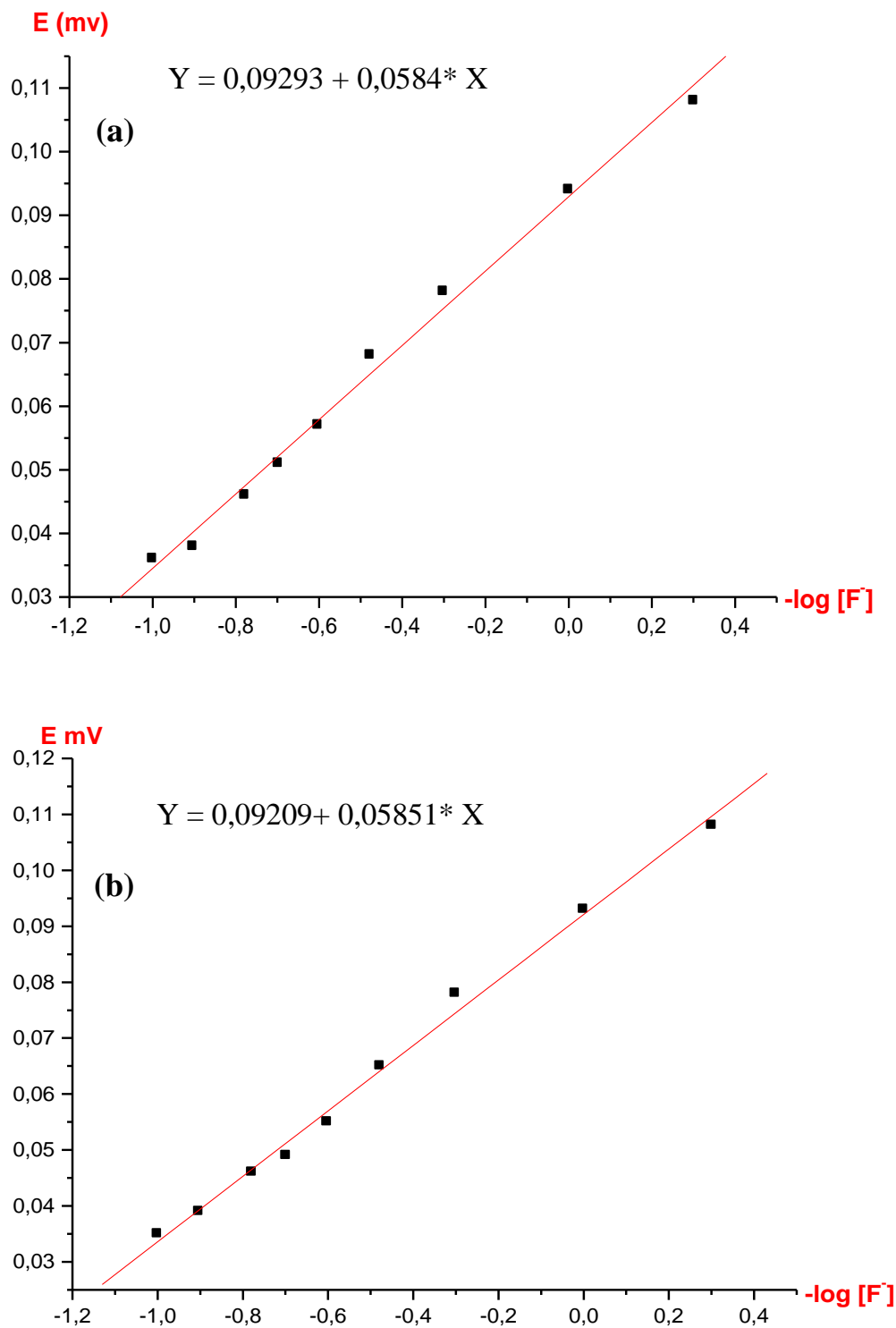
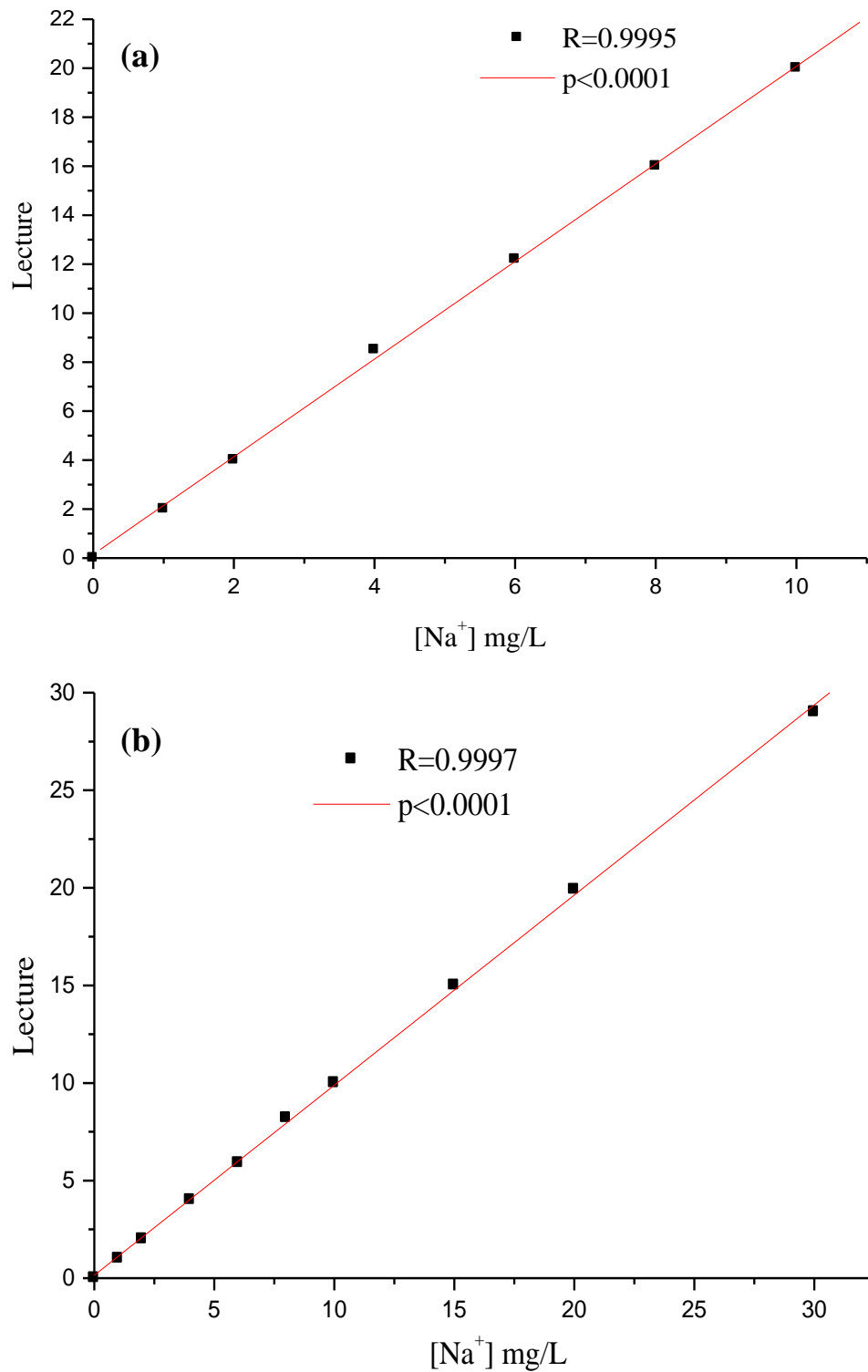


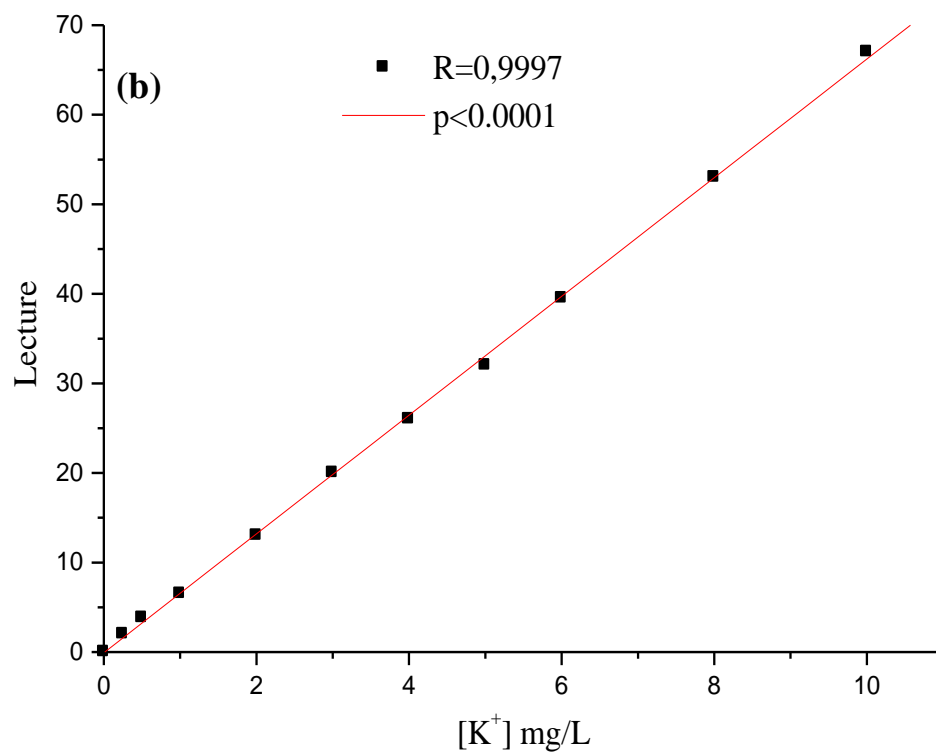
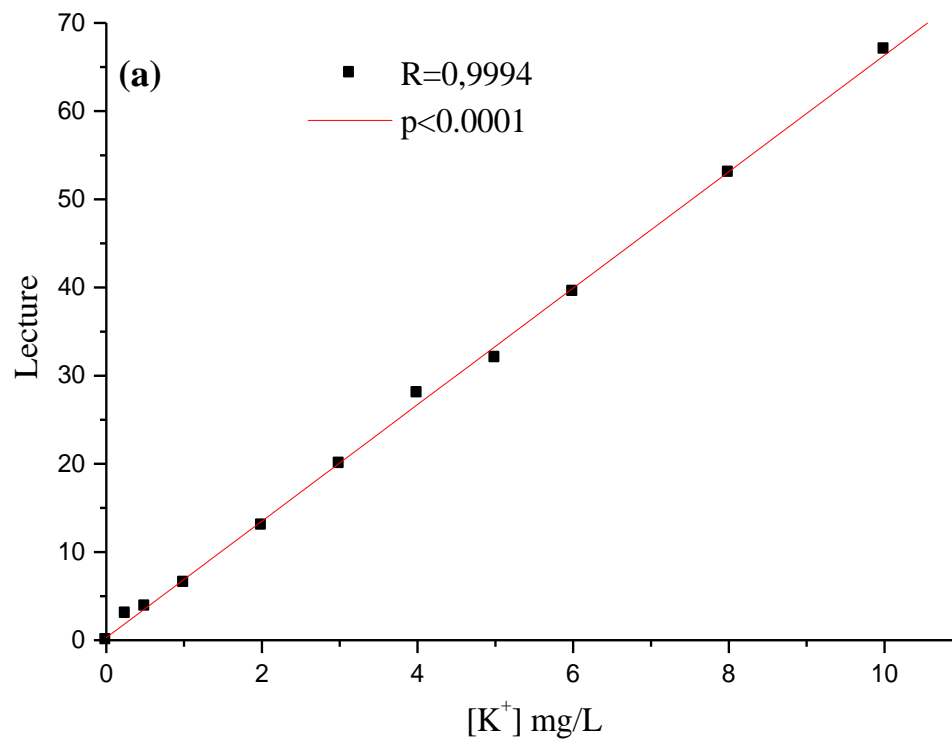
Figure 1: (a-b) Courbes d'étalonnages des ions fluorures

## 2. Sodium



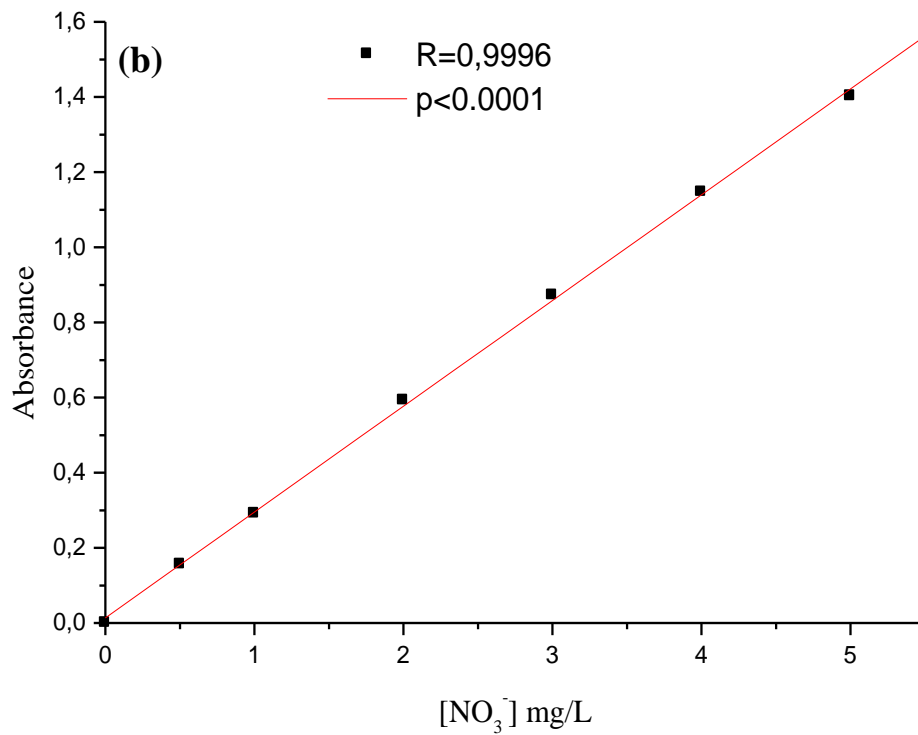
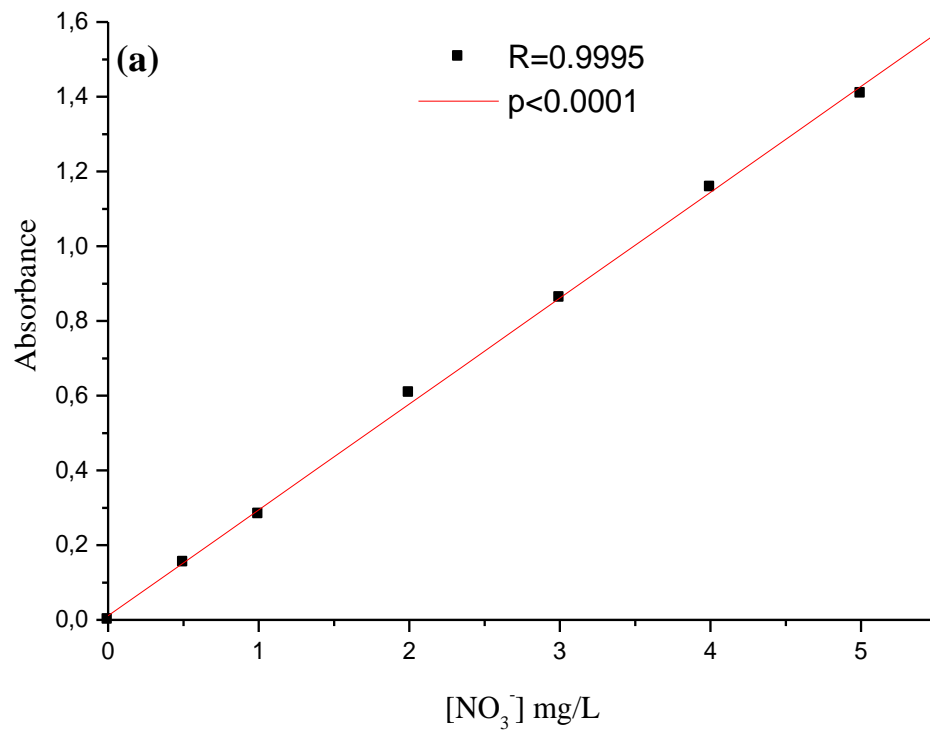
**Figure 2:** (a-b) Courbes d'étalonnages des ions sodium

### 3. Potassium

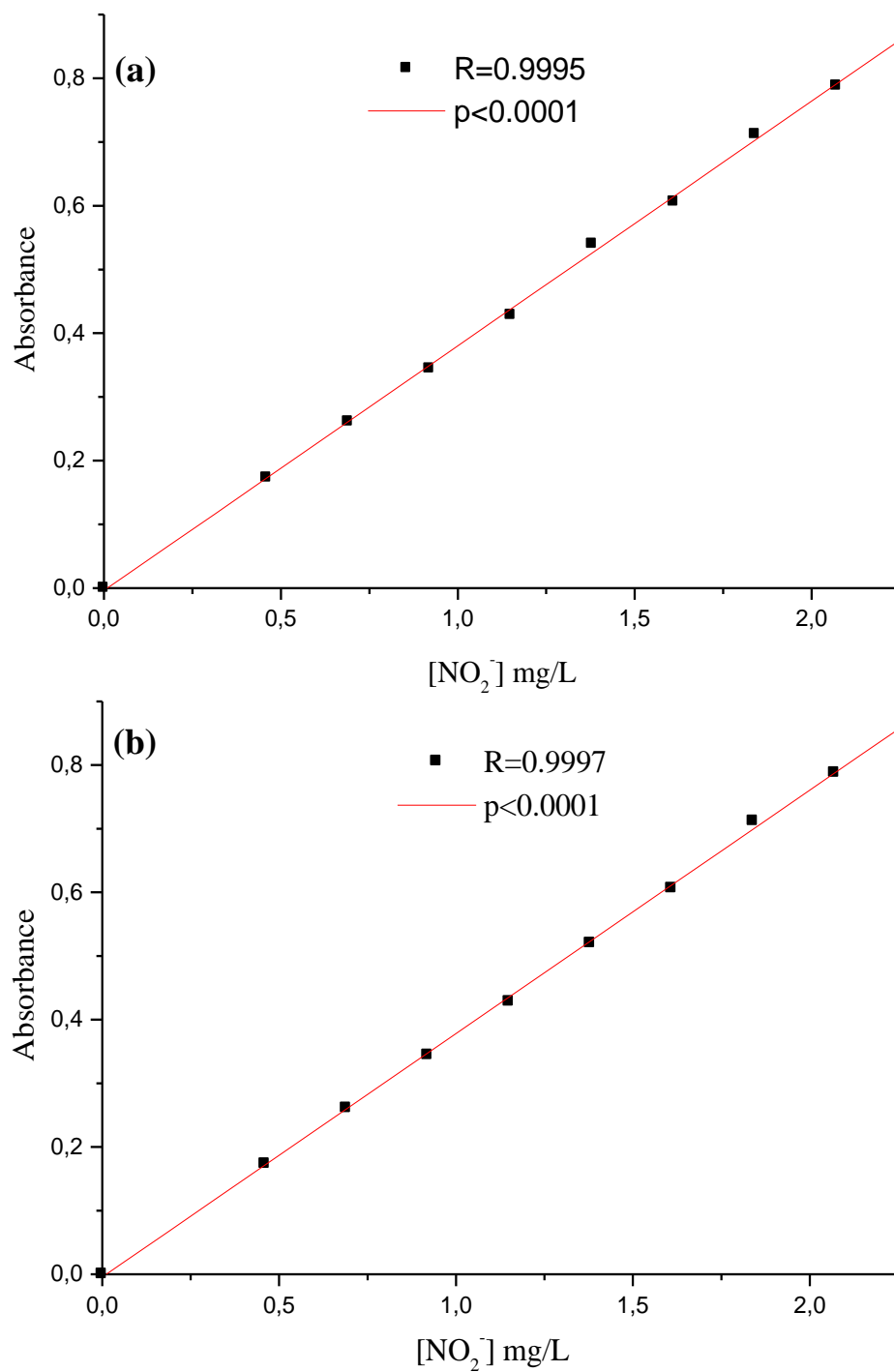


**Figure 3:** (a-b) Courbes d'étalonnages des ions potassium

## 4. Nitrates

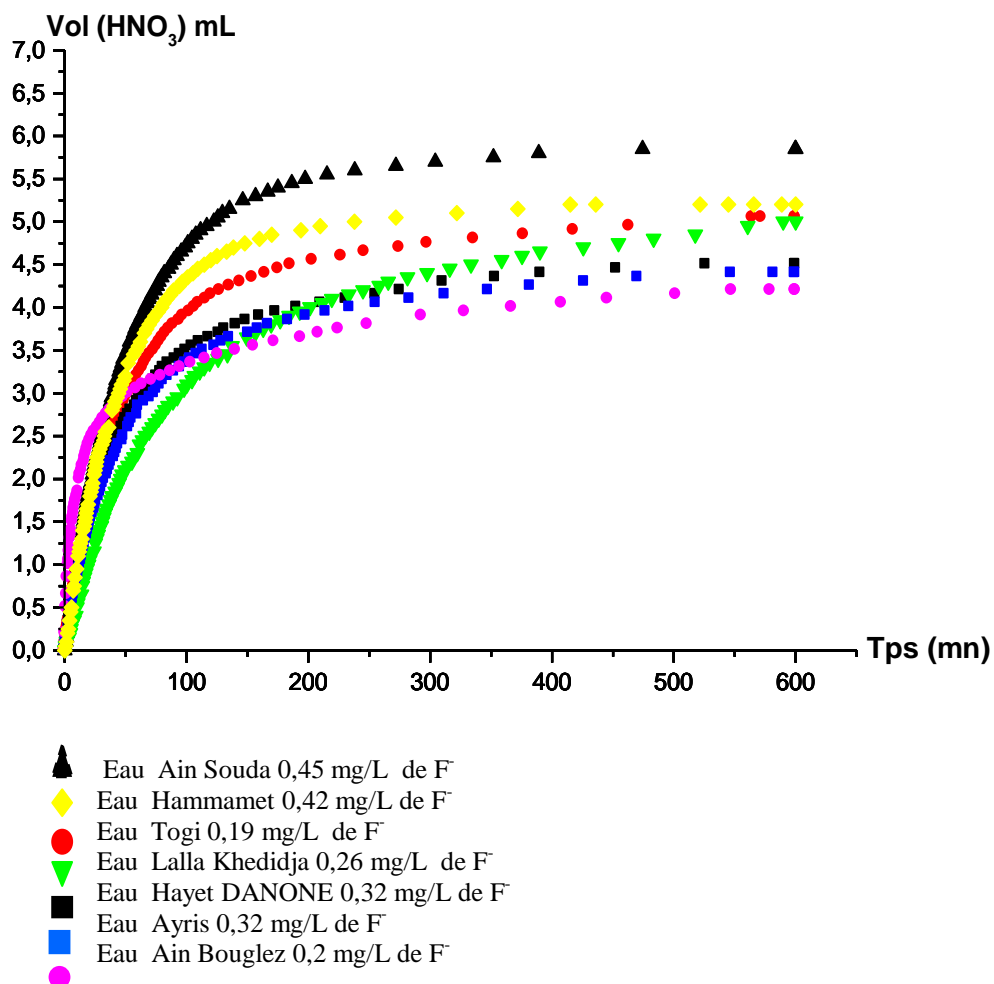
**Figure 4:** (a-b) Courbes d'étalonnages des ions nitrates

## 5. Nitrites

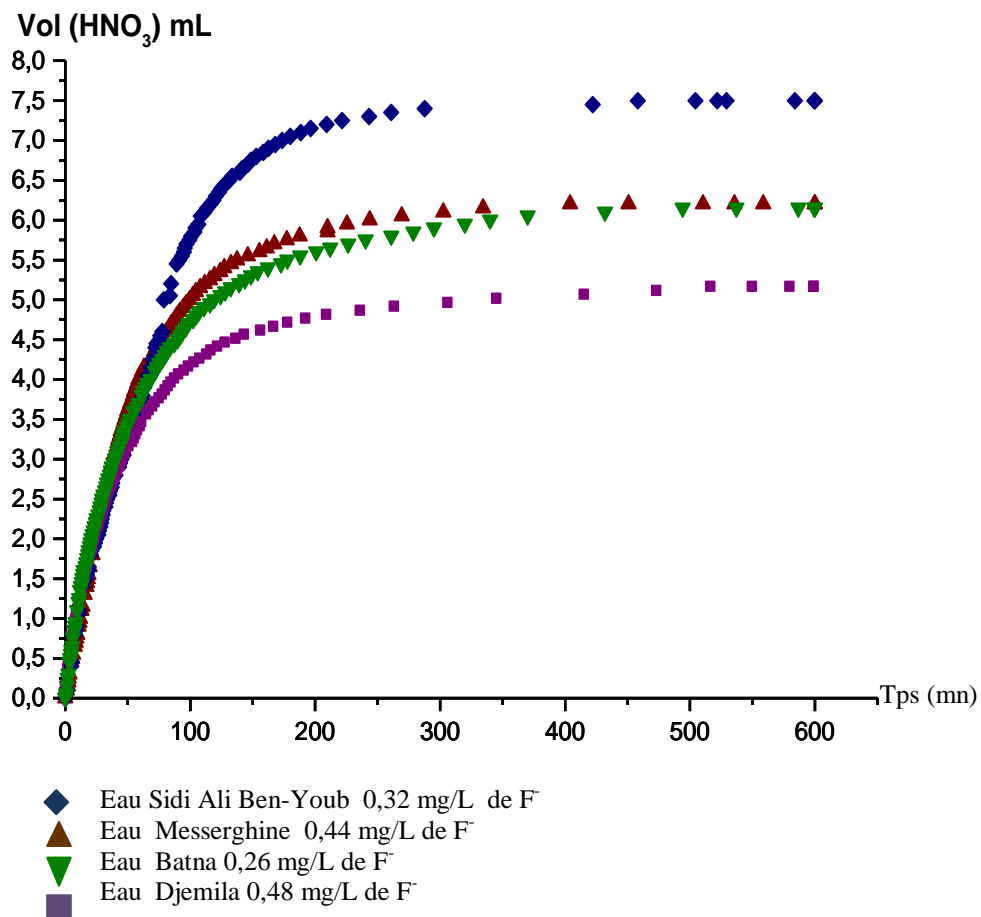
**Figure 5:** (a-b) Courbes d'étalonnages des ions nitrites

## Evaluation de l'effet inhibiteur des eaux embouteillées Algériennes

### a. Effet des eaux embouteillées du Nord et de l'Est Algérien



**Figure a:** Cinétique de dissolution de l'hydroxyapatite en présence des eaux embouteillées du Nord et de l'Est Algérien

**b. Effet des eaux embouteillées du l'Ouest et du Centre Algérien:**

**Figure b:** Cinétique de dissolution de l'hydroxyapatite en présence des eaux embouteillées du l'Ouest et du Centre Algérien

## RÉSUMÉ

La présente étude a traité 2 volets principaux, le premier a consisté à caractériser les eaux embouteillées algériennes, minérales et de sources, par l'analyse expérimentale, graphique et statistique multivariante des paramètres de qualité physico-chimiques et bactériologiques. L'accent a été porté sur la présence des fluorures et la conformité de l'étiquetage par rapport à cet oligo-élément. Ces investigations ont permis de classer les eaux en terme de minéralisation, faciès chimiques et apport en fluor.

Le deuxième volet de ce travail avait pour objectif majeur d'étudier l'effet des différentes marques d'eaux sur la dissolution de l'hydroxyapatite CaHAp, principal constituant chimique de l'émail dentaire. Pour ce faire, un modèle in vitro a été adopté pour suivre les cinétiques de dissolution de l'CaHAp dans des conditions simulées à la cavité buccale dans différents milieux, à savoir : un milieu de référence, synthétique et en présence des eaux embouteillées. La compétition des anions coexistant tels que les chlorures, les hydrogénocarbonates, les sulfates avec les  $F^-$  a été mise en évidence et a affecté considérablement le processus de dissolution, en conséquence l'effet inhibiteur des eaux embouteillées sur le processus est étroitement lié à la qualité globale des eaux et pas seulement à leur teneur en fluorures. Les résultats nous ont permis d'identifier les marques d'eaux présentant un intérêt particulier pour la santé bucco-dentaire.

Une approche microfluidique a été développée afin d'étudier l'effet de la variation du pH et de la nature des bactéries, les cinétiques de dissolution de l'CaHAp ont été suivies dans un canal microfluidique en PDMS à différents pH (4 à 7,00) par microscopie optique à lumière blanche en présence de bactéries "*Streptococcus salivarius*" avec et sans glucose.

Les résultats ont confirmé la croissance d'un biofilm bactérien dans le milieu glucosé sur la surface de l'CaHAp et le pH de 4,32 qui représente significativement le phénomène de dissolution de CaHAp.

**Mots-Clés :** Eau embouteillée, qualité, fluor, hydroxyapatite, cinétique de dissolution, effet inhibiteur, interférence, microfluide, biofilm bactérien.

## ABSTRACT

The present study focused on two main aspects, the first was to characterize the Algerian bottled waters, natural mineral and spring waters through an experimental, graphical and multivariate statistical analysis of physicochemical and bacteriological quality parameters. Emphasis was on the presence of fluorides and the conformity of labeling. These investigations have led to classify the waters in terms of mineralization, chemical facies and fluorine intake.

The second objective of this work was to study the effect of different water brands on the dissolution of hydroxyapatite CaHAp, the main chemical constituent of dental enamel. To do this, in vitro model was adopted to follow the dissolution kinetics of CaHAp under conditions simulated to the buccal cavity in different media, namely: reference medium, synthetic and in presence of bottled waters.

The competition of coexisting anions such as chlorides, hydrogencarbonates, sulfates with  $F^-$  has been demonstrated and has considerably affected the dissolution process, consequently the inhibitory effect of bottled waters on the process is closely related to the overall water quality and not only to their fluoride content. The results allowed us to identify water brands of particular interest for oral health.

A microfluidic approach has been developed to study the effects of pH variation and nature of bacteria. The dissolution kinetics of CaHAp were carried out in a PDMS microfluidic channel at different pH (4 to 7.00) using a white light optical microscope in presence of selected bacteria: "*Streptococcus salivarius*" with and without glucose.

The obtained results confirmed the formation of bacterial biofilm on the CaHAp surface and the pH of 4.32 which represents significantly the dissolution phenomenon of CaHAp.

**Key-Words:** Bottled water, quality, fluorine, hydroxyapatite, dissolution kinetic, inhibitory effect, interference, microfluid and bacterial biofilm.

## ملخص

عالجت هذه الدراسة جزئين رئيسيين، بصنف أول جزء منه المياه الجزائرية المعبأة في القارورات، المعدنية والمنبع، بالتحليل تجريبي، الرسوم البيانية والإحصائية متعددة المتغيرات الفيزيائية والكيميائية والبكتريولوجية لضبط الجودة حيث تم التأكيد على وجود الفلورايد ووضع علامات فيما يتعلق بهذه العناصر النزرية. وقد أدت هذه التحقيقات إلى تصنيف المياه من حيث التمدن، السحنة الكيميائية وكمية الفلورايد.

وكان الهدف من الجزء الثاني من هذا العمل دراسة تأثير أنواع المياه المختلفة من حيث انحلال CaHAp هيدروكسيباتيت، العضو الكيميائي الرئيسي لدينا الأسنان. للقيام بذلك، اعتمد نموذج في المختبر لمتابعة حركية انحلال CaHAp في ظل الشروط أو الظروف المحاكاة في تجويف الفم في أوساط مختلفة، بما في ذلك: وسيلة مرجعية، في وجود الماء الاصطناعي والمعبأ في القارورات.

وقد تجلّى المنافسة في تعايش الأنيونات مثل الكلوريدات، البيكربونات، الكبريتات مع  $F^-$  التي تآثر إلى حد كبير في عملية الانحلال، وبالتالي فإن للمياه المعبأة في القارورات تأثير كاج بشكل خاص على العملية حيث يرتبط ارتباطاً وثيقاً بنوعية المياه الشاملة وليس فقط لمحتواها بالفلورايد وقد سمحت النتائج لنا بالتعرف على المياه من العلامات التجارية ذات الأهمية الخاصة لصحة الفم والأسنان.

وقد تم إعداد نهج ميكروفلويديك لدراسة تأثير تغيير درجة الحموضة وطبيعة البكتيريا وكذا حركية انحلال CaHAp في قناة ميكروفلويديك PDMS في قيم درجة الحموضة المختلفة (4 ؛ 7,00) بواسطة المجهر البصري للضوء الأبيض في وجود البكتيريا العقدية اللعابية "*Streptococcus Salivarius*" بالجلوكوز أو بدونه. أكدت النتائج نمو التجمعات البكتيرية في وسط الجلوكوز على سطح CaHAp ودرجة الحموضة 4.32 التي تمثل بشكل ملحوظ ظاهرة انحلال CaHAp.

**كلمات البحث:** المياه المعبأة في القارورات، الجودة، الفلور، هيدروكسيباتيت، حركية الانحلال، تأثير المانع، التدخل، ميكروفلويد والتجمعات البكتيرية.